



HAL
open science

**Caractérisation et interprétation de la variabilité
chimique et minéralogique des grès
réservoirs. Implications pour la modélisation numérique
de la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group
(Yorkshire, Royaume-Uni)**

Benoît Maréchal

► **To cite this version:**

Benoît Maréchal. Caractérisation et interprétation de la variabilité chimique et minéralogique des grès réservoirs. Implications pour la modélisation numérique de la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group (Yorkshire, Royaume-Uni). Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000. Français. NNT : . tel-00089197

HAL Id: tel-00089197

<https://theses.hal.science/tel-00089197>

Submitted on 11 Aug 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.

n° d'ordre 232 CD

THESE

présentée
pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE ET DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET**

Spécialité : Sciences de la Terre

par

Benoît MARECHAL

**Caractérisation et interprétation de la variabilité
chimique et minéralogique des grès réservoirs.
Implications pour la modélisation numérique
de la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group
(Yorkshire, Royaume-Uni).**

Soutenue publiquement le 3 juillet 2000 devant la commission d'examen :

E. BROSSE	Examineur
D. GARCIA	Examineur, codirecteur de thèse
B. GUY	Examineur, directeur de thèse
P. HIRST	Examineur
J.L. POTDEVIN	Rapporteur
P. TOULHOAT	Rapporteur, président du jury

Avant-propos

Ce sujet de thèse a été conçu par Etienne Brosse de l'Institut Français du Pétrole (IFP), Bernard Guy et Daniel Garcia du Département de Géochimie et des Procédés de l'Environnement de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (ENSM.SE). Je leur suis très reconnaissant de me l'avoir proposé. Je remercie également ces trois personnes qui ont encadré ce travail et qui m'ont aidé à traiter ce sujet, par leur pédagogie, le savoir qu'il m'ont transmis et leurs critiques. Le présent mémoire doit également beaucoup à leurs corrections. Je les en remercie.

Merci aux organismes qui ont assuré le soutien financier ou matériel de cette thèse, à savoir l'IFP et l'ENSM.SE.

Je souhaite remercier les autres membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de consacrer une partie de leur temps à l'examen de ce travail : Philip Hirst, de British Petroleum-AMOCO, Pierre Toulhoat, du Commissariat à l'Energie Atomique ainsi que Jean-Luc Potdevin du Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens également à remercier ce même laboratoire, et tout particulièrement MM. Jean-François Deconinck et Philippe Recourt, qui ont accepté de me former à l'analyse DRX des minéraux argileux.

Merci également à toutes celles et ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail tant par leur savoir, leur travail que par leur convivialité et leur bonne humeur.

Je ne me serai sûrement jamais lancé dans une telle entreprise sans la rencontre de Médard Thiry et les deux stages que j'ai effectués sous sa responsabilité. Toujours disponible, il a su me transmettre « le virus » de la géologie et de la recherche ainsi que le goût pour le terrain. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour ce qu'il a fait.

Enfin, une myriade de mercis très affectueux aux deux femmes de ma vie qui m'ont donné l'énergie nécessaire pour mener à terme ce travail et qui ont dû supporter les contraintes et les absences liées à la thèse.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I

Contrôles sur la composition chimique et minérale des sédiments silicoclastiques et application de la géochimie à l'étude des grès : revue bibliographique

Introduction.....	5
--------------------------	----------

I. Facteurs physiques et chimiques contrôlant la composition

des roches sédimentaires silicoclastiques.....	5
---	----------

A. Source du sédiment.....	6
-----------------------------------	----------

B. Altération chimique de la source.....	7
---	----------

C. Transport et dépôt des sédiments, tri sédimentaire.....	8
---	----------

1. Sédimentation des particules.....	8
--------------------------------------	---

2. Altération mécanique, abrasion.....	11
--	----

3. Contrôle par l'environnement de dépôt.....	11
---	----

D. Diagenèse.....	12
--------------------------	-----------

1. Diagenèse superficielle.....	13
---------------------------------	----

2. Diagenèse d'enfouissement.....	14
-----------------------------------	----

3. Mobilité des éléments et influence de la diagenèse sur la composition chimique de la roche.....	15
--	----

II. Application de la géochimie élémentaire à l'étude des grès et des roches silicoclastiques :

objectifs et exemples.....	17
-----------------------------------	-----------

A. Caractérisation de la composition chimique et minérale actuelle des roches.....	18
---	-----------

1. Etudes verticales à haute résolution des compositions chimiques, logs géochimiques.....	18
--	----

2. Analyse multivariée de la composition chimique des grès.....	19
---	----

<i>a. Fractionnements induits par les processus de transport et de dépôt.....</i>	<i>19</i>
---	-----------

<i>b. Diversité chimique résultant de la superposition de l'altération et du tri sédimentaire.....</i>	<i>20</i>
--	-----------

B. Caractérisation de la composition antérieure aux transformations diagénétiques et bilans de matière.....	23
--	-----------

1. Caractérisation de la relation profondeur/composition chimique et minérale des grès.....	23
---	----

2. Comparaison de zones préservées et de zones diagénétisées au sein d'un même grès.....	25
--	----

Conclusion.....	26
------------------------	-----------

CHAPITRE II

Contexte géologique et échantillonnage des grès étudiés

Introduction.....	29
I. Les grès du Ravenscar Group.....	29
A. Géologie du Ravenscar Group.....	29
1. Présentation générale.....	29
2. Environnements de dépôt.....	31
3. Lithostratigraphie.....	32
4. Cadre structural et enfouissement du Ravenscar Group.....	33
B. Echantillonnage des grès du Ravenscar Group.....	38
1. Procédure d'échantillonnage.....	38
2. Sondages et formations étudiés.....	39
3. Description des faciès sédimentaires échantillonnés.....	40
<i>a. Complexe estuarien.....</i>	<i>40</i>
<i>b. Plaine deltaïque.....</i>	<i>41</i>
<i>c. Lagon.....</i>	<i>42</i>
<i>d. Littoral et avant-côte (shoreface).....</i>	<i>42</i>
<i>e. Zone maritime.....</i>	<i>43</i>
II. Les Grès d'Annot.....	43
A. Géologie des Grès d'Annot.....	43
1. Présentation générale.....	43
2. Environnements de dépôt et cadre structural.....	45
3. Lithostratigraphie.....	47
B. Echantillonnage des Grès d'Annot.....	48
1. Sites de prélèvements.....	48
2. Procédure d'échantillonnage.....	49
3. Description des faciès échantillonnés.....	55
<i>a. Faciès de remplissage de chenal.....</i>	<i>55</i>
<i>b. Faciès de grès massif.....</i>	<i>55</i>
<i>c. Faciès de « banc de grès ».....</i>	<i>55</i>
<i>d. Faciès hétérolithique.....</i>	<i>55</i>
<i>e. Faciès de turbidites de haute densité s.s.....</i>	<i>56</i>
<i>f. Faciès de turbidites distales (basse densité s.s.).....</i>	<i>56</i>
<i>g. Faciès de coulées de débris (debris-flow).....</i>	<i>56</i>
<i>h. Faciès des Marnes Bleues et Brunnes.....</i>	<i>56</i>
Conclusion.....	58

CHAPITRE III

Variabilité chimique et minéralogique des grès du Ravenscar Group

Introduction.....	59
I. Description pétrographique.....	59
A. Aspect général.....	60
B. Pétrographie des grès.....	60
1. Le quartz.....	60
2. Les feldspaths.....	61
3. Les micas.....	62
4. Les lithoclastes.....	62
5. Les minéraux argileux.....	63
6. La sidérite.....	65
7. Les minéraux lourds.....	65
C. Pétrographie des niveaux argileux.....	69
1. La fraction grossière.....	69
2. Les minéraux argileux.....	69
3. La sidérite.....	70
D. Evolution diagénétique : influence des faciès et variation de composition minérale.....	70
II. Variabilité chimique des grès du Ravenscar Group.....	81
A. Amplitude des variations de concentration.....	81
B. Etude des sections : variations locales de composition chimique.....	82
1. Composante minéraux lourds, ML.....	82
2. Composantes quartz, QZ, et fraction alumineuse, AL.....	89
3. Ségrégations au sein de la composante alumineuse.....	90
4. Composante diagenèse précoce, DP.....	91
5. Récapitulatif.....	97
C. Discussion.....	97
1. Hiérarchie des variabilités.....	97
2. Interprétation des variations de composition chimique à l'échelle des bancs.....	98
a. Variations liées à la composante minéraux lourds, ML.....	98
b. Variations liées à la composante diagenèse précoce, DP.....	99
c. Variations liées à la fraction alumineuse, AL.....	100
d. Caractérisation chimique des composantes ML et AL. Informations sur la provenance.....	102
D. Evaluation quantitative de la minéralogie.....	105

E. Comparaison entre plugs et sections.....	108
1. Amplitude des variations.....	108
a. <i>Variations de concentration en aluminium.....</i>	<i>108</i>
b. <i>Variations de concentration en zirconium.....</i>	<i>109</i>
c. <i>Variations de concentration en fer.....</i>	<i>113</i>
2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des composantes ML et AL.....	113
a. <i>Signatures chimiques des composantes ML et AL.....</i>	<i>113</i>
b. <i>Contenu minéralogique de la composante AL.....</i>	<i>114</i>
F. Variations latérales.....	117
1. Relations entre les sites de Long Nab et Ravenscar.....	117
2. Variations latérales de composition sur le site de Ravenscar.....	118
a. <i>Grès de l'Ellerbeck Formation.....</i>	<i>118</i>
b. <i>Grès de la Scarborough Formation.....</i>	<i>118</i>
c. <i>Grès du Sycharham Member.....</i>	<i>119</i>
d. <i>Variations latérales de la concentration en fer</i> <i>et distribution spatiale du ciment sidéritique.....</i>	<i>120</i>
G. Implications pour l'étude de la diagenèse des aluminosilicates.....	127
Conclusion.....	132

CHAPITRE IV

Variabilité chimique et minéralogique des Grès d'Annot

Introduction.....	135
I. Description pétrographique.....	135
A. Aspect général.....	136
B. Pétrographie des grès.....	136
1. Fraction grossière.....	136
2. Argiles et micas.....	137
3. Minéraux lourds.....	137
4. Minéraux carbonatés.....	138
C. Pétrographie des niveaux argileux.....	138
D. Composition minérale des Marnes Bleues.....	139
E. Composition minérale des <i>debris-flows</i>.....	139

II. Variabilité chimique des Grès d'Annot.....	142
A. Variabilité à l'échelle des sections.....	142
1. Généralités.....	142
2. Composantes géochimiques identifiées.....	143
a. Composante carbonates.....	143
b. Composante minéraux lourds.....	144
c. Composantes fraction grossière (grès) et fraction argileuse.....	145
B. Changement d'échelle, variabilité latérale et régionale.....	151
1. Variabilité latérale.....	151
2. Variabilité régionale.....	151
C. Discussion et interprétations des distributions élémentaires.....	152
1. Types de variabilité et faciès.....	152
2. Informations sur la provenance.....	153
a. Signature chimique des minéraux lourds.....	153
b. Signature chimique particulière des turbidites de basse densité.....	153
3. Processus de sédimentation.....	154
a. Chenaux et barres gréseuses.....	154
b. Faciès de l'hétérolithique.....	154
c. Turbidites.....	155
4. Informations granulométriques et minéralogiques.....	155
Conclusion.....	165

CHAPITRE V

Cadre de la modélisation numérique : outils, contexte et données utilisées

Introduction.....	167
I. Les outils de la modélisation.....	167
A. Principes fondamentaux et phénomènes considérés.....	167
1. Définition du système géochimique.....	167
2. Principes de thermodynamique et notion d'équilibre.....	167
a. Equilibres en phase aqueuse, spéciation.....	168
b. Equilibres hétérogènes eau/minéraux et saturation.....	169
3. Formalisme cinétique.....	170
4. Phénomènes physiques : écoulement en milieu poreux et transport des solutés.....	172
a. Ecoulement.....	172
b. Transport d'éléments en solution.....	173

B. Le modèle DIAPHORE.....	174
1. Historique et spécificité du code DIAPHORE.....	174
2. Modélisation de la texture et des propriétés pétrophysiques de la roche.....	175
a. <i>Surface réactive des minéraux</i>	175
b. <i>Evolution de la porosité et de la perméabilité</i>	176
3. Déroulement des calculs.....	176
4. Système géochimique et degrés de liberté.....	177
II. Modélisation envisagée.....	180
A. Néof ormation de la kaolinite.....	180
1. Altération des micas.....	180
2. Altération des feldspaths.....	181
B. Diagenèse des feldspaths : dissolution/albitisation.....	182
1. Diagenèse des feldspaths plagioclases.....	183
2. Diagenèse des feldspaths potassiques.....	184
C. Cadre de la modélisation de la diagenèse des grès du Ravenscar Group.....	186
III. Les données et paramètres des simulations.....	189
A. Données thermodynamiques.....	189
B. Données cinétiques.....	190
C. Paramètres du réservoir simulé.....	191
1. Géométrie du réservoir.....	191
2. Paramètres des mailles.....	191
a. <i>Système géochimique</i>	191
b. <i>Composition de la roche</i>	192
c. <i>Paramètres de texture et propriétés pétrophysiques</i>	192
d. <i>Composition chimique des eaux</i>	193
e. <i>Température</i>	193
3. Conditions aux limites : eau injectée.....	194

CHAPITRE VI

Présentation et discussion des résultats des simulations numériques

Introduction.....	195
I. Simulations à température constante.....	195
A. Choix des eaux.....	195
B. Evolution en système clos.....	197
1. Stabilité des feldspaths plagioclases.....	197
2. Stabilité des micas et de l'illite.....	198
C. Evolution en système ouvert.....	201
1. Circulation d'eaux météoriques.....	201
a. Simulation de référence.....	201
b. Influence de la composition du feldspath plagioclase.....	205
c. Présence de phengite et d'illite dans le système géochimique.....	205
d. Autres eaux météoriques.....	205
e. Simulations à pression partielle de CO ₂ imposée.....	206
2. Circulation d'eaux marines.....	206
a. Simulation de référence.....	206
b. Influence de la composition du feldspath plagioclase.....	207
c. Présence de phengite et d'illite dans le système géochimique.....	207
d. Simulations à pression partielle de CO ₂ imposée.....	214
D. Discussion.....	214
1. Généralités.....	214
a. Evolution de la composition minérale du réservoir.....	214
b. Evolution des propriétés pétrophysiques du réservoir.....	215
2. Formation de kaolinite.....	215
3. Diagenèse des feldspaths.....	217
a. Bilan de l'albitisation du feldspath plagioclase.....	217
b. Albitisation du feldspath potassique.....	218
II. Simulations avec gradient de température.....	220
A. Choix des eaux et composition minérale du réservoir.....	220
B. Evolution en système ouvert.....	220
1. Circulation d'eau douce équilibrée.....	220
2. Circulation d'eau « marine » équilibrée.....	221
a. Simulation de référence.....	221
b. Présence du mica dans le système géochimique.....	221
c. Influence de l'intervalle de température.....	222
d. Infiltration d'une eau marine hors d'équilibre.....	222
e. Simulations à pression partielle de CO ₂ imposée.....	222

C. Discussion.....	222
1. Conditions favorables à l'albitisation du feldspath potassique.....	222
2. Bilan de la réaction d'albitisation.....	223
3. Albitisation du feldspath potassique et du plagioclase : comparaison.....	224
III. Evolution de la composition chimique de la roche.....	231
A. Variations de composition chimique relatives à l'altération des feldspaths	
(kaolinitisation et albitisation des plagioclases).....	231
B. Variations de composition relatives à l'albitisation des feldspaths potassiques.....	232
C. Scénario proposé pour la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group.....	233
D. Limitations du modèle proposé.....	241
1. Cas particulier des grès peu profonds.....	241
2. Relations entre la cimentation calcitique et la diagenèse des aluminosilicates.....	242
3. Relations entre l'oxydation de la sidérite et la diagenèse des aluminosilicates.....	243
Conclusion.....	244
Conclusions.....	245
Bibliographie.....	251
Liste des figures.....	263
Liste des planches.....	270
Liste des tableaux.....	271
Annexes	
Annexe A : Techniques et conditions d'analyses	
Annexe B : Tableau des compositions chimiques analysées sur les grès du Ravenscar Group	
Annexe C : Tableau des densités mesurées sur les grès du Ravenscar Group	
Annexe D : Tableau des compositions chimiques analysées sur les Grès d'Annot	

INTRODUCTION

Les grès présentent un intérêt particulier pour l'exploration pétrolière car ils possèdent généralement des gammes de porosité et de perméabilité qui permettent la migration, le piégeage (si le contexte géologique est favorable) et, finalement, la récupération des hydrocarbures. Cependant, les propriétés pétrophysiques des grès (porosité et perméabilité) varient en fonction de la nature des sédiments (faciès, minéralogie primaire) et de leur évolution après leur dépôt, lors de la diagenèse. La prise en compte de ces variations est essentielle pour la description des réservoirs et leur découpage en unités ayant un sens du point de vue de l'écoulement des fluides. La caractérisation sédimentologique, pétrophysique et diagénétique des roches réservoirs apparaît donc primordiale pour les compagnies pétrolières. C'est pourquoi cette problématique fait l'objet de nombreuses études depuis près de trente ans.

Ainsi, à l'Institut Français du Pétrole (IFP), un important travail de description sédimentologique et pétrophysique a été entrepris sur divers types de roches considérées comme des analogues de grès réservoirs exploités, accessibles à l'affleurement et/ou échantillonnées par sondages. Ces travaux conduisent à la caractérisation précise de la géométrie spatiale des corps gréseux et des barrières de perméabilité d'une part, de l'organisation interne des faciès au sein des grès d'autre part. Les données ainsi collectées permettent dans un premier temps d'interpréter et de corréliser les données de puits dont disposent les compagnies pétrolières, puis de mettre en place des modèles déterministes ou géostatistiques destinés à rendre compte des hétérogénéités existantes dans les réservoirs.

Depuis quelques années, en raison du contrôle des propriétés pétrophysiques des grès réservoirs par les transformations minérales qui affectent les grès lors de la diagenèse, l'effort de l'IFP a été renforcé, de façon à mettre au point un code numérique intégrant les phénomènes de circulation de fluide et de réaction chimique fluide/minéral. La modélisation permet alors de reconstituer l'histoire diagénétique d'une roche réservoir à partir des observations disponibles, et de mettre en évidence des hétérogénéités de composition et de perméabilité qui doivent être prises en compte pour établir une stratégie de développement à l'échelle du champ.

Néanmoins, si ces diverses approches ont permis de progresser respectivement dans la connaissance de la dynamique sédimentaire, de l'architecture des réservoirs et des interactions eau/roche, la distribution des compositions minérales des roches réservoirs n'a pas fait l'objet d'études spécifiques. Ce facteur, notamment à travers la distribution du feldspath détritique, joue cependant un rôle essentiel dans l'évolution diagénétique des réservoirs gréseux. Il doit donc être pris en compte dans l'évaluation de leurs propriétés pétrophysiques. Il apparaît alors nécessaire de caractériser la composition minérale moyenne des différents faciès qui composent un réservoir gréseux. Cependant, la variabilité spatiale de composition doit aussi être précisée, car il est établi que la composition minérale peut varier avec la granulométrie des sédiments et avec leur mode de dépôt.

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans un projet de collaboration entre l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et l'Institut Français du Pétrole qui vise à compléter les descriptions sédimentologiques de certains analogues de réservoirs par une étude pétrographique et chimique. Pour cela, nous avons eu recours à l'analyse chimique des constituants majeurs et en traces de grandes séries d'échantillons prélevés à diverses échelles dans les grès étudiés. L'utilisation de ces techniques permet de quantifier très précisément la composition de la roche totale. Comme les variations de composition chimique sont liées aux proportions des minéraux constitutifs, il est aisé d'en tirer parti pour évaluer ces dernières.

Nous nous proposons alors de tester le potentiel de l'outil d'investigation géochimique ainsi défini à travers les problématiques suivantes :

- la caractérisation et la discrimination des différents faciès à partir de leur composition chimique et minérale ;
- l'étude de la variabilité spatiale (verticale et latérale) de la composition des grès étudiés ;
- l'interprétation en terme de processus physiques et chimiques de ces variabilités ;
- l'étude de l'évolution diagénétique de l'un des exemples choisis, en utilisant des informations géochimiques pour contraindre la modélisation numérique des interactions eau/roche et proposer un « scénario » géologique qui permet de rendre compte de la séquence diagénétique identifiée.

La démarche suivie pour mener à bien ce travail est présentée dans ce mémoire, suivant six chapitres. Le premier chapitre permet de situer l'étude menée par rapport aux connaissances actuelles sur la variabilité de la composition chimique et minéralogique des roches sédimentaires clastiques ainsi que sur les facteurs physiques et chimiques qui engendrent les distributions observées, au travers d'une revue bibliographique.

Le deuxième chapitre est axé sur la présentation des deux formations gréseuses très contrastées qui ont servi de support à notre étude, à savoir les grès fluviodeltaïques du Ravenscar Group (Jurassique Moyen, côtes du Yorkshire, Royaume-Uni) et les Grès marins d'Annot (Eocène-Oligocène, Alpes du Sud, France). D'une part, nous préciserons le cadre géologique général de chacune d'entre elles, d'autre part nous décrirons les procédures d'échantillonnage particulières et les caractéristiques des différents faciès sélectionnés. La stratégie retenue pour les prélèvements permet l'étude des variabilités de composition des grès tant verticales à diverses échelles (centimétrique à métrique), aussi bien entre faciès sédimentaires qu'au sein d'un même niveau, que latérales.

Les troisième et quatrième chapitres sont dédiés respectivement à l'étude pétrographique et géochimique des grès du Ravenscar Group et des Grès d'Annot. Ces deux exemples nous permettront toutefois d'aboutir à des résultats très généraux et applicables à d'autres formations gréseuses. En effet, nous mettrons en évidence que la distribution des échantillons dans l'espace de composition chimique peut être interprétée comme un mélange en proportion variable de trois ou quatre pôles de composition bien définie, représentatifs de certaines classes de minéraux (minéraux lourds, fraction clastique alumineuse, quartz, ciment diagénétique) et qu'elle résulte de processus primaires tels que le transport et la sédimentation, ou secondaires, qu'il s'agisse de la diagenèse précoce ou de la diagenèse d'enfouissement. Dans le même temps, la comparaison de ces deux exemples très différents mettra en lumière certaines particularités propres à chacune des formations. Nous verrons notamment que les Grès d'Annot sont remarquablement homogènes, du fait de leur mode de dépôt. A l'opposé, les grès du Ravenscar Group ont des compositions très variables à diverses échelles. Nous montrerons que ces variations sont, en partie, imputables à l'évolution diagénétique de la fraction alumineuse, kaolinisation et albitisation, qui fera l'objet d'une étude plus approfondie dans les deux derniers chapitres.

Le cinquième chapitre pose les principes et les hypothèses de la modélisation numérique de la diagenèse des grès du Ravenscar Group. Nous rappellerons les fondements thermodynamiques, cinétiques, ainsi que les phénomènes physiques (écoulement et transfert de matière) qui sont modélisés dans le code de calcul utilisé, DIAPHORE, qui fera également l'objet d'une brève présentation. Nous pourrions alors préciser les contextes géologiques et les conditions retenues pour la modélisation envisagée, à partir d'une revue bibliographique relative aux transformations diagénétiques qui nous intéressent et des données dont nous disposons sur les grès étudiés.

Enfin, dans le sixième chapitre, les simulations présentées permettront d'abord de discuter des conditions possibles pour les deux transformations diagénétiques étudiées (néoformation de kaolinite et albitisation), dans un cadre général, valable quelle que soit la formation gréseuse considérée. Elles permettront également de confronter les résultats aux distributions chimiques et minéralogiques observées dans les grès du Ravenscar Group, ce qui nous amènera à préciser la séquence diagénétique qui a affecté les grès ainsi que les conditions qui ont pu la favoriser.

CHAPITRE I

Contrôles sur la composition chimique et minérale des sédiments silicoclastiques et application de la géochimie à l'étude des grès : revue bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous passerons en revue les principaux facteurs physiques et chimiques qui influencent la composition des roches sédimentaires silicoclastiques. Ces facteurs peuvent être considérés comme primaires ou secondaires, selon qu'ils modifient la composition avant, pendant ou après le dépôt des sédiments. Les divers processus décrits engendrent alors des variabilités plus ou moins importantes dans les grès à des échelles différentes. Le signal géochimique de ces roches peut alors être utilisé à diverses fins que nous préciserons. La présentation des travaux relatifs à l'étude géochimique des grès nous permettra de mettre en lumière les limitations actuelles et d'introduire l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse.

I. Facteurs physiques et chimiques contrôlant la composition des roches sédimentaires silicoclastiques

Une roche sédimentaire silicoclastique est formée à partir de roches plus anciennes qui alimentent le bassin et constituent ses sources. Les roches sources, mises à la surface, sont soumises à l'altération. L'érosion favorise leur démantèlement et permet le transport aquatique, éolien ou glaciaire des particules arrachées, jusqu'à leur dépôt, où elle formeront un sédiment. Après le dépôt et au cours de leur enfouissement, ces sédiments peuvent subir des transformations physiques et chimiques (diagenèse) et former finalement la roche telle qu'elle se présente aujourd'hui. Toutes ces étapes, antérieures, contemporaines (primaires) ou postérieures (secondaires) au dépôt sont susceptibles d'influencer la composition de la roche sédimentaire.

Les deux facteurs les plus en amont dans ce schéma, à savoir la provenance du sédiment et l'altération à la source, ont peu de chance de fournir un signal géochimique décelable pour les séries sédimentaires anciennes et ayant subi des transformations diagénétiques importantes comme celles que nous avons étudiées. En effet, ce sont les processus les plus récents qui laisseront l'empreinte la plus importante sur le grès. Ainsi, d'une part, l'information « primaire » ne pourra être enregistrée que lorsque le sédiment sera recouvert, i.e. lors de la toute dernière phase de sédimentation, d'autre part, la mobilité de certains éléments lors de la diagenèse peut altérer considérablement la composition chimique primaire. C'est pourquoi nous nous attarderons plus longuement sur les processus de transport et de sédimentation et sur les transformations diagénétiques.

A. Source du sédiment

Depuis les années 1970 (Schwab, 1975), les relations entre la composition minérale détritique des roches clastiques et leur source ont été abondamment étudiées. Ainsi, grâce aux travaux de Dickinson & Suczek (1979), Yerino & Maynard (1984) et Dickinson (1985), l'utilisation de diagrammes ternaires de représentation des proportions relatives des différentes composantes détritiques des roches sédimentaires clastiques (QFL, Q pour quartz, F pour feldspaths et L pour fragments lithiques) permet la caractérisation du contexte tectonique de la région de provenance des sédiments et la discrimination de sources continentales (cratons, socles soulevés, marges continentales passives), magmatiques (arcs insulaires, marges actives), ou résultant du recyclage de ceintures d'orogénèse (Dickinson, 1985). Par exemple, les cratons produisent des roches très riches en quartz, issues du socle cristallin, granitique ou métamorphique, ou du recyclage de sédiments plus anciens.

Les minéraux lourds formés peuvent être également discriminants pour caractériser la source des sédiments (Morton, 1985 ; 1992). Des minéraux tels que le grenat, l'épidote ou la staurolite sont caractéristiques de roches métamorphiques, alors que d'autres, tels que l'apatite ou la tourmaline indiquent une source ignée.

Cependant ces caractérisations par la minéralogie sont insuffisantes dans certains contextes et d'autres auteurs proposent de mieux contraindre la source en utilisant non seulement la composition minérale détritique, mais aussi la composition chimique élémentaire (teneurs et rapports interéléments) des roches (Bathia, 1985 ; Floyd & Leveridge, 1987). En effet, les roches présentes dans ces environnements ont des compositions différentes, du fait de conditions de formation variables. Les roches sources d'origine volcanique sont ainsi riches en minéraux porteurs de Fe et Mg (olivines, pyroxènes), les feldspaths formés sont essentiellement les plagioclases et le quartz est absent ou peu abondant. La signature chimique de ces roches est alors caractérisée par des teneurs en Fe, Mg, Co, Cr, Sc, Ni élevées (Floyd & Leveridge, 1987 ; Van de Kamp & Leake, 1994). Inversement, les roches cristallines (métamorphiques ou granitiques) contiennent des micas, des feldspaths essentiellement alcalins et du quartz. Leur composition chimique est alors caractérisée par une teneur en SiO_2 et un rapport $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ élevé. Les roches plutoniques sont aussi enrichies en éléments traces tels que Th et La (Cullers, 1994).

B. Altération chimique de la source

Les roches présentes à la surface du globe sont soumises à l'action de l'eau qui peut entraîner la dissolution de certains minéraux particulièrement instables dans les conditions de surface. Ce processus, appelé altération (*weathering*), est d'une grande ampleur puisque les produits d'altération (espèces dissoutes et particules) représentent près de 90% de la matière apportée aux océans (Martin & Meybeck, 1979 ; Meybeck, 1984). L'altération dépend essentiellement du climat et du relief. La dissolution des minéraux est plus intense dans les régions chaudes et humides (voir, par exemple, la formation de latérites et de bauxites) que dans les régions semi-arides ou polaires.

Cependant, l'altération des roches affleurantes n'entraîne pas une dissolution de tous les minéraux au même rythme. Selon la séquence d'altération des minéraux silicatés proposée par Goldich (1938), les minéraux mafiques (i.e. porteurs de Fe et Mg : olivines, pyroxènes, amphiboles) et les feldspaths plagioclases calciques sont les plus sensibles à l'altération. Par ailleurs, Nesbitt et al. (1980) ont montré, en comparant la composition minérale et chimique d'une granodiorite et des profils d'altération dérivés de cette roche, que les feldspaths plagioclases sont très vite dissous comparés au feldspath potassique lors du processus d'altération. De plus, la composante calcique des plagioclases est beaucoup plus réactive que la composante sodique dans les conditions de surface (Nesbitt et al., 1980 ; 1996). Cette séquence d'altération semble d'ailleurs générale (Grant, 1963 ; Sawyer, 1986 ; Van de Kamp & Leake, 1994). De ce fait, les grès ont un rapport quartz/feldspaths d'autant plus élevé que l'altération est intense.

Le cortège de minéraux accessoires est également sensible à l'altération de surface. Morton & Hallsworth (1999) présentent une revue bibliographique des ordres de stabilité chimique relative des minéraux lourds, proposés par divers auteurs, à la suite d'observations faites sur le terrain ou d'expériences de laboratoire. Ils montrent que cet ordre est très dépendant des conditions chimiques des eaux et des sols et donc du climat. De manière générale, l'apatite est instable dans les conditions acides et les minéraux aluminosilicatés sont particulièrement altérables. Finalement, les minéraux les plus résistants, quelle que soient les conditions de surface, sont le zircon et les oxydes de titane. Il n'en demeure pas moins que l'altération de surface peut modifier les proportions relatives des minéraux lourds mais qu'elle ne permet pas de réduire la diversité du cortège des minéraux accessoires par rapport à la source (Morton & Hallsworth, 1999).

L'altération des roches et la dissolution des minéraux n'entraînent pas nécessairement une modification complète de la composition chimique de la roche. En fait, certains éléments sont redistribués, sous la forme d'autres minéraux (appelés produits d'altération), et d'autres sont évacués par les eaux de surface. L'étude de Nesbitt et al. (1980) montre ainsi que des éléments tels que Ca, Na et Sr sont évacués du système, alors que d'autres, tels que Mg, Rb, Cs et Ba demeurent présents dans les profils d'altération.

C. Transport et dépôt des sédiments, tri sédimentaire

1. Sédimentation des particules

Le transport et le dépôt des sédiments sont gouvernés par les lois physiques relevant de la mécanique des fluides et de l'hydraulique. Dans les conditions naturelles, ces processus font appel aux lois de la gravité et à l'action de l'eau, du vent ou de la glace. Dans notre cas, nous nous intéresserons plus particulièrement aux processus aquatiques et gravitaires. Mais, il faut noter que le transport et la sédimentation des particules sous l'action de l'eau ou du vent sont assez voisins. Pour analyser les processus de transport et de dépôt, il faut revenir à la loi de Stokes. Suivant cette loi, la vitesse de sédimentation, v , d'une particule sphérique, dans un milieu non agité, s'exprime ainsi :

$$v = \frac{\Delta\rho \cdot g}{18\mu} \cdot d^2,$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre la particule et le fluide, g l'accélération liée à la gravité, μ la viscosité du fluide et d le diamètre de la particule. Suivant cette loi, pour deux particules de même densité, la plus grosse sédimentera plus rapidement. Inversement, pour deux particules de même diamètre, la plus dense sera déposée en premier. La densité des minéraux est, justement, assez variable : les minéraux dits lourds ont une densité élevée (par définition supérieure à 3), alors que celle du quartz est de l'ordre de 2,65 et celle des feldspaths entre 2,55 et 2,76. De ce fait, la notion d'équivalence hydraulique a été introduite afin de rendre compte de particules de forme et de densité diverses qui ont la même vitesse de sédimentation (figure I.1). Cependant, cette loi s'applique correctement pour des particules sphériques. Dans la réalité, les grains tels que quartz et feldspaths peuvent être modélisés comme des sphères, mais d'autres, tels que les micas ou les argiles, sont en feuillets et allongés.

Le mode de transport est également un facteur important pour le dépôt des particules. Trois principaux modes de transport des particules peuvent être pris en considération. Les sédiments peuvent être déplacés en roulant sur le fond, par saltation (sauts successifs) ou en suspension dans le fluide (figure I.2). Les deux premiers modes de transport impliquent un contact régulier entre la particule et le sédiment fraîchement déposé. Ils sont typiques, par exemple, de la base d'un chenal de rivière, où les particules denses ou grossières roulent sur le fond. A l'inverse, dans cette même situation, tant que l'énergie de transport est suffisamment importante, les particules fines restent en suspension dans l'eau. On peut alors fractionner le stock initial de sédiments en une fraction riche en quartz et feldspaths (grains relativement grossiers) et une fraction enrichie en argiles et autres particules fines. Pour une énergie de transport donnée, i.e. une vitesse d'écoulement du fluide donnée, on pourra, par exemple, déposer la fraction plus grossière et transporter la fraction fine plus en aval.

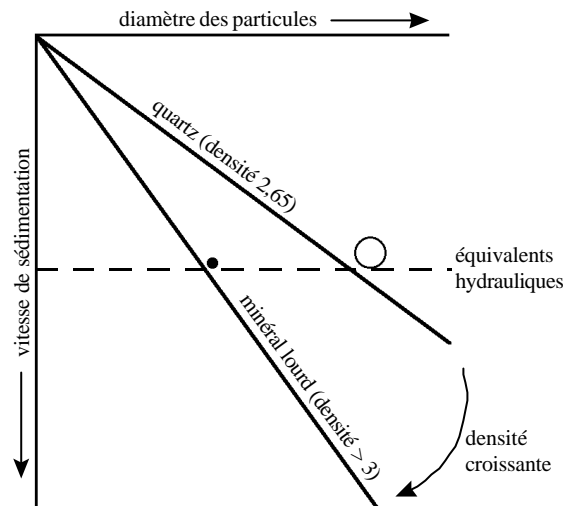


Figure I.1 : Schéma illustrant la notion d'équivalence hydraulique. Deux particules de taille et de densité différentes peuvent avoir la même vitesse de sédimentation. Ayant le même comportement lors du dépôt d'une suspension, on dit qu'elles sont hydrauliquement équivalentes.

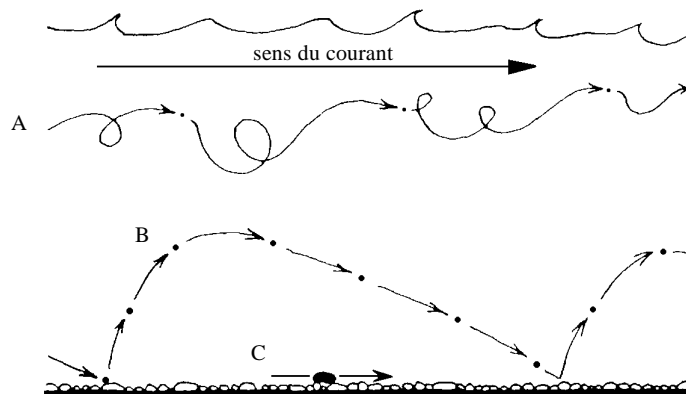


Figure I.2 : Représentation des principaux types de transport des particules sédimentaires. A : en suspension. B : par saltation. C : par roulement sur le fond (traction).

Le tri sédimentaire ne repose pas uniquement sur des variations de taille, mais résulte également de la combinaison complexe des variations de taille et de densité des grains et du transport des particules par traction. C'est le cas des niveaux riches en minéraux lourds, appelés *placers*, qui peuvent parfois devenir économiquement intéressants. Ce phénomène a fait l'objet de diverses études (Slingerland, 1977 ; 1984 ; Komar & Wang, 1984 ; Reid & Frostick, 1985) qui ont abouti à l'introduction de la notion d'entraînement différentiel et de transport sélectif des particules (*entrainment sorting*, en anglais). Ce principe semble être le plus à même d'expliquer la concentration de minéraux aux propriétés physiques particulières dans certains lits, à l'échelle millimétrique (Komar & Wang, 1984 ; Reid & Frostick, 1985). Suivant ce principe, illustré sur la figure I.3, les particules sont dans un premier temps (t_1) déposées à partir d'une suspension. Il en résulte un dépôt

conforme au principe d'équivalence hydraulique : le sédiment est formé de particules fines et denses et de particules plus grossières plus légères. Des courants de fond peuvent déplacer par traction les particules présentes à la surface (date t_2). Cependant, si l'énergie de ces courants n'est pas suffisamment élevée, les minéraux lourds, généralement plus petits, ne sont pas mobilisés. A terme (date t_3), il peut alors se former un niveau enrichi en minéraux lourds, qui sera recouvert par une épaisseur de sédiments non triés, déposés à la suite d'une nouvelle suspension. De ce fait, la formation de placers nécessite un transport différentiel des particules par traction et un remaniement important du sédiment. Ceci peut expliquer la présence de tels niveaux enrichis dans les sables littoraux et les grès de remplissage de chenal en environnement continental (Reid & Frostick, 1985 ; Dill, 1998).

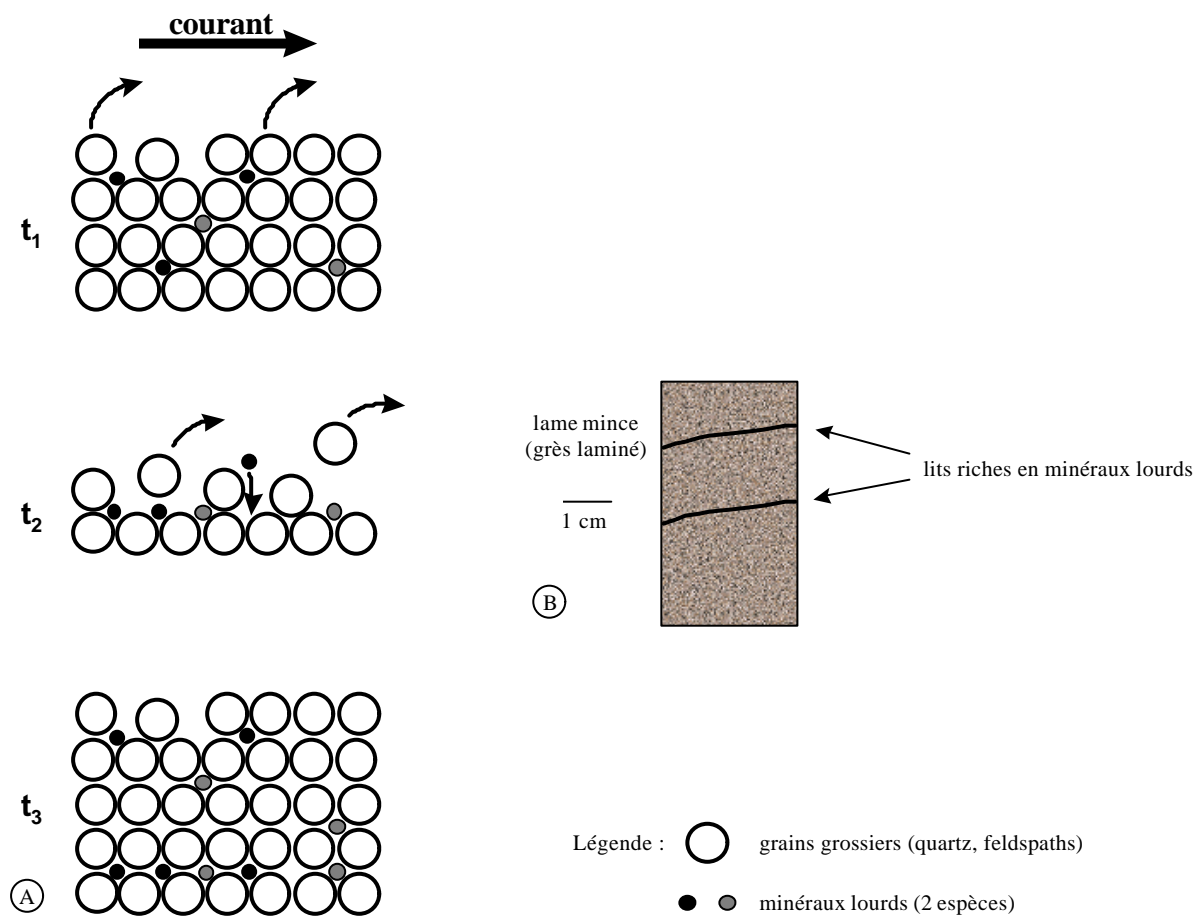


Figure I.3 : Formation de placers dans les sables.

- A. Illustration du mécanisme de ségrégation entre les minéraux lourds, de petite taille et la fraction grossière (quartz, feldspaths) par entrainement sorting (voir les explications dans le texte).
- B. Résultat du fractionnement sur un grès.

Ces processus de fractionnement en fonction de la taille des grains et/ou de la densité, affectant des particules de composition chimique différente, peuvent ainsi conduire à un fractionnement chimique notable dans les sédiments résultants. De manière générale, les grès seront enrichis en silice, du fait de l'abondance de quartz, et les niveaux argileux auront des teneurs élevées en aluminium et autres éléments portés par les minéraux argileux (Wyborn & Chappell, 1983 ; Sawyer, 1986 ; Cullers, 1994). La dilution des sédiments par le quartz apparaît donc comme un facteur majeur de différenciation chimique.

2. Altération mécanique, abrasion

Les particules transportées tant en suspension que par traction subissent de nombreux chocs provoqués par les collisions entre elles ou avec les sédiments déposés. La notion de « stabilité mécanique » a été introduite pour décrire l'aptitude d'un minéral à résister aux chocs répétés. Cette stabilité dépend de la présence de plans de clivage et de la dureté du minéral. Ainsi, le quartz, qui est un minéral relativement dur et sans clivage, est mécaniquement très stable et résiste bien à un transport agité. A l'inverse, les feldspaths, qui présentent un clivage très marqué, ou bien les fragments de roche, de par leur hétérogénéité, peuvent se désagréger en particules plus fines lors du transport. Odom et al. (1976) ont ainsi montré que les feldspaths sont concentrés dans les niveaux gréseux fins et silteux, à la suite de leur abrasion intense. Cette abrasion mécanique peut devenir un facteur majeur dans le contrôle de la composition minérale des roches silicoclastiques. En effet, selon Ethridge (1977), pour des roches initialement riches en fragments lithiques, le transport des sédiments par des cours d'eau de moyenne ou de haute énergie entraîne une destruction rapide des lithoclastes, sur quelques kilomètres.

3. Contrôle par l'environnement de dépôt

Il résulte des deux paragraphes précédents que les environnements de dépôt peuvent exercer un contrôle majeur sur la composition et la texture des roches clastiques. En reprenant l'exemple traité par Ethridge (1977), les faciès fluviaux (remplissage de chenaux) et proximaux (plus proches de la source) sont relativement plus riches en fragments lithiques, quartz polycristallin et feldspaths, du fait d'une abrasion moins poussée. Les faciès de plaine d'inondation, correspondant à des dépôts issus de suspensions et de faible énergie, sont mal triés, riches en matériel argileux et en micas dérivés de la désagrégation des fragments lithiques. Enfin, les faciès d'embouchure, sous l'action des courants tidiaux, sont riches en quartz monocristallin et bien classés, du fait d'un vannage et d'un remaniement important et régulier des sédiments. Les travaux réalisés par Kairo et al. (1993) figurent probablement parmi les plus achevés et les plus intéressants sur cet aspect. Ces auteurs ont étudié la composition minérale, en terme de proportions relatives en quartz, feldspaths et fragments lithiques (diagrammes ternaires QFL) de deux formations fluviodeltaïques possédant une grande variété de faciès. Les

variations de composition sont imputées aux conditions hydrodynamiques lors du transport et du dépôt des sédiments. Il apparaît ainsi que la principale influence sur la modification du stock détritique résulte de l'importance du tri sédimentaire entre particules de taille différente. Ainsi, les grès côtiers (grès de plage) sont enrichis en quartz : le vannage très régulier a entraîné la désagrégation des feldspaths en grains plus petits qui ont été déplacés et déposés plus en aval, dans les grès d'avant côte et les grès marins, plus fins. Cette interprétation rejoint la conclusion d'Odom et al. (1976) et s'accorde également avec les observations faites sur les grès du Brent par Bjorlykke et al. (1992). Il est d'ailleurs remarquable de constater que l'enrichissement en feldspaths des faciès distaux est contrebalancé par un appauvrissement dans les dépôts fluviaux et côtiers, ce qui montre bien la ségrégation engendrée par les variations des conditions de transport et de dépôt. Le second type de fractionnement, liée au tri par taille des particules, concerne les fragments de roche. Ceux-ci, plus gros, sont plus abondants dans les niveaux fluviaux que dans les grès plus distaux et marins, confirmant les observations d'Ethridge (1977). Cet appauvrissement dans les faciès distaux est accentué par le fait que l'abrasion mécanique entraîne la destruction des fragments lithiques en particules monominérales conduisant à des teneurs relatives en quartz et feldspaths encore plus importantes. Enfin, Kairo et al. (1993) montrent également que le degré de maturité des grès, notamment pour les grès de plage, est conditionné par la durée et l'intensité des processus de remaniement par les courants.

D. Diagenèse

La diagenèse est l'ensemble des processus qui affectent un dépôt sédimentaire, jusqu'à certaines conditions de température et de pression, telles que la phase interstitielle est une solution aqueuse et pour lesquelles les transferts en solution dominent. Au-delà, on entre dans le domaine du métamorphisme (approximativement 200°C, 1 kbar). Ces processus sont physiques (compaction, expulsion de l'eau interstitielle) et chimiques (réactions de précipitation et de dissolution). Ce sont ces derniers qui nous intéressent ici. On peut distinguer principalement deux contextes : le domaine superficiel où les sédiments et les roches sont soumises à l'action des eaux de surface et l'enfouissement où la température de la roche et la composition de l'eau de pore sont amenées à varier.

1. Diagenèse superficielle

Dans les conditions de surface, les transformations diagénétiques peuvent affecter les sédiments suivant deux principales voies : l'altération par circulation d'eau météorique et la dégradation de la matière organique.

La circulation d'eau météorique affecte aussi bien des sédiments fraîchement déposés restant suffisamment longtemps au voisinage de la surface (i. e. si le taux de sédimentation est faible) que des roches sédimentaires anciennement enfouies qui, au cours de leur histoire, ont été exposées à la surface à la faveur de mouvements tectoniques de surrection, comme dans le cas des grès du Brent exploités en Mer du Nord. Les sédiments sont alors soumis à un lessivage plus ou moins intense et les conséquences sont similaires à celles relatives au phénomène d'altération décrit plus haut. Il n'est donc pas nécessaire de s'attarder sur ce phénomène, les remarques précédentes étant toujours valables ici.

La dégradation de la matière organique est un phénomène qui peut également affecter et modifier la composition minérale et chimique d'un sédiment. En effet, la matière organique est décomposée (minéralisée) par oxydation en consommant les oxydants disponibles et thermodynamiquement stables. Cette transformation se traduit ainsi par une séquence verticale de minéralisation qui consomme des composés tels que O_2 , NO_3^- , Mn et Fe (sous forme oxydée) et SO_4^{2-} , ainsi qu'un certain nombre d'éléments traces sensibles aux réactions rédox. Berner (1981) a proposé une succession d'environnements géochimiques (qui sont, en partie, fonction de la profondeur) pour rendre compte de cette séquence : la matière organique fraîchement déposée avec le sédiment est d'abord décomposée via des processus bactériens aérobies, i.e. qui consomment de l'oxygène pour oxyder la matière organique ; au-delà de quelques centimètres sous l'interface eau/sédiment, les conditions deviennent suboxiques puis anoxiques, par manque d'oxygène ; en présence de sulfates, l'oxydation de la matière organique se poursuit grâce à la sulfato-réduction par des bactéries anaérobies, entraînant la formation de H_2S et de CO_2 ; lorsque le sulfate n'est plus disponible, la décomposition de la matière organique se poursuit et entraîne la production de méthane et du CO_2 (méthanogenèse). D'autres oxydants tels que les nitrates, le fer (III) ou le manganèse (IV) peuvent également intervenir dans le processus d'oxydation de la matière organique. Lorsque les conditions sont faiblement réductrices (conditions « post-oxiques » ou suboxiques), l'oxydation de la matière organique est réalisée par la réduction de ces composés plutôt que par la sulfato-réduction. Ainsi peut-on trouver des contrastes importants de composition des eaux de pore et des sédiments en milieu marin au voisinage des limites de ces différentes zones (Sundby et al., 1981 ; Shaw et al., 1990 ; Calvert & Pedersen, 1993 ; Lapp & Balzer, 1993 ; Thomson et al., 1998). Ces variations concernent les éléments mobilisés et déplacés lors de ces transformations, à savoir les éléments de valence variable tels que Fe, Mn (insolubles en milieu oxique et soluble en milieu anoxique), Cr, Mo, Re, U, V (très solubles dans des conditions oxydantes) qui sont donc directement impliqués dans les réactions rédox et les éléments qui sont chalcophiles (i.e. portés

par des sulfures) tels que Cd, Cu, Ni et Zn (Calvert & Pedersen, 1993 ; Thomson et al., 1998). Dans les environnements continentaux, les eaux météoriques sont faiblement chargées en sulfates. L'oxydation de la matière organique par sulfato-réduction est par conséquent limitée et l'utilisation d'oxydants tels que Mn(IV) et Fe(III) peut devenir prépondérante, d'autant plus que les sédiments peuvent contenir des hydroxydes et oxydes porteurs de ces éléments. Il y a alors production de Fe^{2+} et Mn^{2+} , solubles dans l'eau et donc transportables. Si les conditions chimiques le permettent, certains minéraux caractéristiques de la diagenèse précoce tels que calcite, dolomite, pyrite et sidérite, pourront être formés (Berner, 1964 ; Garrels & Christ, 1965 ; Curtis & Coleman, 1986 ; Andrews et al., 1991). Le sédiment peut donc voir sa composition en ces éléments modifiée, caractérisée par un appauvrissement, notamment si le fer et le manganèse réduits ont été évacués dans l'eau, ou par un enrichissement du fait de la précipitation des minéraux cités précédemment.

2. Diagenèse d'enfouissement

Lors de l'enfouissement du sédiment, avec l'augmentation de température, certaines réactions chimiques faisant intervenir les minéraux sont favorisées. Les feldspaths, les minéraux argileux ainsi que les minéraux lourds sont particulièrement sensibles à ces variations de conditions.

L'étude de plusieurs formations gréseuses à travers le monde montre que l'augmentation de température favorise la dissolution et/ou la transformation des feldspaths en d'autres minéraux tels que l'albite (Land & Milliken, 1981 ; Boles, 1982 ; Trevena & Clark, 1986 ; Land et al., 1987 ; Morad et al. 1990). D'une part, l'intensité de la dissolution des feldspaths augmente avec la température (Trevena & Clark, 1986) et d'autre part l'albitisation des feldspaths plagioclases ou potassiques n'est observée qu'au-delà d'une certaine température (Boles, 1982 ; Morad et al., 1990).

La formation massive de l'illite est également une transformation qui dépend vraisemblablement de la température. A la différence de la réaction d'albitisation, l'illitisation concerne aussi bien les grès que les niveaux argileux. La formation d'illite a été abondamment étudiée dans les formations gréseuses d'âge Jurassique, exploitées comme réservoirs d'hydrocarbures en Mer du Nord. La proportion d'illite au sein de la fraction argileuse augmente considérablement vers 4 km de profondeur (Ehrenberg & Nadeau, 1989 ; Bjorlykke et al., 1992 ; Giles et al. 1992) ce qui laisse supposer que la formation de l'illite nécessite des températures élevées de l'ordre de 120 à 140°C (Bjorlykke, 1998). Les études pétrographiques laissent suggérer que la formation de l'illite se fait au détriment de la kaolinite et du feldspath potassique (Ehrenberg & Nadeau, 1989 ; Bjorlykke, 1998). Dans les niveaux argileux, la formation de l'illite semble se faire dans des conditions légèrement différentes. Hower et al. (1976) ont montré que l'illite se forme au détriment de la smectite, des interstratifiés illite/smectite (I/S) et du feldspath potassique, au-delà de 2 km d'enfouissement. Avec la profondeur, la proportion relative d'illite dans la fraction fine augmente et les interstratifiés I/S sont plus riches en feuillets illitiques (Hower, 1976 ; Land et al. 1997 ; Lynch et al., 1997).

Le cortège de minéraux lourds est également très sensible à l'augmentation de température. Les travaux de Milliken (1988) sur les grès Plio-Pléistocène du Golfe du Mexique, de Morton (1984, 1985) et Morton & Hallsworth (1999) sur les grès et shales de Mer du Nord et de Cavazza & Gandolfi (1992) sur un niveau repère au sein d'une formation turbiditique en Italie font état de la disparition progressive de certains minéraux lourds et de la réduction de la variété de minéraux avec la profondeur, à la suite de la circulation de fluides. Ces auteurs (Milliken, 1988 ; Morton & Hallsworth, 1999) proposent des séquences de dissolution semblables, avec, cependant, des différences de température : disparition des pyroxènes dans un premier temps ; puis dissolution totale de l'amphibole, de l'épidote, du disthène et du sphène ; à de plus grandes profondeurs, la staurotide est dissoute et l'altération du grenat croît. Finalement, seuls le zircon, le rutile, la tourmaline, les spinelles chromifères et la monazite demeurent stables à grande profondeur. Ces résultats impliquent que les études de provenance fondées sur l'analyse du cortège des minéraux accessoires sont limitées pour les grès ayant été notablement enfouis. Elles demeurent toutefois possibles dans les niveaux argileux associés, du fait de la préservation des minéraux lourds et donc de leur diversité, mise en évidence par Morton (1984) et Blatt (1985).

Enfin, il est important de souligner que le quartz et la calcite, qui sont les phases secondaires les plus couramment rencontrées et les plus abondantes dans les formations ayant subi des transformations diagénétiques, peuvent précipiter à divers stades d'enfouissement et engendrer, par dilution, une modification importante de la composition minérale et chimique.

3. Mobilité des éléments et influence de la diagenèse sur la composition chimique de la roche

Les transformations décrites précédemment entraînent des variations de la composition minérale de la roche. Cependant, à l'exception des cimentations carbonatées ou siliceuses, ces variations engendrent-elles pour autant des modifications notables de la composition chimique ?

Un élément de réponse peut être fourni par certaines propriétés des éléments chimiques. En effet, le caractère soluble d'un élément, dépend pour partie de ses propriétés ioniques et/ou de son degré d'oxydation, tel que cela apparaît sur la figure I.4. Il apparaît ainsi que les éléments caractérisés par un rayon ionique élevé (respectivement faible) et une charge ionique ou un degré d'oxydation faible (respectivement élevé), sont réputés solubles. Les éléments dont les propriétés sont intermédiaires sont en revanche insolubles.

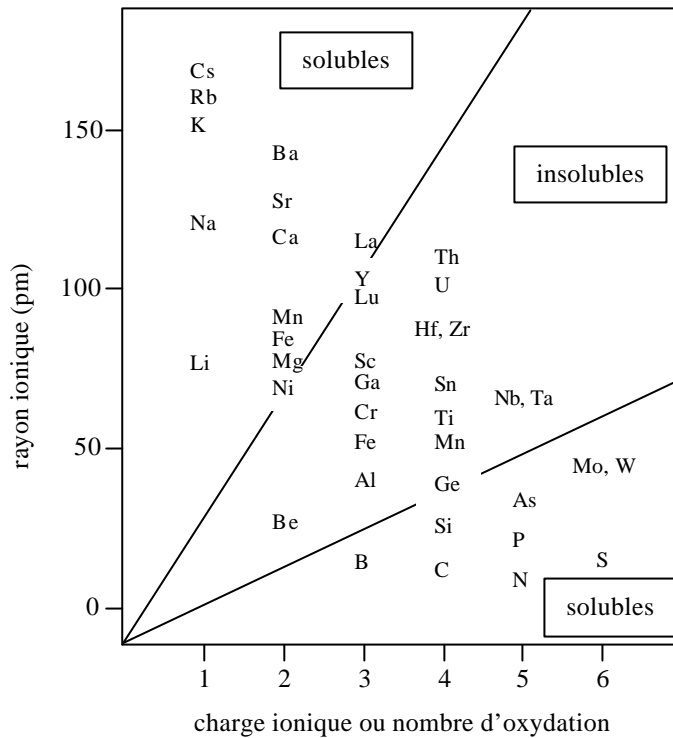


Figure I.4 : Comportement des éléments en milieu aqueux suivant leurs propriétés ioniques et rédox. Les éléments non solubles sont caractérisés par des rayons et des charges ioniques intermédiaires.

On peut remarquer ainsi que les éléments portés essentiellement par les minéraux lourds (Cr, Zr, Hf, Th, U, les terres rares, et dans une moindre mesure Ti) sont insolubles. On peut donc penser que l'altération de ces minéraux ne modifie pas la distribution des éléments constitutifs. Cependant, les observations rapportées par Hole et al. (1992) et Bouch et al. (1995) laissent supposer que certains de ces éléments considérés comme insolubles ont pu être mobilisés par des fluides et accumulés dans des grès poreux, dans des conditions particulières et peu courantes : transport dans une solution alcaline sous la forme de complexes associés à des ligands de type organiques ou halogènes. D'après la figure I.4, un élément tel que l'aluminium apparaît également immobile. Toutefois, le comportement de cet élément lors des transformations diagénétiques est encore vivement débattu (voir par exemple la discussion d'Oxtoby et al., 1997). La conservation de l'aluminium a été discutée par certains auteurs à partir d'arguments pétrographiques. Dans de nombreux cas, il apparaît que l'aluminium libéré essentiellement par la dissolution des feldspaths se retrouve dans les argiles précipités dans les pores proches, illustrant une mobilité limitée à quelques millimètres (Boles, 1984 ; Boles & Ramseyer, 1987 ; Stoessel, 1987 ; Giles & DeBoer, 1990 ; MacAulay et al., 1993). Dans d'autres situations, l'absence d'argiles et d'autres aluminosilicates secondaires associés à la dissolution des feldspaths suggère un départ de l'aluminium (Milliken et al., 1989 ; Mac Laughlin et al., 1994 ; Wilkinson & Hazeldine, 1996). Ce thème a été également abordé en ayant recours à la géochimie et des divergences demeurent. Pour Bloch & Hutcheon (1992) et Wintsch & Kvale (1994) les fortes corrélations entre le titane, élément considéré comme particulièrement immobile, et l'aluminium montrent clairement le

caractère inerte d'Al. Pour Lynch et al. (1997), les transformations diagénétiques observées dans les shales de la Frio Formation (Gulf Coast, Texas) nécessitent l'apport d'alumine.

Ce débat n'est pas restreint aux éléments réputés insolubles. En effet, bien qu'impliquant des éléments solubles, les transformations diagénétiques n'entraînent pas nécessairement une modification de la composition en ces éléments par leur évacuation ou leur introduction dans le système et se contentent de les redistribuer au sein de la roche. Ces éléments ont alors un comportement inerte. C'est le point de vue que défend Bjorlykke (1998) pour la réaction d'illitisation dans les grès et des éléments tels que K, Si et Al. Hower et al. (1976) partagent cette opinion pour la formation de l'illite dans les shales. Cependant, les bilans proposés par Hower et al. (1976) ont été discutés, à la suite des études successives réalisées sur les grès et les shales associés de la Frio Formation (Milliken et al., 1994 ; Land et al., 1997 ; Lynch et al., 1997). A la lecture de ces articles, il ressort que les transformations diagénétiques réalisées dans les grès ont pu apporter l'aluminium et le potassium nécessaires au processus d'illitisation dans les shales. Ces derniers ont pu fournir le calcium et la silice en quantité suffisante pour rendre compte de la cimentation carbonatée et la silicification des grès associés. On peut alors considérer, dans cet exemple, qu'à l'échelle de la formation entière la mobilité des éléments est restreinte, mais qu'à l'échelle des bancs, elle peut être particulièrement importante et engendrer des variations de composition non négligeables pour certains éléments.

II. Application de la géochimie élémentaire à l'étude des grès et des roches silicoclastiques : objectifs et exemples

A travers les publications, il est possible d'identifier deux objectifs principaux et complémentaires dans l'application de la géochimie analytique aux roches sédimentaires silicoclastiques. Le premier concerne simplement la caractérisation des roches par leur composition chimique et minérale, ainsi que la variabilité de cette composition. Cette caractérisation peut notamment permettre de discriminer des faciès sédimentaires et diverses sources du sédiment. Toutefois, la composition actuelle de la roche peut être totalement différente de la composition initiale du sédiment. Le second est relatif à la compréhension de la diagenèse d'enfouissement à travers les bilans de matière et la mobilité des éléments. Il s'agit alors de se faire une idée plus ou moins précise de la composition primaire des grès. Pour parvenir à ces deux fins, le signal géochimique des roches est utilisé. Le traitement de ce signal n'est pas aisé car il contient des informations relatives tant aux compositions primaires que secondaires. La composition primaire est accessible par le biais des éléments, majeurs et traces, qui ne sont pas mobiles, alors que la composition actuelle résulte de la mobilité d'autres éléments, généralement majeurs. Il est alors très délicat de traiter séparément ces deux aspects du même signal. C'est pourquoi, l'analyse des compositions est un exercice qui nécessite des allers et retours incessants entre ces deux composantes du problème.

A. Caractérisation de la composition chimique et minérale actuelle des roches

1. Etudes verticales à haute résolution des compositions chimiques, logs géochimiques

La géochimie analytique est appliquée à l'étude des roches sédimentaires dans le domaine pétrolier en complément de la caractérisation des carottes de sondage par les méthodes sismiques et diagraphiques. En l'absence d'informations sur la faune et la flore dans les roches ou lorsque le signal diagraphique est peu variable, l'utilisation de la géochimie est le seul moyen de tenter des corrélations de faciès sédimentaires ou de niveaux particuliers entre puits (Pearce & Jarvis, 1995 ; Racey et al., 1995 ; Preston et al., 1998). Dans ces conditions, il s'agit d'étudier le signal géochimique à haute résolution par des analyses sériées et très rapprochées. Ce type d'approche constitue la chemostratigraphie.

L'obtention de ce signal peut être fait en ayant recours à un échantillonnage régulier de la roche à partir des carottes et à l'analyse élémentaire des prélèvements par des techniques conventionnelles. Ainsi, en complément aux caractérisations diagraphiques, Preston et al. (1998) se sont intéressés aux teneurs en éléments tels que Zr, Nb et Cr, réputés pour être difficilement mobilisables, sur des grès réservoirs triassiques de type *red beds*. La comparaison des logs verticaux de composition en ces éléments (suivant un intervalle moyen de 1,5 m pour l'échantillonnage) avec les logs diagraphiques et la lithostratigraphie révèle que les variations de teneur en ces éléments ou de paramètres tels que (Zr-Cr) sont corrélées aux faciès. Ainsi, les faciès lacustres d'avant-côte présentent des variations très faibles, à la différence des faciès fluviaux (chenaux) et fluviolacustres, caractérisés par une très grande variabilité de ces paramètres. Les différents types de variabilité observées sont alors utilisés pour corréler les faciès et réservoirs entre puits.

Par ailleurs, la mise au point d'outils diagraphiques d'analyse élémentaire de la roche, tels que le GLT (Geochemical Logging Tool), a permis de réaliser des campagnes de caractérisation chimique des roches sédimentaires moins lourdes puisque les mesures sont effectuées *in situ*. Au-delà de la simple identification de la composition chimique, un tel outil a laissé entrevoir certaines applications relatives à la caractérisation des roches sédimentaires, telles que la classification systématique des grès et shales à partir des teneurs en éléments majeurs tels que Si, Al, Fe, K, Ca et des rapports interéléments (Herron, 1988) ou la quantification de la composition minérale de la roche, en associant éléments chimiques et minéraux suivant certaines hypothèses (Scheerens & Steinberg, 1997). L'avantage d'un tel outil est de permettre des mesures à intervalle rapproché (tous les 15 cm) sur plusieurs centaines de mètres en quelques heures. Cependant, une des principales limitations est l'absence de dosage de certains éléments. En effet, si l'on accède aux teneurs en Al, Si, Ca, Fe, K, C, Gd, Ti, Th ou U (Herron, 1988), Na et Mg ne peuvent pas être analysés. Ceci rend l'utilisation de cet outil diagraphique limité pour la caractérisation chimique et minéralogique, si l'on se trouve en présence de minéraux magnésiens (chlorites) ou sodiques (feldspaths, zéolites).

La démarche de caractérisation et de traitement du signal géochimique à haute résolution présentée à travers ces exemples, bien qu'intéressante, présente certaines limites. Dans le premier cas, l'étude géochimique est très partielle et malheureusement restreinte à quelques éléments et faciès. Quant à l'outil diagramme géochimique, il ne permet pas d'accéder à la composition chimique en certains éléments majeurs. Enfin, bien que présentées comme des études à haute résolution, les échelles retenues pour la caractérisation chimique ne sont pas aussi fines qu'on pourrait l'espérer.

2. Analyse multivariée de la composition chimique des grès

L'analyse multivariée de la composition chimique d'une roche fait appel à l'utilisation de diagrammes binaires et ternaires dont les axes représentent les teneurs élémentaires (ou des fonctions de celles-ci, par exemple des rapports interéléments) et qui permettent de visualiser diverses projections de la distribution des échantillons dans l'espace de composition chimique. On peut voir ainsi apparaître certaines corrélations entre variables dont il reste à interpréter la cause.

Argast & Donnelly (1987) proposent ainsi de considérer la répartition d'une population d'échantillons dans l'espace de composition chimique comme le résultat d'un mélange en proportions variables de plusieurs pôles bien définis, appelés composantes. L'analyse de différents diagrammes binaires doit permettre de caractériser ces différents pôles. Selon Argast & Donnelly (1987), ces pôles sont généralement caractéristiques de certaines classes de minéraux (argiles, feldspaths, par exemple). Suivant ces caractéristiques il est alors possible d'inférer l'origine de ce mélange entre plusieurs composantes. Les exemples suivants vont permettre d'illustrer ce propos.

a. Fractionnements induits par les processus de transport et de dépôt

Le fractionnement le plus couramment mis en évidence par les études géochimiques résulte du tri sédimentaire qui entraîne une ségrégation plus ou moins marquée entre les grains relativement grossiers, tels que le quartz et les feldspaths et les particules plus fines comme les argiles. Les uns sont concentrés préférentiellement dans les grès et les autres dans les *shales*. D'un point de vue chimique, les minéraux grossiers (et notamment le quartz) sont riches en silice alors que les minéraux argileux et fins sont enrichis en aluminium. Il en résulte alors une forte corrélation négative entre SiO_2 et Al_2O_3 , mise en évidence par de nombreux auteurs (Wyborn & Chappell, 1983 ; Sawyer, 1986 ; Argast & Donnelly, 1987 ; Bloch & Hutcheon, 1992 ; Van de Kamp & Leake, 1996 ; Fralick & Kronberg, 1997). D'autres éléments sont également affectés par ce fractionnement : TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , et les éléments trace Ba, Rb, Th, U, Nb, La, Ce, Nd, Cs, V, Cr, Co, Ni et Ga, corrélés avec Al_2O_3 (Wyborn & Chappell, 1983 ; Van de Kamp & Leake, 1996) ; enrichissement dans les niveaux fins en Cr, Sc, Zn, Y, Rb, Cs et terres rares lourdes ainsi qu'une concentration des éléments Si, Ca, Na, Sr et Zr dans les niveaux grossiers, liés à l'abondance d'une fraction quartzo-feldspathique (Sawyer, 1986). La dispersion des populations d'échantillons est donc, dans ce cas, le résultat d'un mélange entre une

composante sable (ou grès), correspondant à la fraction grossière et une composante *shale*. Il est important de noter que ces deux composantes peuvent avoir des caractéristiques minéralogiques variables (Argast & Donnelly, 1987).

Toutefois, le tri sédimentaire peut être plus complexe qu'un simple fractionnement entre particules grossières et fines (voir le paragraphe I.C.1). Certains résultats géochimiques vont dans ce sens. Argast & Donnelly (1987) font état de corrélations marquées entre Zr et SiO₂, laissant supposer une concentration du zircon (qui est pratiquement le seul minéral porteur du Zr) dans les niveaux grossiers, en accord avec le principe d'équivalence hydraulique (figure I.1). Sawyer (1986) avait déjà constaté ce comportement particulier, non restreint au zirconium, puisque Hf, Th et les terres rares légères, éléments également portés par des minéraux lourds, présentent une dispersion semblable. Enfin, les travaux de Garcia et al. (1991) montrent que les diagrammes binaires Zr vs TiO₂ permettent de discriminer les *shales*, riches en titane et pauvres en zirconium, des grès, pauvres en TiO₂ et enrichis en Zr et qu'il existe une corrélation très forte entre TiO₂/Zr et Al₂O₃.

La fraction grossière elle-même peut également être affectée par un fractionnement lié au dépôt. Argast & Donnelly (1987) présentent un cas où sur les diagrammes SiO₂-Na₂O et K₂O-Na₂O, les échantillons relatifs à un greywake se répartissent entre trois pôles : l'un associé à la fraction fine, riche en potassium et pauvre en silicium et en sodium et les deux autres relatifs à la fraction grossière. Au sein de celle-ci, il existe un fractionnement marqué par une anticorrélation entre SiO₂ et Na₂O, reflétant une ségrégation entre le quartz et les feldspaths plagioclases, qui forment ainsi deux composantes. Pour Argast & Donnelly (1987), ce fractionnement est lié à la différence de taille de grain entre les feldspaths et le quartz, qui peut entraîner un comportement différent lors de la sédimentation, ainsi que le montrent les travaux de Odom et al. (1976).

b. Diversité chimique résultant de la superposition de l'altération et du tri sédimentaire

La dispersion engendrée par ces deux processus peut être lue sur des représentations faisant intervenir des variables caractéristiques de chacun d'entre eux, comme Na₂O, reflétant l'abondance de feldspaths plagioclases et le degré d'altération de la roche et TiO₂/Zr, représentant l'importance du fractionnement grès/shale, comme le proposent Garcia et al. (1994). Sur un tel diagramme (figure I.5), les roches sédimentaires marines échantillonnées sont incluses dans un triangle dont les sommets sont des composantes clastiques au sens d'Argast & Donnelly (1987). Deux d'entre elles représentent les grès et la troisième les shales alumineux, pauvres en sodium. Les deux composantes gréseuses sont caractéristiques de grès respectivement matures (du type quartzite) et immatures (riches en sodium).

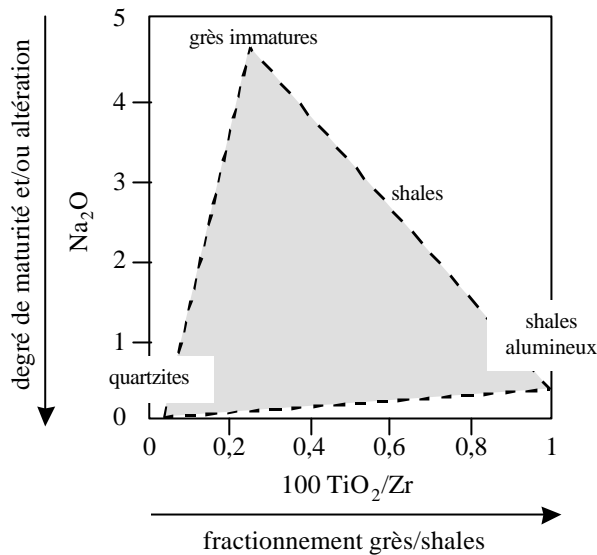


Figure I.5: Répartition des séries clastiques marines sur le diagramme $\text{TiO}_2/\text{Zr} - \text{Na}_2\text{O}$ (teneurs en majeurs exprimées en % poids et teneur en Zr en ppm) (modifié d'après Garcia et al., 1994). Les compositions sont distribuées à l'intérieur du triangle dont les pôles représentent les quartzites, les grès immatures et les shales alumineux. Elles résultent, en première approche, des fractionnements produits par l'altération et le tri sédimentaire.

Sur un diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{K}_2\text{O}$ (figure I.6), Nesbitt et al. (1996, 1997) interprètent la répartition complexe de roches dérivées de granite et de granodiorite par altération et tri sédimentaire. L'altération des roches cristallines donne des roches plus alumineuses et potassiques, par lessivage préférentiel des plagioclases, ce qui se traduit par une évolution vers le joint $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$. Le tri sédimentaire entraîne un fractionnement entre des roches très alumineuses et dont la composition tend vers le pôle Al_2O_3 , les shales, et des roches riches en quartz et feldspaths, les grès. La superposition des deux effets induit une distribution des compositions entre trois pôles : l'aluminium ; le pôle caractéristique de la source et le pôle correspondant à la composition du feldspath potassique. Les grès résultant, plus (ou au moins autant) alumineux que la source, présentent alors un rapport $\text{K}_2\text{O}/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ plus élevé que la roche initiale.

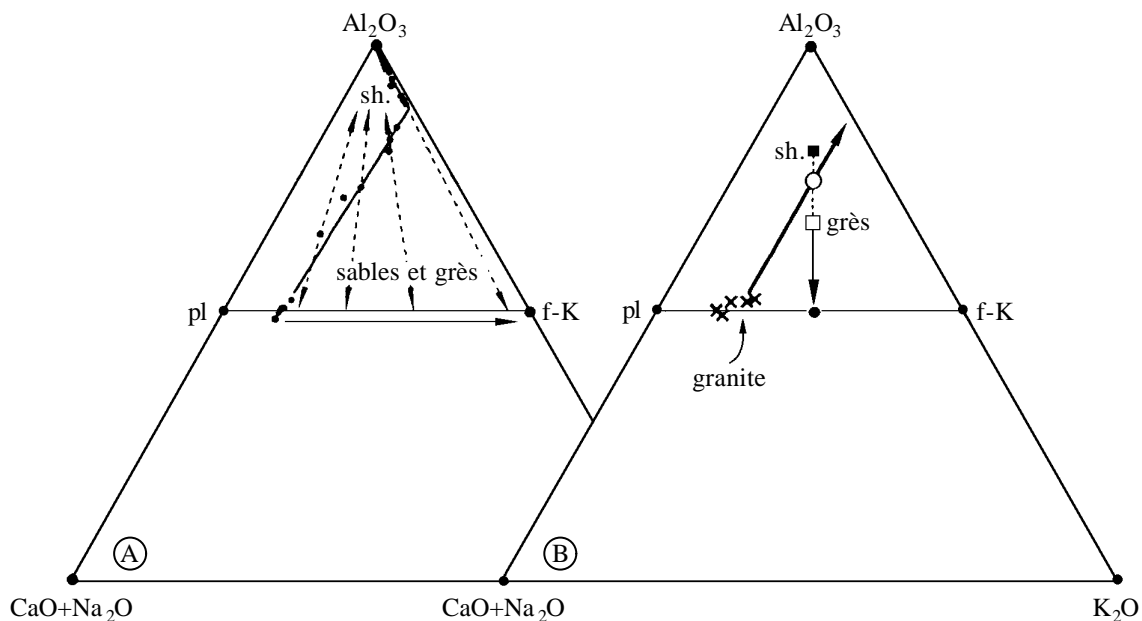


Figure I.6 : Evolution de la composition des sédiments clastiques sur une représentation ternaire Al_2O_3 - $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ - K_2O (modifié d'après Nesbitt et al., 1996). La distribution des compositions résulte de la combinaison de l'altération et du tri grès/shale.

- A. Les points représentent les compositions d'échantillons issus d'un profil d'altération de la granodiorite de Toorongo (Victoria, Australie), dont la composition est située approximativement sur le joint feldspath plagioclase (pl)/feldspath potassique (f-K). L'évolution des compositions lors de l'altération s'accorde avec le modèle théorique proposé par Nesbitt & Young (1984), représentée par la flèche en trait plein. Les flèches tiretées montrent les variations de composition engendrées par le fractionnement sédimentaire. Les shales (sh) sont enrichis en alumine. On peut noter que les sables et grès ont un rapport feldspath-K/plagioclase d'autant plus élevé que l'altération est importante.
- B. Représentation des compositions de grès et shales issus du démantèlement d'un granite dans le bassin de Mallacoota (Australie). Le cercle vide correspond à la composition du matériel détritifique non fractionné et dérivé de l'altération du granite (représentée par la flèche en trait épais). Cette composition est répartie entre shales (plus alumineux) et grès, selon le même principe que pour la figure I.6A.

La plupart de ces études géochimiques, relatives aux roches sédimentaires silicoclastiques, mettent donc en évidence les fractionnements relatifs au tri sédimentaire et à l'altération de la source. La composition des sédiments est alors généralement interprétée comme un mélange relativement simple entre deux, voire trois, composantes (Argast & Donnelly, 1987). Dans ces contextes, la (ou les) source(s) des sédiments n'engendrent pas de fractionnement car ceux-ci sont dérivés d'une seule source (Wyborn & Chappell, 1983) ou bien résultent du mélange homogène de plusieurs sources (Garcia et al., 1994). De plus, les auteurs considèrent souvent que les compositions des roches étudiées ne sont pas modifiées par les processus diagénétiques, ceux-ci redistribuant très localement les éléments. Argast & Donnelly (1987) reconnaissent cependant que, dans certains de leurs travaux, interpréter la distribution du calcium et du sodium est délicat, du fait de la mobilisation potentielle de ces éléments lors de la diagenèse. Enfin, les travaux cités mettent en évidence des caractéristiques chimiques valables à grande échelle. Ils ne permettent pas d'apprécier le signal géochimique de divers faciès sédimentaires. Il serait donc intéressant d'appliquer ces méthodes à des échelles beaucoup plus fines.

B. Caractérisation de la composition antérieure aux transformations diagénétiques et bilans de matière

Un des points essentiels pour la compréhension de la diagenèse des grès est la caractérisation de la composition des roches antérieure aux événements diagénétiques successifs. Sans celle-ci, toute tentative de bilan de matière est illusoire et la discussion sur la mobilité des éléments devient délicate (voir le paragraphe I.D.3). De ce point de vue, la géochimie est un outil complémentaire qui peut s'avérer fort utile. Deux études relatives à la diagenèse d'enfouissement de certains grès illustrent très bien cet aspect.

1. Caractérisation de la relation profondeur/composition chimique et minérale des grès

De nombreuses études relatives à la diagenèse des grès ont pour support des formations géologiques clastiques qui présentent l'avantage d'être enfouies à des profondeurs variables et qui révèlent des relations particulières entre l'assemblage minéral (notamment les minéraux secondaires) et la profondeur (grès de la Frio Formation : Land & Milliken, 1981 ; Land et al., 1987 ; grès du Brent Group : Bjorlykke et al., 1992 ; Glasmann, 1992). Certains arguments amènent à conclure que les niveaux les moins enfouis représentent des stades moins évolués de la diagenèse. Dans ces conditions, la comparaison de deux situations à des profondeurs différentes pourrait permettre d'établir des bilans matière et mettre en évidence le transfert de certains éléments à grande échelle. Malheureusement, les éléments de nature quantitative, nécessaires pour proposer un bilan de matière, sont d'ordre

péetrographique et présentent certaines limites, ainsi que le montrent les arguments de Milliken et al. (1994) :

- l'estimation du transfert des éléments est particulièrement difficile pour les grès contenant des fragments lithiques ou des minéraux argileux fins ; en effet, pour ces minéraux, les compositions chimiques sont généralement très variables et mal précisées ; de plus, parmi les éléments portés, nombreux sont ceux susceptibles d'être déplacés lors de la diagenèse ;
- il est difficile de quantifier pétrographiquement les minéraux argileux fins ;
- lorsque les études pétrographiques révèlent un transfert de matière, il est délicat de préciser sa portée dans l'espace ; au mieux, peut-on conclure pour les déplacements à petite échelle ;
- l'étude pétrographique ne permet pas clairement de différencier une hétérogénéité de composition minérale liée à la variation initiale du grès de celle liée aux transformations diagénétiques ;
- enfin, la pétrographie ne permet pas d'accéder aux éléments trace, bien qu'ils soient susceptibles de constituer d'excellents marqueurs.

Devant ces difficultés, Milliken et al. (1994) proposent d'ajouter un volet géochimique à l'étude pétrographique des grès de la Frio Formation, à diverses profondeurs (entre 940 et 4220 m), afin de mieux préciser les éventuels transferts de matière.

Pour mener à bien ce travail, Milliken et al. (1994) présentent deux méthodes d'étude fondées sur des hypothèses différentes :

- dans le premier cas, les grès les moins profonds sont considérés comme les moins altérés et donc les plus proches de la composition primaire ;
- la seconde méthode consiste à choisir judicieusement un élément immobile (Nd) au cours de la diagenèse et servant de référence pour tester la mobilité des autres éléments.

Il est remarquable de constater que les deux méthodes retenues permettent d'aboutir à des conclusions semblables. En effet, Milliken et al. (1994) mettent ainsi en évidence une perte de potassium, de strontium et de rubidium, liée à l'altération du feldspath potassique et un gain de calcium, magnésium et carbonate.

Cette approche a été également utilisée pour revoir certaines conclusions relatives à la réaction d'illitisation des interstratifiés illite/smectite dans les sédiments argileux des formations Miocène-Oligocène de la Gulf Coast (Texas). En effet, il a été clairement établi que cette transformation est d'autant plus importante que la profondeur croît (Hower et al., 1976). Par ailleurs, ces derniers auteurs ont conclu à une transformation en système fermé, sans transfert d'éléments, à l'exception du sodium, du calcium, des carbonates et de l'eau qui aurait été évacués du système. En étudiant la composition chimique des *shales* à diverses profondeurs (entre 2180 et 5500 m), Land et al. (1997) ont en fait mis en évidence que les transformations chimiques dans ces niveaux fins font appel à une ouverture du

système bien plus importante que ce qui avait été avancé jusqu'à présent. Land et al. (1997) montrent ainsi que les processus diagénétiques des *shales* a entraîné une évacuation importante de Ca, Si, Sr, Fe, Li et des terres rares et un apport de K et Rb.

Ces deux exemples montrent l'apport de la géochimie élémentaire aux études de diagenèse. Néanmoins, il demeure certaines difficultés reconnues d'ailleurs par les auteurs de ces travaux. Si l'on peut raisonnablement supposer que des niveaux argileux de source identique et situés à des profondeurs différentes, ont une composition initiale relativement peu variable, il n'en est pas de même pour les grès. En effet, les variations primaires liées au tri sédimentaire et aux variations de faciès peuvent être importantes (voir le paragraphe I.C.3 et les travaux de Kairo et al., 1993). Dans le cas des grès de la Frio Formation, étudiés par Milliken et al. (1994), cette remarque a toute son importance puisque la base de la formation est constituée de grès marins fins, alors que le haut de la série correspond à des dépôts fluviaux relativement grossiers. Il apparaît alors primordial de mieux comprendre la répartition initiale des éléments dans le sédiment et d'identifier les contrôles sur la composition primaire de la roche, afin de pouvoir différencier ce qui revient au caractère primaire du grès de ce qui résulte des épisodes diagénétiques dans le signal géochimique.

Enfin, l'utilisation de la géochimie dans ce contexte nécessite d'avoir des conditions géologiques favorables, pour lesquelles des réservoirs sont situés à des profondeurs variables et à des stades diagénétiques différents.

2. Comparaison de zones préservées et de zones diagénétisées au sein d'un même grès

Une autre approche permettant de reconstituer la minéralogie antérieure aux transformations diagénétiques et de proposer des bilans de matière consiste à effectuer une étude pétrographique et géochimique détaillée de grès cimentés précocement par de la calcite et de grès non cimentés, dans le même niveau stratigraphique. Cette approche originale, proposée par Potdevin & Hassouta (1997) et Hassouta (1999), et appliquée sur les grès du Brent Group, est particulièrement intéressante. En effet, les grès cimentés ont une porosité quasi-nulle et n'ont donc pas pu subir de transformations eau/minéraux, à la différence des grès non cimentés. De plus, la cimentation calcitique, sous la forme de concrétions, est très hétérogène et l'on peut trouver les deux types de grès à quelques centimètres d'intervalle. Cette caractéristique est essentielle pour ce type d'étude puisque, à cette échelle, il est possible de s'affranchir, dans une certaine mesure, du problème de la variation primaire de la composition du grès (faciès semblable, granulométrie identique, etc...).

Dans cette étude, il a été possible de caractériser les variations de composition et les transferts de matière relatifs aux épisodes diagénétiques de cimentation par le quartz et d'illitisation. Les auteurs mettent ainsi en évidence l'évacuation d'éléments tels que Ca, Mn, Sr, Mg et Fe. Par ailleurs, l'étude géochimique montre clairement le caractère mobile de la silice dans ces grès (Garcia, communication personnelle).

Cette démarche est particulièrement intéressante et riche en résultats, mais elle ne peut être appliquée qu'à des situations très particulières, dans lesquelles le sédiment primaire, ou plutôt le sédiment non affecté par certaines transformations diagénétiques, est distribué de manière hétérogène dans la roche, côtoyant à une échelle locale le sédiment altéré. Bien que cette méthode surmonte les problèmes liés à la variation de composition initiale du grès, elle ne peut donc pas être généralisée.

Conclusion

Les roches sédimentaires silicoclastiques résultent du recyclage de roches plus anciennes d'origines diverses, magmatique, métamorphique ou sédimentaire. Les sédiments dérivés peuvent ainsi avoir des caractéristiques minéralogiques et chimiques héritées de sources dont les propriétés sont variables. Cependant, des processus physiques (transport des particules, comportement hydraulique) et chimiques (altération, diagenèse) sont susceptibles de modifier, à différentes échelles, la composition originale (détritique) des sédiments, au cours de leur histoire. En effet, les comportements très contrastés des particules et des minéraux soumis à ces processus permettent d'engendrer des variations de composition et des fractionnements au sein du sédiment entre ses constituants. Ces fractionnements affectent également les éléments chimiques caractéristiques des phases minérales différenciées.

Le signal géochimique résultant, en raison des informations relatives aux caractéristiques primaires et secondaires qu'il porte, peut alors être utilisé dans plusieurs buts.

- L'analyse verticale de la composition chimique des grès et de sa variabilité permet de caractériser les réservoirs gréseux et les faciès sédimentaires et constitue un outil d'aide à la corrélation entre puits. Toutefois, de tels travaux sont peu abondants et limités par le nombre d'éléments considérés et de faciès étudiés. Par ailleurs, il n'y a pas de réflexion sur la pertinence des échelles d'étude considérées.

- L'étude de la distribution d'une population d'échantillons dans l'espace de composition chimique propose un grand nombre d'outils (diagrammes interéléments) qui permettent de caractériser les différenciations chimiques. Les dispersions observées sont alors interprétées comme le résultat d'un mélange entre plusieurs roches sources, du tri sédimentaire, de la redistribution des éléments lors des réactions chimiques ou bien de la combinaison plus ou moins complexe de tous ces facteurs. Bien souvent, ces travaux sont réalisées sur un échantillonnage suffisamment « restreint » et illustrent l'influence d'un ou de deux facteurs de fractionnement chimique, essentiellement les processus de dépôt et d'altération.
- La comparaison de la composition minérale et chimique de roches non (ou faiblement) affectées par la diagenèse et de roches ayant subi des transformations minérales importantes constitue un autre axe d'application de la géochimie élémentaire particulièrement intéressant. Cependant, outre le fait que son utilisation n'est possible que dans des conditions favorables et particulières, les conclusions relatives aux bilans de matière reposent sur des hypothèses fortes, parfois difficilement vérifiables. Une des principales limites dans ce type de raisonnement réside dans la grande difficulté à différencier la part des variations engendrées par les processus de transport et de dépôt de celle liée à la diagenèse.

Dans la présente étude, nous nous proposons de surmonter les limitations constatées et de fournir des conclusions permettant de répondre aux questions qui subsistent. Ainsi, nous avons procédé à une étude systématique sur un échantillonnage suffisamment dense et varié, permettant de traiter un grand nombre de faciès sédimentaires et d'analyser les variations de composition minérale et chimique à diverses échelles verticales et latérales. La mise en évidence d'éléments inertes et de constituants mobiles et la caractérisation de leur distribution nous permettra alors de discuter des variations chimiques et minéralogiques primaires et secondaires.

CHAPITRE II

Contexte géologique et échantillonnage des grès étudiés

Introduction

Les grès étudiés dans le cadre de ce travail sont issus d'environnements de dépôt différents. Ces types de grès sont généralement considérés comme de bons réservoirs et couramment exploités par les compagnies pétrolières, notamment en Mer du Nord. Au sein des séquences étudiées à l'affleurement, ces grès ont été choisis dans le but de caractériser chimiquement le plus grand nombre possible de faciès sédimentaires. Deux séries de dépôts ont retenu notre attention, du fait de leur description sédimentologique et/ou pétrographique détaillée et de leur accessibilité. La première est constituée des grès réservoirs fluviodeltaïques du Ravenscar Group (côte du Yorkshire, Angleterre), déposés lors du Jurassique Moyen. La seconde est la formation des Grès d'Annot (Alpes du Sud, France), d'âge Eocène-Oligocène, constituée de dépôts marins turbiditiques. Dans les deux cas, il a été possible d'apprécier la variabilité verticale et latérale de composition à diverses échelles (centimétrique à hectométrique) aussi bien entre faciès sédimentaires qu'au sein d'un même niveau en réalisant un échantillonnage suffisamment dense. Pour les deux formations étudiées, après avoir précisé brièvement leur localisation, nous décrirons leur sédimentologie et leur histoire tectonique. L'échantillonnage des différents sites et la description des faciès retenus seront abordés par la suite.

I. Les grès du Ravenscar Group

A. Géologie du Ravenscar Group

1. Présentation générale

Les grès d'âge Jurassique Moyen formant le Ravenscar Group se sont déposés dans le Bassin de Cleveland, et affleurent sur la côte anglaise au nord-est du Yorkshire, face à la Mer du Nord (figure II.1). Les falaises littorales du Yorkshire, qui constituent d'importants affleurements pour les roches d'âge Jurassique et Crétacé sur plusieurs dizaines de kilomètres, ont rendu possible l'étude de la géométrie spatiale des objets sédimentaires. Les formations géologiques de cette région sont abondamment étudiées car elles sont considérées comme des équivalents latéraux ou des modèles de comparaison pour les grès exploités en Mer du Nord, notamment les grès du Brent Group, qui ne sont connus que par sondages. Les grès fluviodeltaïques du Ravenscar Group, déposés dans un environnement deltaïque et avec une histoire tectonique particulière, ont ainsi été étudiés, d'une part pour caractériser la distribution spatiale et les dimensions des différents corps sédimentaires (Eschard et al., 1988, 1994 ; Alexander, 1992) et d'autre part pour comprendre et comparer leur évolution diagénétique à celle des grès exploités en Mer du Nord (Kantorowicz, 1984).

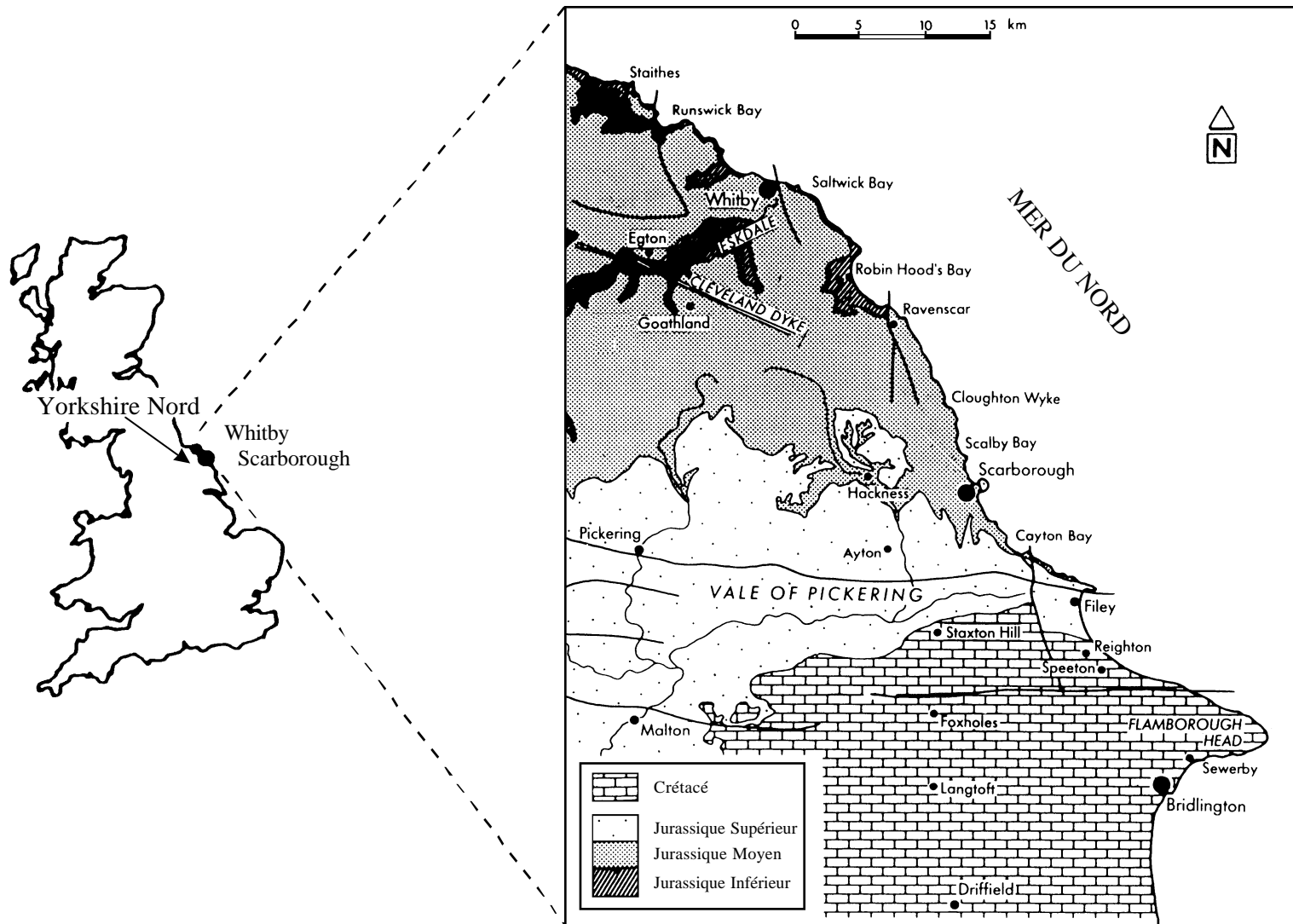


Figure II.1 : Localisation géographique et carte géologique de la côte du Yorkshire (modifié d'après Rawson & Wright, 1992).

2. Environnements de dépôt

Le Ravenscar Group représente environ 200 m de sédiments essentiellement silicoclastiques. Il repose sur la formation du Dogger déposée dans un contexte marin peu profond. Les formations du Ravenscar Group, déposées entre l'Aalénien (180 millions d'années) et le Bathonien (160 millions d'années), présentent une alternance de niveaux continentaux et marins résultant des phases successives de transgression/régression. Toutefois, la pile sédimentaire qui constitue le Ravenscar Group est essentiellement continentale et s'est déposée dans un contexte de delta, sous un climat chaud et humide, de type subtropical (Hallam, 1984). Cette série présente des faciès tant issus du delta (plaine d'inondation, dépôts de débordement, chenaux distributaires) que de la zone purement fluviale (chenaux) ou encore du front de delta (sables littoraux). L'organisation spatiale des différents faciès dans le contexte fluviodeltaïque est schématisée sur la figure II.2.

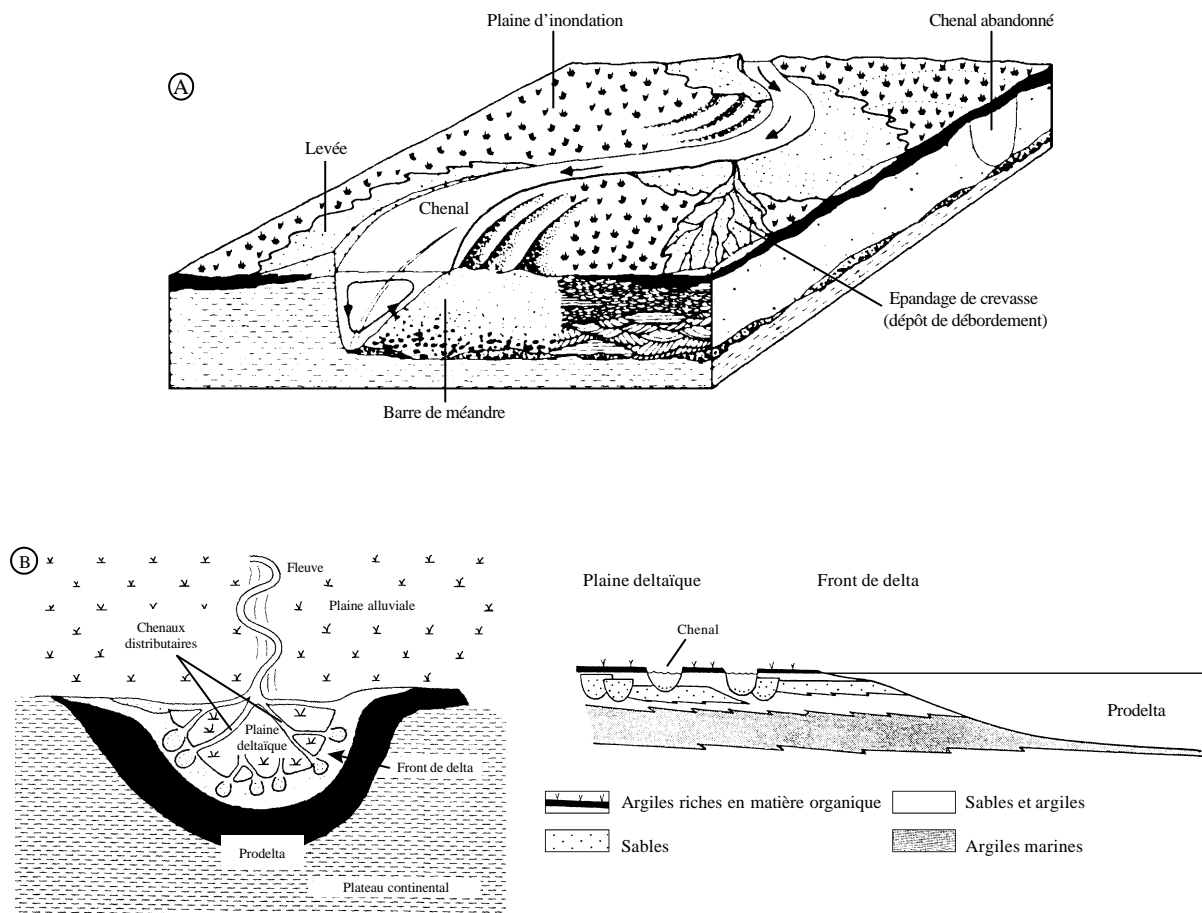


Figure II.2 : Composantes morphologiques et sédimentaires des environnements fluviodeltaïques.

- A. Bloc diagramme illustrant la séquence lithologique typique d'un contexte fluvial de rivière à méandre (modifié d'après Reading, 1996).
- B. Paléogéographie et séquence lithologique d'un delta (modifié d'après Allen & Mercier, 1987).

Les niveaux marins intercalés entre les formations continentales sont toujours caractéristiques d'une mer dont la profondeur maximale estimée n'excède pas 50 m (Knox, 1973 ; Gowland & Riding, 1991 ; Livera & Leeder, 1981). Les transgressions marines ont repoussé le delta vers le nord. Lors des régressions, la ligne côtière a été déplacée vers le Sud du bassin, ce que suggèrent les dépôts continentaux qui couvrent l'ensemble du bassin de Cleveland. La fin du Jurassique Moyen est marquée par une transgression marine et les Grès de Ravenscar sont recouvert par des calcaires marins (Cornbrash Limestone Formation). La source des sédiments est globalement attribuée aux différents reliefs existants au Jurassique et localisés au nord : la chaîne des Pennines, au nord ouest et le Mid North Sea Dome (ou Mid North Sea High) (Knox, 1973 ; Hemingway, 1974 ; Hallam, 1975).

3. Lithostratigraphie

Les grès du Ravenscar Group constituent une série sédimentaire déposée sur une période d'environ 12 millions d'années, de l'Aalénien au Bathonien, avec un faible taux de sédimentation (20 m par million d'années selon Mjos & Prestholm (1993)). La séquence du Jurassique Moyen est divisée en cinq formations principales (figure II.3), selon la colonne lithostratigraphique définie par Hemingway & Knox (1973) :

- Saltwick Formation (Aalénien à Bajocien inférieur) : cette formation est la plus ancienne du Ravenscar Group. Elle est constituée à la base de grès marins à influence tidale et d'argiles lagunaires surmontés par des grès et des niveaux argileux de plaine deltaïque. Cette formation résulte de la progradation d'un delta depuis le nord-est. La variation verticale des faciès fluviodeltaïques permet de conclure à l'évolution du delta depuis une plaine d'inondation bien drainée vers l'abandon du lobe deltaïque (Livera & Leeder, 1981).
- Ellerbeck Formation (Bajocien inférieur) : constituée à la base de faciès marins, elle présente des faciès caractéristiques de la progradation de la ligne côtière (sables littoraux et sables de plage), déposés sous influence tidale et sous l'action des vagues, sous une faible tranche d'eau (Knox, 1973 ; Livera & Leeder, 1981).
- Cloughton Formation (Bajocien inférieur) : cette formation regroupe des niveaux déposés dans des environnements différents. La base de la formation est constituée de faciès lagunaires surmontés par les grès de chenaux distributaires amalgamés du Sycarham Member. Ces grès constituent un ensemble imposant, notamment sur le site de Ravenscar, où ils atteignent une puissance de 15 m et une extension latérale de plus de 1000 m (Livera & Leeder, 1981). A cette période d'environnement deltaïque succède un épisode marin de transgression depuis le sud et le sud-ouest qui se traduit par le dépôt des niveaux gréso-carbonatés du Millepore Bed Member. Enfin, le haut de la formation est marqué par un retour au domaine continental avec des faciès de plaine deltaïque à chenaux, dominés par les dépôts de débordement (Gristhorpe Member).

- Scarborough Formation (Bajocien inférieur) : il s'agit de la formation marine la plus épaisse du Ravenscar Group. Elle comporte une grande variété de faciès (Gowland & Riding, 1991). La base est constituée de grès littoraux déposés sous faible tranche d'eau et surmontés par des argiles et des carbonates marins, résultant d'un approfondissement du niveau marin (Livera & Leeder, 1981). Le sommet est constitué de grès littoraux correspondant à une évolution d'un environnement purement marin vers un contexte de ligne côtière.
- Scalby Formation (Bathonien) : Elle recouvre la formation marine à la faveur d'une surface d'érosion majeure (tout le Bajocien supérieur est absent de la série) et est constituée de deux ensembles, le Moor Grit Member correspondant à des dépôts gréseux d'environnement estuarien et, au-dessus, le Long Nab Member constitué de faciès de plaine deltaïque.

L'étude sédimentologique menée par les équipes de l'IFP a permis de définir des séquences de dépôt qui recoupent les formations et dont les limites caractérisent une érosion subaérienne des sédiments plus ou moins marquée (Eschard et al., 1988, 1994). Ainsi, deux séquences majeures, de troisième ordre, ont été définies : la première inclut les sédiments du Dogger jusqu'à la Scarborough Formation et la seconde est constituée de la Scalby Formation (figure II.3). La séquence inférieure est subdivisée en quatre séquences du quatrième ordre, similaires, qui représentent des cycles de transgression/régression marine, caractérisées par des dépôts deltaïques à la base, surmontés par des faciès littoraux, marins et lagunaires lors des transgressions et par un retour aux dépôts de plaine deltaïque lors des régressions (figure II.3).

4. Cadre structural et enfouissement du Ravenscar Group

Le bassin de Cleveland est associé à l'ouverture du rift Thétys-Atlantique central, qui se traduit, en Mer du Nord par la surrection du Mid Central North Sea Dome lors du Jurassique Moyen. Le système de rift comprend le Graben Central, prolongé au Nord par le Graben Viking et associé au sud au fossé de Sole Pit. Le bassin de Cleveland constitue en fait la terminaison nord-ouest du bassin de Sole Pit (figure II.4). La configuration du bassin au Mésozoïque semble refléter la structure enfouie du Carbonifère (Kent, 1980). Peu d'accidents affectent la partie centrale du bassin (figure II.5). Cependant, ainsi que le montrent les profils sismiques, une structure de graben, le fossé de Peak, allongé suivant une direction NNO-SSE et développé durant le Jurassique (Milsom & Rawson, 1989 ; Rawson & Wright, 1992) est présente au large des côtes du Yorkshire, près de Ravenscar. Ce fossé se prolonge sur la côte sous la forme de failles. Ainsi, à Ravenscar, la faille de Peak est la terminaison ouest de cette structure (figures II.5 et II.6). Les mouvements de faille ont probablement eu lieu de façon intermittente du Trias jusqu'au Tertiaire (Milsom & Rawson, 1989 ; Alexander, 1986). Cela se traduit par un rejet actuel important, de 100 à 150 m, visible sur les affleurements au voisinage de la localité de Ravenscar (figure II.7). Cette faille a influencé la sédimentation lors du Jurassique Moyen,

entraînant non seulement des variations d'épaisseur de part et d'autre (épaississement de certaines formations sur le flanc est, voir figure II.7), mais aussi une concentration des chenaux le long de celle-ci (Alexander, 1986). La limite sud du bassin est marquée par un ensemble de linéaments orientés est-ouest (Howardian Flamborough Fault Belt) qui se prolongent jusque dans le bassin de Sole Pit. Rawson & Wright (1992) considèrent que ces failles sont apparues lors du Jurassique, mais il n'est pas certain qu'elles aient eu une influence sur la sédimentation à cette époque. Toutefois, elles furent actives à la fin du Jurassique et au début du Crétacé, lors de la phase tectonique Cimmérienne (Rawson & Wright, 1992).

L'enfouissement du Ravenscar Group est relativement complexe et associé à l'évolution tectonique générale de la Mer du Nord. L'histoire de l'enfouissement est marquée par deux phases principales. Selon Kent (1980), le Jurassique Moyen a subi un enfouissement supérieur à 2000 m, à la fin du Crétacé. La série a été remontée vers 1000 m de profondeur au début du Tertiaire, lors d'une phase d'inversion et de surrection qui se retrouve dans d'autres régions du nord-ouest de l'Europe (Barnard & Cooper, 1983). Cette inversion est suivie par une nouvelle étape d'enfouissement moins marquée et une seconde inversion, entraînant une mise à la surface récente lors du Pliocène. Hemingway & Riddler (1982) et Barnard & Cooper (1983) reprennent ce scénario et proposent des profondeurs d'enfouissement et des températures maximales voisines : pour Barnard & Cooper (1983), plus de 2000 m de sédiments, du Jurassique supérieur au début du Tertiaire, auraient recouvert le Jurassique Moyen dans le bassin de Cleveland ; Hemingway & Riddler (1982) estiment, pour leur part, que la base du Jurassique Moyen a atteint une profondeur maximale de 2,25 à 2,5 km. Les températures maximales, déduites de l'étude des inclusions fluides (Hemingway & Riddler, 1982), ou de l'analyse du pouvoir réflecteur de la vitrinite (Barnard & Cooper, 1983), sont de l'ordre de 80°C. Barnard & Cooper (1983) estiment que des températures maximales de 95°C ont pu être atteintes, en supposant un régime thermique anormal. De son côté, Kantorowicz (1985) obtient des températures de 85°C par étude des isotopes stables réalisée sur les minéraux secondaires tels que la kaolinite ou les carbonates. Enfin, l'analyse des niveaux charbonneux des grès échantillonnés à Ravenscar (par pouvoir réflecteur de la vitrinite et Rock-Eval) laisse supposer un enfouissement maximal de l'ordre de 2500 m (Brosse, communication personnelle). Toutes ces données sont concordantes et l'on peut considérer raisonnablement que les profondeurs et températures maximales atteintes par les formations du Ravenscar Group sont respectivement de l'ordre de 2500 m et 80°C.

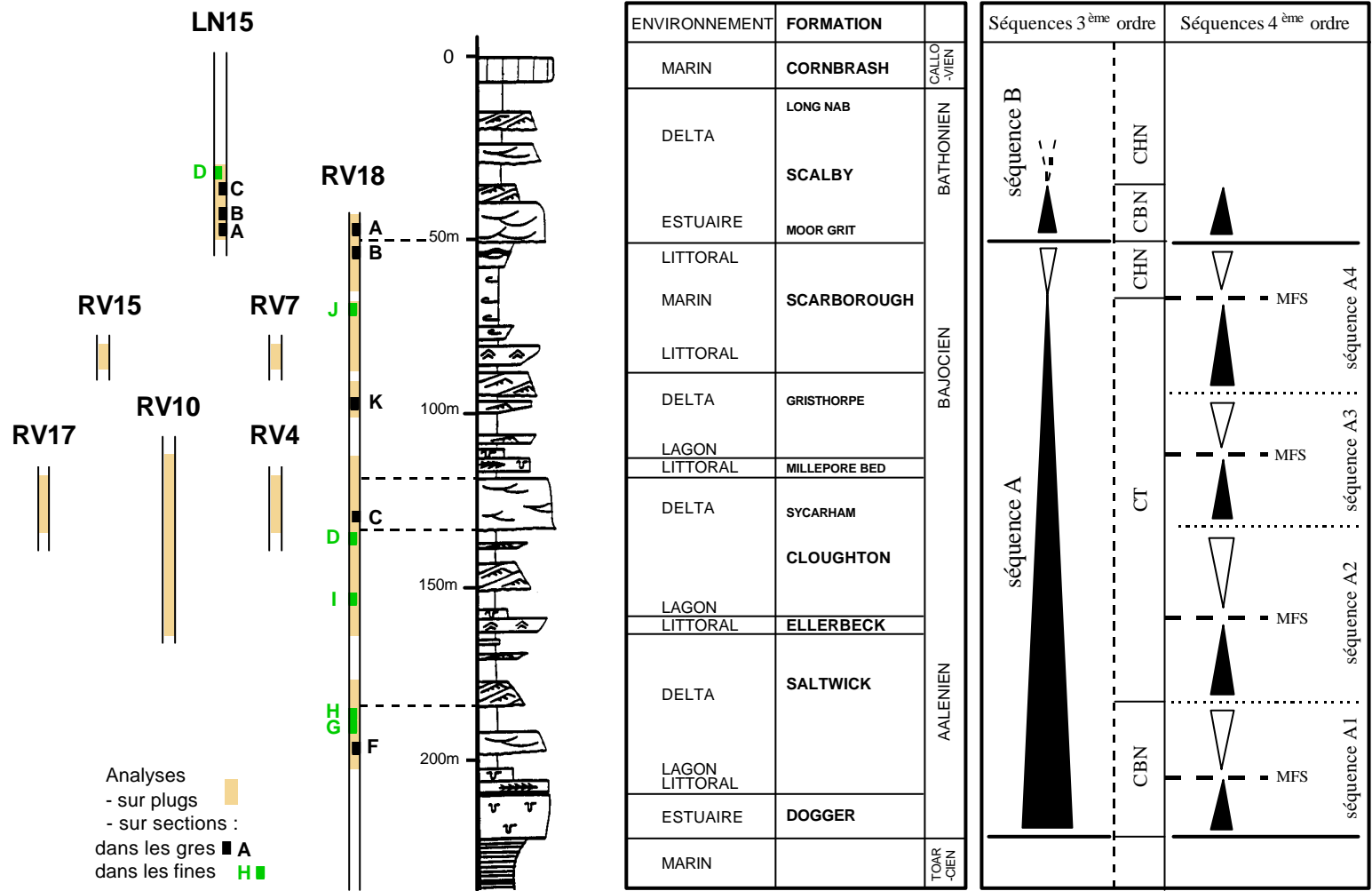


Figure II.3 : Colonne lithostratigraphique, stratigraphie séquentielle du Ravenscar Group (d'après Hemingway & Knox, 1973 et Eschard et al., 1988, 1994) et échantillonnage géochimique sur les sites de Long Nab (LN) et Ravenscar (RV). Légende : MFS, surface d'inondation maximale ; CBN, cortège de bas niveau marin ; CT, cortège transgressif ; CHN, cortège de haut niveau marin. Les triangles pleins représentent les phases de transgression marine, les triangles vides, les phases régressives.

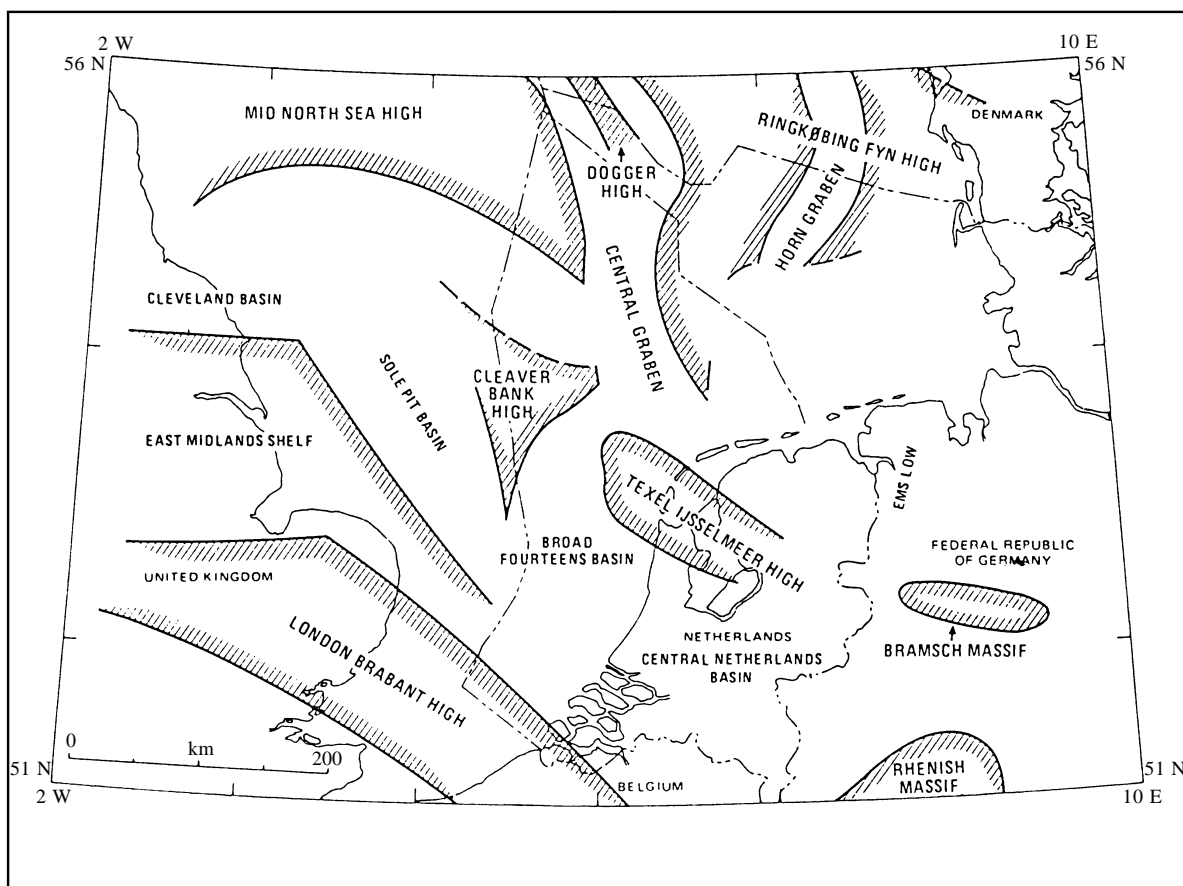


Figure II.4: Cadre structural de la Mer du Nord (modifié d'après Barnard & Cooper, 1983). Les zones hachurées représentent des hauts structuraux.

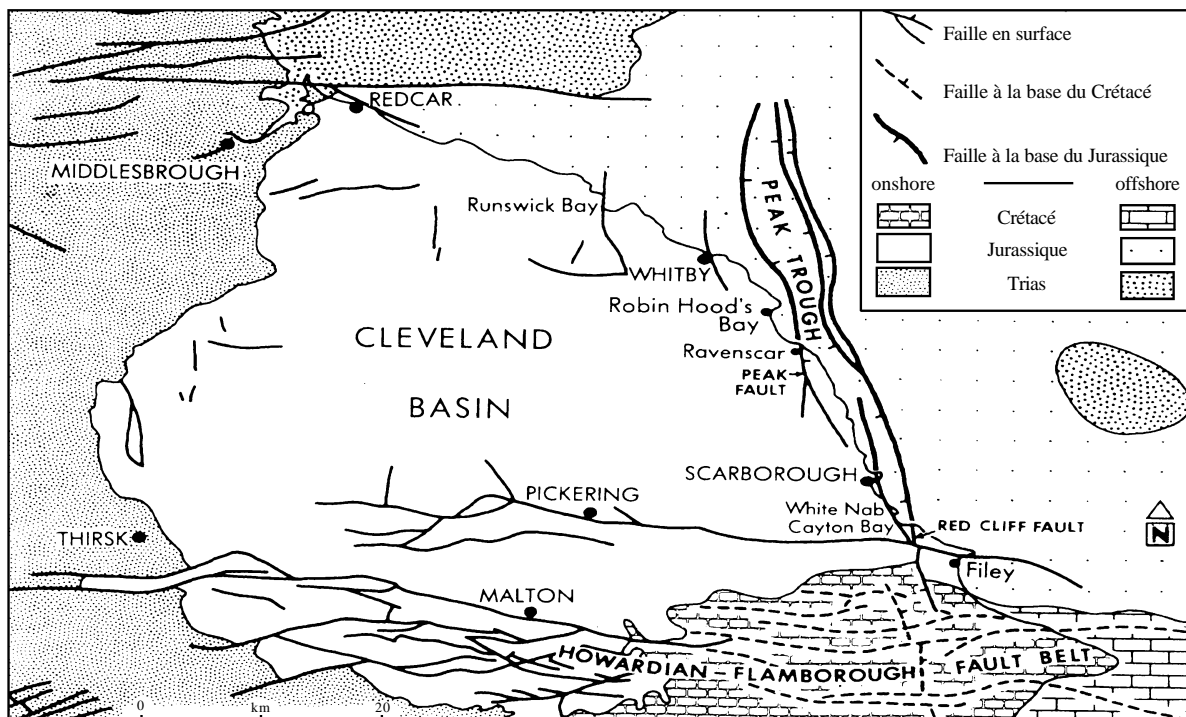


Figure II.5: Cadre structural et accidents majeurs du Bassin de Cleveland (modifié d'après Rawson & Wright, 1992).

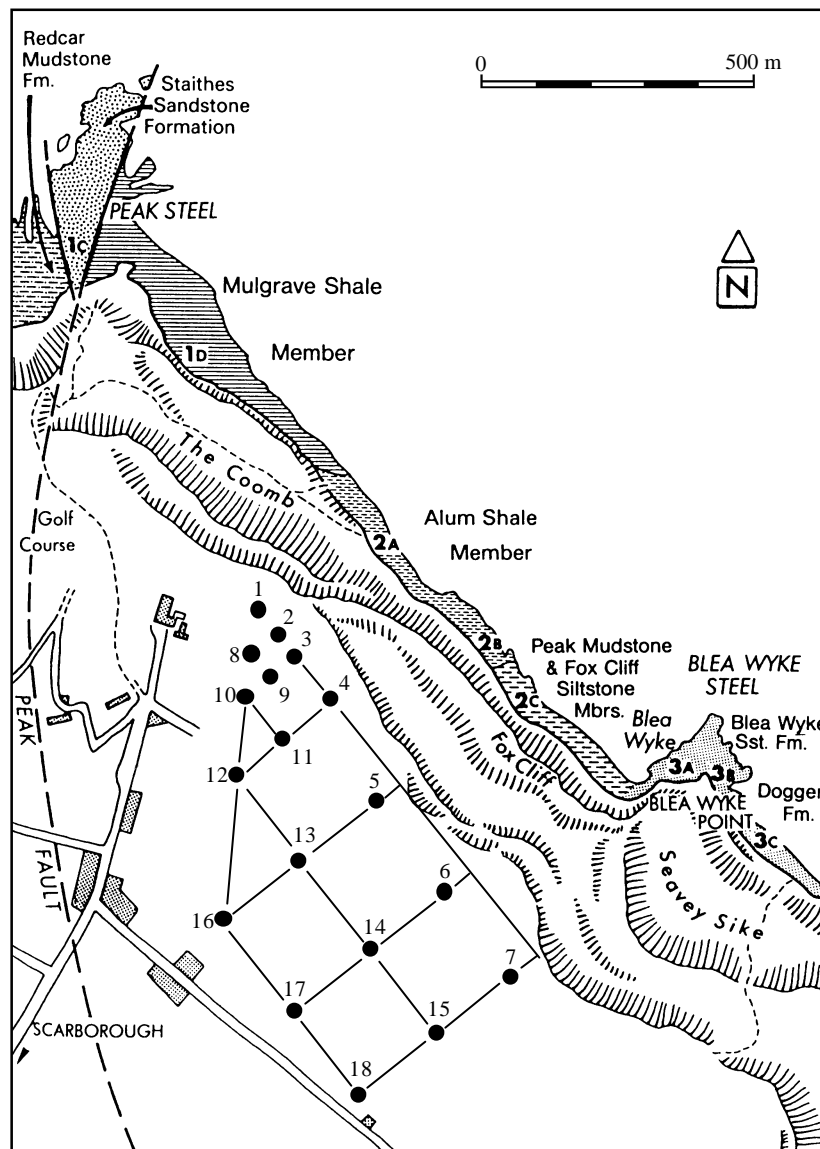


Figure II.6 : Disposition des sondages sur le site de Ravenscar (carte d'après Rawson & Wright, 1992). Les puits, à l'est de la faille de Peak, sont numérotés de 1 à 18.

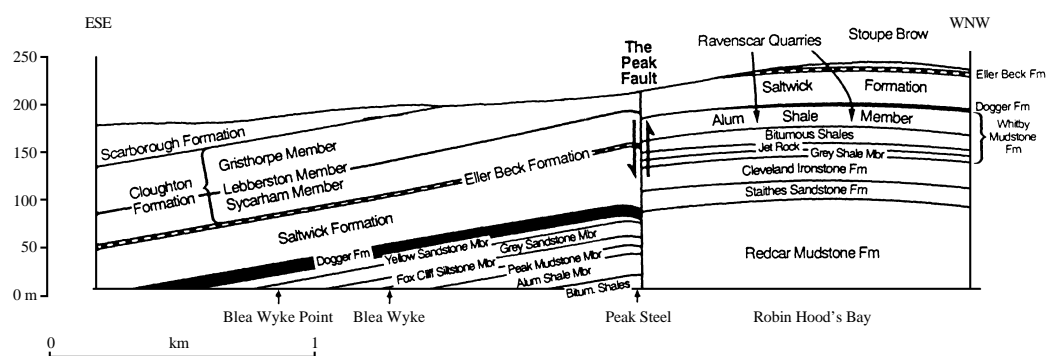


Figure II.7 : Coupe géologique schématique du Ravenscar Group au niveau de la faille de Peak à Ravenscar (d'après Rawson & Wright, 1992). Noter l'épaississement de la Saltwick Formation à l'est de la faille.

B. Echantillonnage des grès du Ravenscar Group

1. Procédure d'échantillonnage

Deux sites distants de 10 kilomètres ont été étudiés en détail par les sédimentologues de l'IFP : Long Nab (LN), près de Cloughton Wyke, et Ravenscar (RV) (figure II.1). Pour chacun d'eux, nous disposons d'observations de surface (falaise côtière) et d'un grand nombre de sondages carottés rapprochés (parfois distants de moins de 50 m), forés en arrière de la falaise. Deux catégories d'échantillons ont été analysés (figure II.8) :

- ceux issus de prélèvements disponibles qui ont été effectués pour mesurer les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, densité) : ce sont les *plugs* ; ils proviennent des différents sondages et sont issus des formations gréseuses et des parties cohérentes des carottes ; leur espacement est généralement de l'ordre de 25 à 30 centimètres ;

- ceux issus de prélèvements supplémentaires destinés à l'étude des variations de composition chimique à très petite échelle : ce sont les sections ; dans les sections de grès, l'espacement entre échantillons voisins est de 3 cm environ ; des sections ont également été réalisées dans les niveaux argileux, moins cohérents, l'espacement entre échantillons est alors de l'ordre de 10 cm.

Cette stratégie d'échantillonnage permet d'apprécier la variabilité chimique à diverses échelles : au sein d'un banc, en utilisant les sections, à l'échelle d'une formation avec l'aide des plugs. On pourra, par ailleurs, comparer ces deux échelles de variabilité. Enfin, le nombre important de sondages carottés rend possible l'étude de la variabilité latérale de composition des différents bancs et faciès sédimentaires.

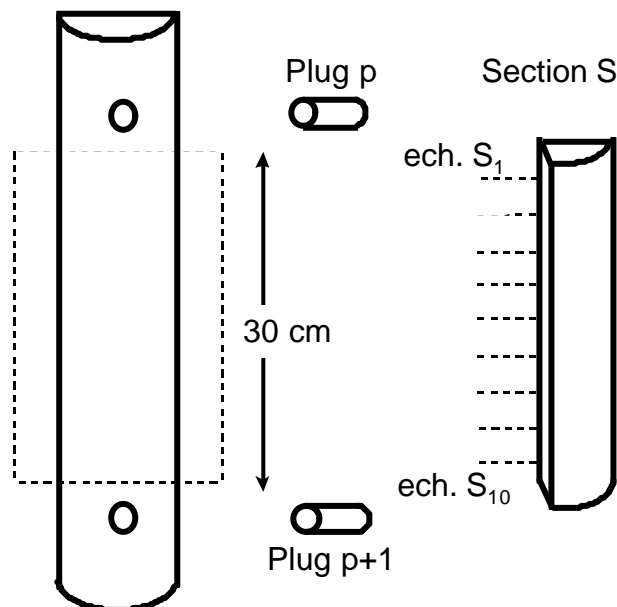


Figure II.8 : Procédure d'échantillonnage sur les carottes de sondages.

2. Sondages et formations étudiés

Sur le site de Long Nab, un seul sondage, LN15, a été sélectionné. Il ne traverse que les couches les plus jeunes du Ravenscar Group, à savoir celles de la Scalby Formation. Trois sections (A, B, C) ont été prélevées dans les grès estuariens du Moor Grit Member et une (D) dans un niveau argileux sus-jacent. Les plugs ont été prélevés de part et d'autre des sections.

Sur le site de Ravenscar, 18 sondages ont été réalisés suivant une grille au maillage variable. L'espacement entre deux sondages augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point de référence constitué par le puits RV1 (figure II.6). Les sondages sont situés à l'Est de la faille de Peak, où les couches présentent un pendage notable et certaines des formations s'épaississent de manière importante (figure II.7). Six sondages ont été retenus (figure II.3) :

- RV18, le plus profond de tous ; il présente l'intérêt de traverser toutes les formations du Ravenscar Group, à l'exception du haut de la Scalby Formation. Cependant, le Moor Grit Member est commun à LN15 et RV18.
- RV10, qui traverse une grande partie des Grès de Ravenscar, depuis le Millepore Bed Member jusqu'aux grès marins de l'Ellerbeck Formation.
- RV4 et RV17, pour lesquels seul le Sycarham Member été échantillonné dans sa totalité.
- RV7 et RV15 dont on a retenu les grès littoraux formant la base de la Scarborough Formation.

Les sondages du site de Ravenscar correspondent à des niveaux plus profonds qu'à Long Nab et une plus grande variété de faciès a pu y être échantillonnée. De ces six sondages, seul RV18 a fait l'objet d'un double échantillonnage (plugs et sections). Les sections prélevées dans les niveaux gréseux et argileux de ce sondage sont décrits dans le tableau II.1. Pour les autres sondages, seuls les plugs ont été utilisés. L'échantillonnage complet réalisé est récapitulé sur la figure II.3.

section	granulométrie	faciès	formation
RV18A	grès	remplissage fluviatile	Moor Grit Member, Scalby Formation
RV18B	grès	upper shoreface	Scarborough Formation
RV18C	grès	chenal distributaire	Sycarham Member, Cloughton Formation
RV18D	shale	argiles de plaine deltaïque	Sycarham Member, Cloughton Formation
RV18F	grès	chenal distributaire	Saltwick Formation
RV18G	shale	argiles de plaine deltaïque	Saltwick Formation
RV18H	shale	argiles de plaine deltaïque	Saltwick Formation
RV18I	shale	argiles de plaine deltaïque	Sycarham Member, Cloughton Formation
RV18J	shale	argiles marines	Scarborough Formation
RV18K	grès	chenal distributaire	Gristhorpe Member, Cloughton Formation

Tableau II.1 : Sections échantillonnées sur les carottes du sondage RV18.

3. Description des faciès sédimentaires échantillonnés

L'interprétation sédimentologique des sondages du Ravenscar Group a été faite par Eschard et al. (1988 ; 1994). Dans ces études, les différents faciès échantillonnés sous la forme de plugs ou de sections sont numérotés de 1 à 23. Cette numérotation a été reprise ici par commodité. Ces faciès, regroupés par environnements de dépôt, sont décrits ci-dessous. On peut également se reporter à la figure II.2 pour retrouver l'organisation de ces faciès dans les différents environnements.

a. Complexe estuarien

Faciès 23 : grès propres de remplissage fluviatile

Ces grès sont visibles à la base de la Scalby Formation et constituent les grès du Moor Grit Member. Ils ont été déposés dans des chenaux fluviatiles formés dans un contexte estuarien. Ce sont des grès propres, moyens à grossiers, à stratifications entrecroisées en auges (*trough cross-bedding*) et très matures (quartz arénites). Ils offrent des propriétés pétrophysiques très intéressantes (porosité 20 %, perméabilité 1000 mD). Les sections A, B du sondage LN15 et la section A du sondage RV18 appartiennent à ce faciès.

b. Plaine deltaïque

Faciès 3 : grès propres de chenaux à méandres

Ces grès sont de granulométrie moyenne, à stratifications entrecroisées planes ou en auges, matures (quartz arénites faiblement feldspathiques). Leurs propriétés pétrophysiques sont moyennes à bonnes ($\phi = 20\%$, $K = 400$ mD). Ces grès se trouvent dans le haut de la Scalby Formation et accessoirement dans la Saltwick Formation.

Faciès 7 : grès faiblement argileux de chenaux à méandres

Ces grès sont semblables aux grès du faciès 3, avec un contenu en argiles et/ou en micas plus important, impliquant des propriétés pétrophysiques moins bonnes (porosité $< 20\%$, perméabilité de l'ordre de 200 mD). Ces grès sont présents essentiellement dans le Gristhorpe Member et la Saltwick Formation et échantillonnés sous la forme de sections (K et F) sur le sondage RV18. On peut également les trouver dans le haut de la Scalby Formation. Les dimensions de ces grès sont variables ; Mjos & Prestholm (1993) montrent que les grès des chenaux deltaïques de la Saltwick Formation ont une puissance de 4 à 20 m et une extension latérale de 100 à 600 m.

Faciès 2 : grès propres de chenaux distributaires

Ce faciès de plaine deltaïque caractérise l'ensemble des grès du Sycharham Member (échantillonnés via la section C, sondage RV18). Ils présentent la particularité d'être amalgamés. Ceux-ci sont des sublitharénites faiblement feldspathiques, moyens, à stratifications entrecroisées en auges. Ils peuvent être riches en ciment ferrifère (sidérite généralement oxydée). L'abondance de ce ciment est cependant très variable comme le montrent les variations de coloration brune à l'échelle du centimètre. La perméabilité est assez élevée, de l'ordre de 500 mD.

Faciès 13 : dépôts de débordement, épandages de crevasse

Ce sont des grès fins et des silts, argileux et micacés, déposés sur la plaine deltaïque, lorsque le cours d'eau quitte son lit du fait d'un apport d'eau important. Leur épaisseur est faible, de 0,5 à 1 m environ. Ils peuvent s'étendre latéralement sur plusieurs centaines de mètres. Les porosités et perméabilités de ces niveaux sont faibles. Une des particularités de ce faciès est de contenir une fraction feldspathique plus importante que les grès de chenaux.

Faciès 18 : boues continentales, plaine d'inondation

Ces niveaux fins sont déposés dans la plaine deltaïque, entre les chenaux distributaires. Ils sont homogènes, sombres et constitués essentiellement de matrice argileuse. Leur contenu en débris ligniteux peut être parfois élevé. Ce faciès a été échantillonné sous la forme de sections (D, I, H et G) dans le sondage RV18.

c. Lagon

Faciès 6 : grès lagunaires faiblement argileux

Ce faciès se rencontre dans les formations Scalby et Cloughton. Il consiste en des silts et des grès fins, argileux ou parfois propres, de faible épaisseur. Les grès constituent des objets tabulaires de puissance décimétrique et continus sur plusieurs centaines de mètres.

d. Littoral et avant-côte (*shoreface*)

Faciès 9 : grès de plage

Ces grès, plutôt micacés et parfois riches en fer, présents dans la formation Ellerbeck sont fins à moyens, bien classés et présentent des stratifications entrecroisées planes obliques. La présence de traces de racines permet de conclure au développement d'un sol sur ces sédiments.

*Faciès 1 : grès propres d'avant-côte (*upper shoreface*)*

Ces sédiments se sont déposés dans la zone de battement des vagues. Ils sont constitués de grès fins, propres, à stratifications entrecroisées en mamelons (*hummocky cross-bedding*) ou à rides de vagues. Ces grès sont peu perméables. On les trouve dans la formation d'Ellerbeck.

*Faciès 5 : grès faiblement argileux d'avant-côte (*middle shoreface*)*

Ces sédiments, fins à très fins, sont semblables aux sédiments du faciès d'upper shoreface mais contiennent plus d'argiles et de micas. Ils peuvent être également riches en feldspaths (Scarborough Formation, voir la section B du sondage RV18). Les grès présentent des figures sédimentaires de type rides de vagues et stratifications entrecroisées en mamelons.

*Faciès 11 : grès très argileux d'avant-côte (*lower shoreface*)*

Ce sont des sédiments riches en argiles et micas et dont les caractéristiques sont voisines de celles du faciès précédent.

Ces deux derniers faciès caractérisent les grès littoraux des formations Scarborough et Ellerbeck.

*Faciès 14 : grès à ciment ferrifère, *hardground**

Il s'agit de grès totalement imperméable, du fait de l'importante cimentation ferrifère. Ce faciès se rencontre dans les niveaux littoraux tels que le Millepore Bed Member ou l'Ellerbeck Formation, tout en restant relativement rare.

e. Zone maritime (offshore)

Faciès 8 : grès argileux, marin

Ce faciès est caractéristique d'un environnement marin peu profond. Il est constitué de grès fins plus ou moins argileux, à très faible perméabilité. Il constitue un des faciès rencontrés dans le Millepore Bed Member.

Faciès 15 : boues marines

Il s'agit de niveaux argileux sombres, déposés dans un contexte purement marin. Ces niveaux sont laminés et faiblement bioturbés. Ils sont présents dans le Millepore Bed Member.

Faciès 20 : carbonates marins sableux et argileux

Ce faciès est caractéristique de la passée franchement marine de la Scarborough Formation.

Cet inventaire montre qu'un très grand nombre de faciès, depuis le milieu continental jusqu'au domaine marin peu profond, ont pu être échantillonnés sur plusieurs sondages, afin de caractériser le mieux possible les variabilités de composition chimique et minéralogique. Cet échantillonnage dense représente près de 500 prélèvements dont plus d'une centaine sous la forme de sections. Le lecteur peut se référer directement au chapitre III consacré à l'étude et à l'interprétation de ces résultats.

II. Les Grès d'Annot

A. Géologie des Grès d'Annot

1. Présentation générale

Les Grès d'Annot constituent une formation gréseuse turbiditique déposée durant l'Eocène supérieur et l'Oligocène inférieur. Ces dépôts de plus de 1000 m d'épaisseur ont rempli des gouttières morphologiques façonnées lors de la formation du bassin d'avant-pays alpin (bassin nummulitique). Les Grès d'Annot affleurent dans plusieurs secteurs du sud-est de la France entre Barcelonnette et Nice. Six principaux sites ont fait l'objet d'importantes études sédimentologiques : Contes, Peira-Cava, Annot, le Massif du Grand Coyer, le Massif des Trois Evêchés et le Massif de Sanguinière (figure II.9). Cette série est mondialement connue depuis les travaux de Bouma (1959, 1962) qui a défini la séquence type des turbidites de basse densité à Peira Cava et ceux de Stanley (1961) relatifs à l'étude des faciès de grès déposés dans un contexte de cône sous-marin près d'Annot. Depuis lors, cette série continue d'intéresser les sédimentologues du fait du grand nombre d'affleurements de qualité dans les massifs alpins qui permettent ainsi la reconstitution de l'architecture spatiale des réservoirs gréseux turbiditiques (par exemple Joseph & Ravenne, 1998 ; Hurst et al., 1999).

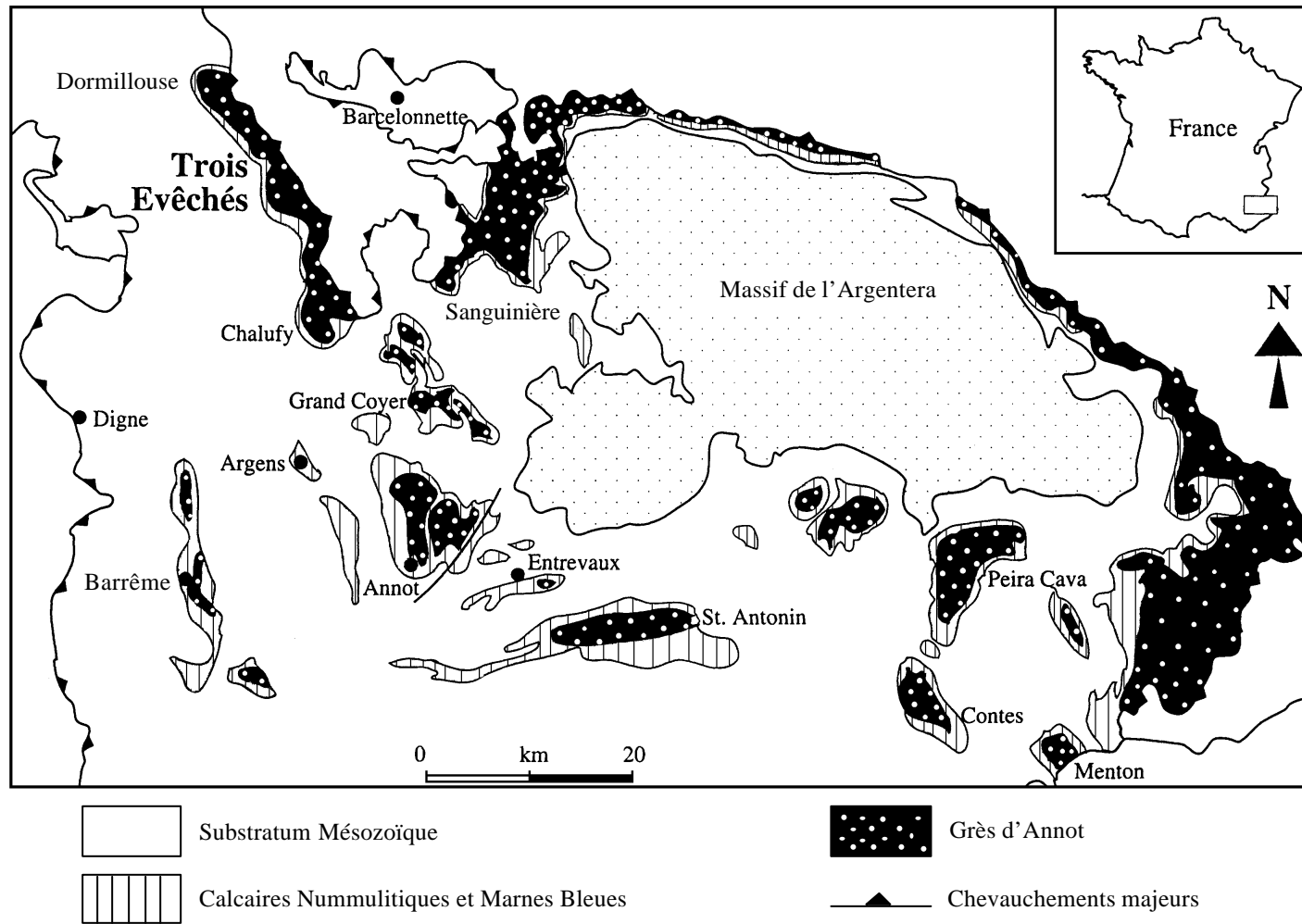


Figure II.9: Localisation géographique des formations étudiées et carte géologique du Sud-Est de la France mettant en évidence les affleurements des Grès d'Annot (modifié d'après Hurst et al., 1999).

2. Environnement de dépôt et cadre structural

Le dépôt des Grès d'Annot s'est déroulé dans un contexte de cône sous-marin (figure II.10), caractérisé par l'accumulation de turbidites sur un substratum constitué des Marnes Bleues et Brunnes. Cette sédimentation résulte de l'apport soudain de matériel détritique issu essentiellement du bloc corso-sarde (Jean et al. 1985 ; Ravenne et al., 1987), lors de la phase tectonique amorçant l'ouverture de la mer Ligure. Le dépôt des grès d'Annot s'est effectué dans des bassins étroits et confinés (gouttières) (figure II.11), probablement séparés par des hauts-fonds, conduisant à la formation d'*onlaps* (biseaux d'aggradation) remarquables sur les flancs des bassins (Jean et al., 1985). Ces dépressions se sont développées lors d'une phase de compression dans le cadre de la convergence alpine au cours de l'Eocène. Un régime tectonique relativement complexe, caractérisé par des mouvements de compression et d'extension, a favorisé la formation de fossés étroits, orientés nord-ouest/sud-est, dont les dimensions ont pu atteindre une centaine de kilomètres de long et une dizaine de kilomètres de large (Jean et al., 1985). Plusieurs émissaires de direction nord-sud ont pu alimenter les différents fossés (Stanley, 1961, 1975) (figure II.11). Les mesures des paléocourants, orientés principalement dans la direction d'élongation des bassins, vont dans le sens d'une alimentation depuis le sud (Stanley, 1975 ; Elliott et al., 1985 ; Jean et al., 1985 ; Sinclair, 1994), même si, localement, ces mesures impliquent des sources différentes (Jean et al., 1985). Le dépôt successif de turbidites finit par combler les dépressions, aboutissant à des dépôts marins peu profonds (Sinclair, 1993), voire à un comblement par un système deltaïque progradant pour le sommet de la formation (Heller & Dickinson, 1985). Dans le Massif de Sanguinière, la présence de deux niveaux conglomératiques (coulées de débris, *debris-flows*), épais de 10 à 20 m et repérés à une échelle régionale, montre que la sédimentation a été perturbée par des événements catastrophiques de grande ampleur tels que séismes ou crues (Jean et al., 1985 ; Ravenne et al., 1987). Ces *debris-flows* ne sont pas présents dans le secteur d'Annot, ce qui constitue un argument en faveur de l'absence de continuité entre les différents bassins de sédimentation.

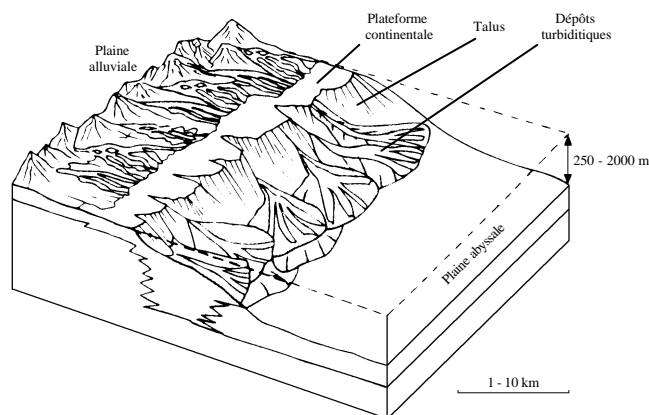


Figure II.10 : Modèle de dépôts turbiditiques en milieu marin profond (modifié d'après Reading, 1996).

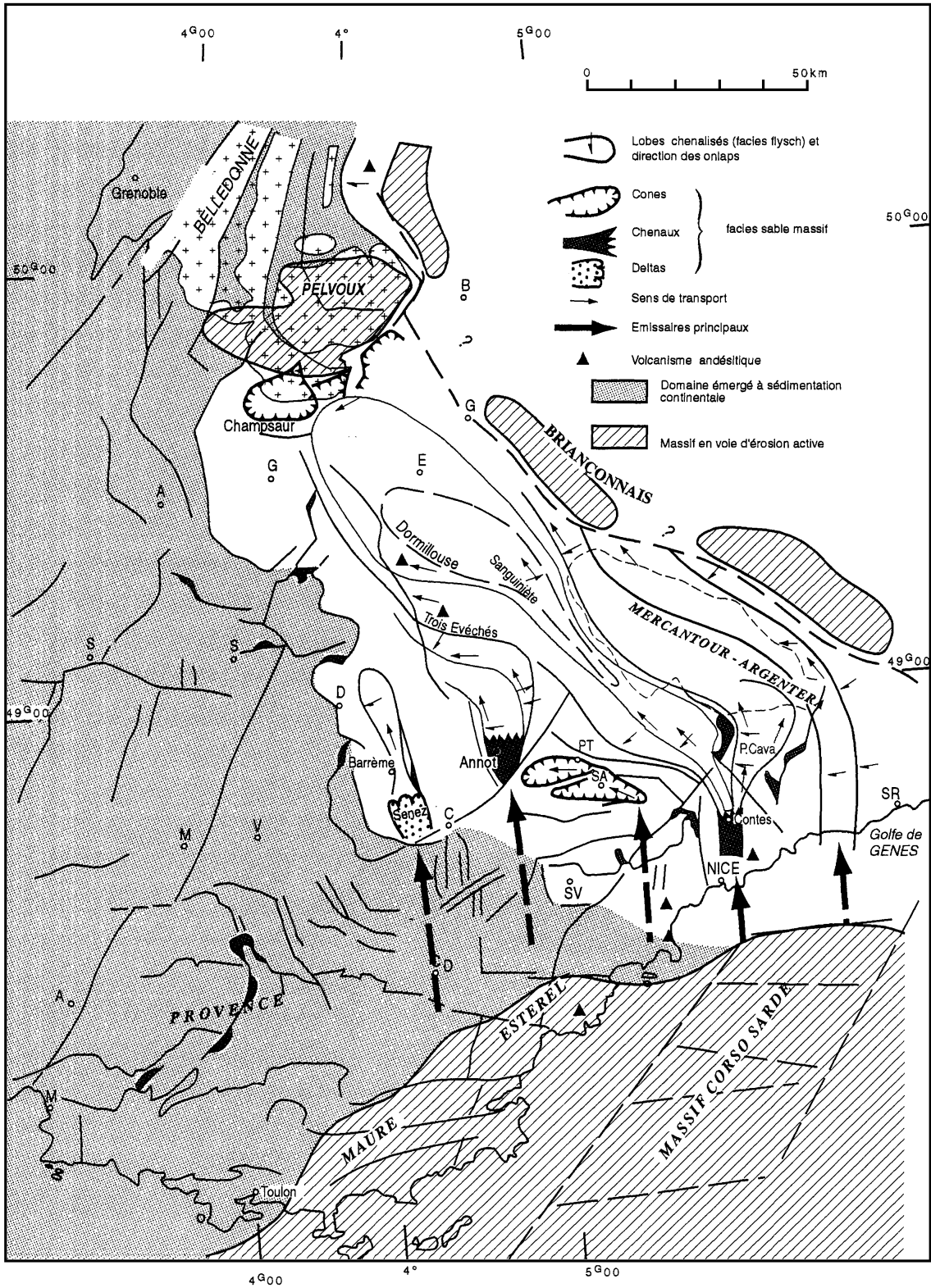


Figure II.11 : Paléogéographie et morphologie des bassins de sédimentation lors de la mise en place des Grès d'Annot (d'après Ravenne et al., 1987).

3. Lithostratigraphie

Les Grès d'Annot constituent une formation gréseuse incluse dans un cycle de sédimentation marine fortement influencée par les mouvements tectoniques (Ravenne et al., 1987). Ce cycle forme la « Trilogie Priabonienne » définie par Boussac (1912) (figure II.12). A la base de cette série s'est déposé un faciès de plate-forme, le Calcaire Nummulitique, en discordance angulaire sur un substratum d'âge Mésozoïque. Le haut de la formation calcaire est enrichi en marnes et se caractérise par des phénomènes de resédimentation gravitaire (Ravenne et al., 1987). Ces calcaires sont surmontés par les Marnes Bleues, riches en calcaire et à faune pélagique. Vers le sommet, du fait de l'augmentation de matériel détritique dans les marnes, celles-ci deviennent les Marnes Brunes, plus riches en argiles et en sables. La formation des Grès d'Annot, résultant de la sédimentation par processus gravitaires, repose en *onlap* sur les Marnes Bleues et Brunes, soulignant ainsi les paléopentes. Ce sont surtout des grès massifs et grossiers déposés dans de larges chenaux au Sud (Annot, Contes). Plus au Nord, ils laissent place à des corps gréseux plus étendus latéralement et à des niveaux riches en argiles dans les parties distales (Joseph & Ravenne, 1998). Ainsi, la bathymétrie estimée pour les premiers dépôts gréseux est de l'ordre de 900 m à Annot et de 3500 m, plus au Nord, dans la zone de Sanguinière (Ravenne et al., 1987). La formation gréseuse est caractérisée par la succession de bancs massifs amalgamés et de niveaux dits hétérolithiques formés par l'alternance de bancs gréseux décimétriques et de niveaux argileux. Les grès d'Annot ont une épaisseur variable de quelques centaines de mètres à plus de 1200 m suivant la paléotopographie. Dans le Massif de Sanguinière, deux niveaux conglomératiques de debris-flow intercalés dans la formation gréseuse ont perturbé la sédimentation normale des grès à l'échelle régionale. Ils permettent aujourd'hui de corréliser les unités gréseuses. Au sommet, les Grès d'Annot évoluent vers une moindre chenalisation et laissent place à des silts bruns appelés Marnes Brunes Supérieures qui traduisent un comblement progressif du bassin (Ravenne et al., 1987). Enfin, la surrection alpine à la fin de l'Oligocène et au début du Miocène, entraîne l'érosion des Grès d'Annot et leur couverture par la formation des Schistes à Blocs, olistostrome sous-marin (Kerckhove, 1964), auquel succède la mise en place de la Nappe de l'Autapie qui recouvre une grande partie des grès.

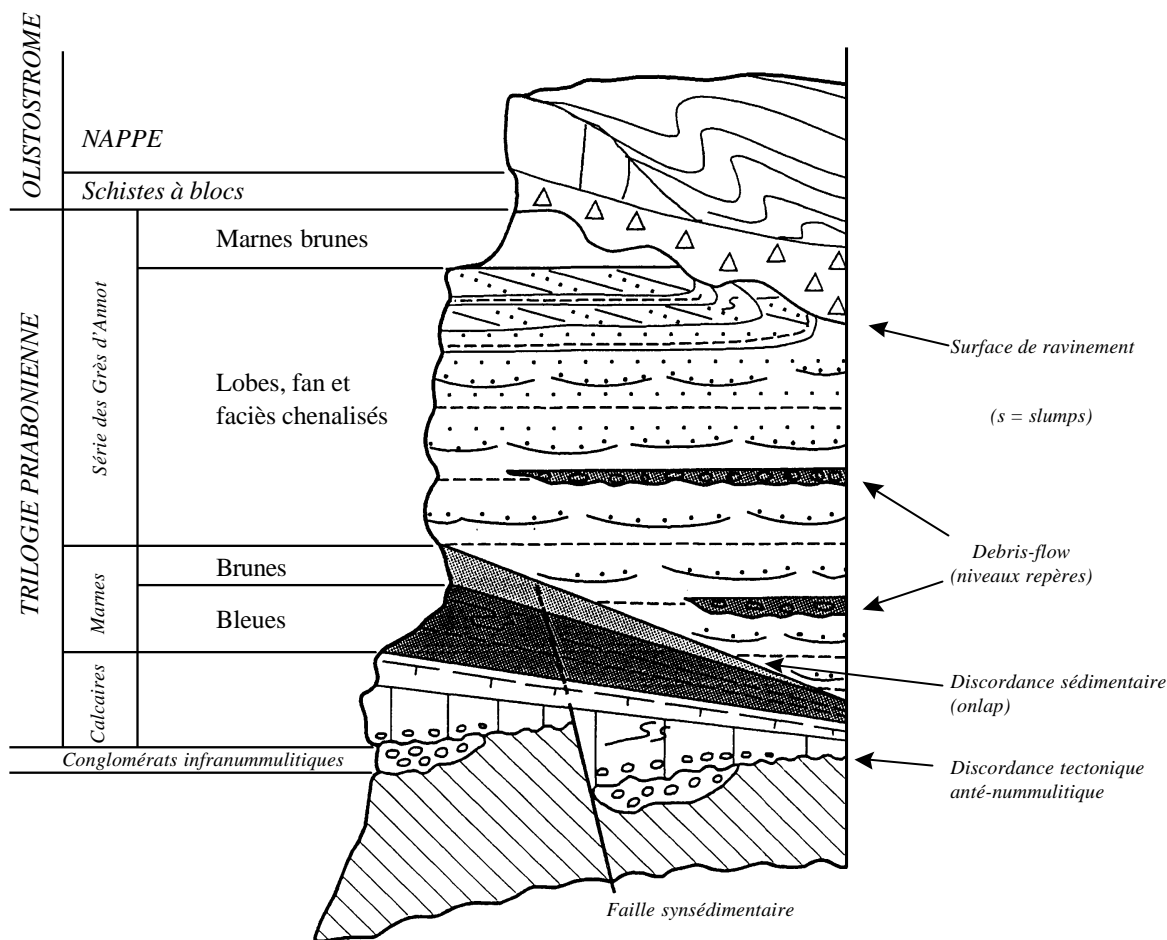


Figure II.12 : Lithostratigraphie schématique (sans échelle) de la série Priabonienne (modifié d'après Ravenne et al., 1987). L'épaisseur de la série peut dépasser 1000 m.

B. Echantillonnage des Grès d'Annot

1. Sites de prélèvements

Les sites échantillonnés (figure II.13) sont Braux et Annot dans la partie Sud du bassin, Col de la Moutière, Caïre Brun et Cime Dieu de Delfy dans le Massif de Sanguinière (au NE) et Cime de la Blanche et Chalufy dans le Massif des Trois Evêchés (au NO). Les sites de prélèvements qui appartiennent aux deux principaux sous-bassins, correspondent à différents contextes sédimentaires (sédimentation proximale à distale) et à des configurations morphologiques variables (Joseph & Ravenne, 1998) :

- les sites d'Annot et de Braux sont situés dans la partie proximale du bassin confiné d'Annot et correspondent à des dépôts chenalisés, riches en sable, massifs, en *onlap* sur les Marnes Bleues (Ravenne et al., 1987 ; Sinclair, 1993 ; Hilton, 1995).

- le site de Cime Dieu de Delfy correspond à la partie proximale du bassin confiné du Massif de Sanguinière. Ce bassin semble faire partie du système de dépôt alimenté au niveau de Contes situé plus de 50 km au sud-est (figure II.11). Au moins deux cycles de dépôt ont été caractérisés marquant l'évolution d'un complexe progradant de corps gréseux amalgamés vers des chenaux très érosifs, incisant des dépôts turbiditiques de haute densité (Joseph & Ravenne, 1998). Les deux *debris flows* régionaux sont repérés sur ce site.
- les sites du Col de la Moutière et de Caïre Brun font partie du même système mais correspondent à une situation plus distale.
- les sites de Cime de la Blanche et de Chalufy, dans le Massif des Trois Evêchés semblent être une extension distale du système de dépôt de Sanguinière, dans un bassin élargi (figure II.11). Les corps gréseux sont organisés en unités génétiques représentant essentiellement deux évolutions : une évolution progradante, dominée par une alternance argile/grès (hétérolithique) correspondant à des dépôts latéraux (levées) lors de l'activité d'un chenal, et une évolution rétrogradante, dominée par des turbidites de haute densité, correspondant au remplissage des chenaux. Ces unités sont regroupées en deux principales séquences de progradation/rétrogradation séparées par une surface d'inondation (Joseph & Ravenne, 1998).

Du point de vue stratigraphique, les échantillons appartiennent soit à la formation des Grès d'Annot soit aux Marnes Bleues sous-jacentes (pour Braux, Annot, Cime Dieu de Delfy et Chalufy). Les échantillons de Grès d'Annot prélevés sur les sites de Braux, Cime de la Blanche et Chalufy proviennent de la partie basale de la formation, en onlap sur les Marnes Bleues. Les échantillons provenant du Col de la Moutière, Caïre Brun et Cime Dieu de Delfy sont pris autour des niveaux repères que constituent les deux *debris-flow* DBF1 et DBF2. Les échantillons d'Annot (secteurs de la Chambre du Roi et des Scaffarels) sont situés stratigraphiquement au-dessus de ceux de Braux, mais leur situation stratigraphique par rapport aux autres sites de prélèvement n'est pas connue.

2. Procédure d'échantillonnage

L'essentiel de l'échantillonnage a été effectué par coupes verticales, dans lesquelles le pas des prélèvements varie en fonction de la nature des objets. Dans les faciès massifs, ce pas est en général de l'ordre de 30 cm (3 échantillons par m) ; dans les faciès à laminations bien visibles, il est moins important, de 2 à 3 cm (10 échantillons sur 30 cm). Les échantillons ainsi prélevés forment des sections. Les principales coupes échantillonnées sont représentées sur les figures II.14a à II.14d.

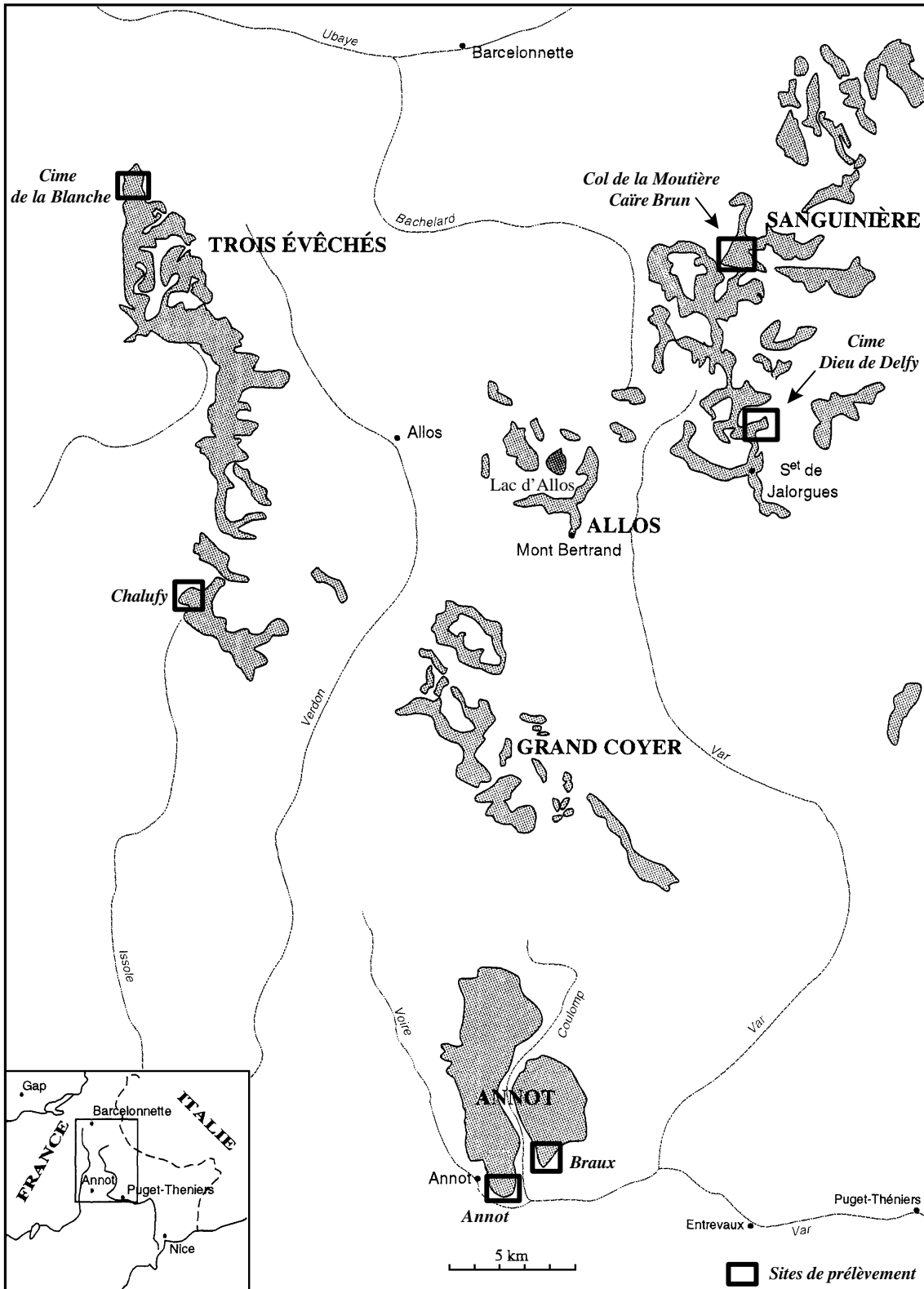


Figure II.13 : Principaux affleurements des Grès d'Annot entre Barcelonnette et Annot et localisation des sites de prélèvement (modifié d'après Joseph & Ravenne, 1998).

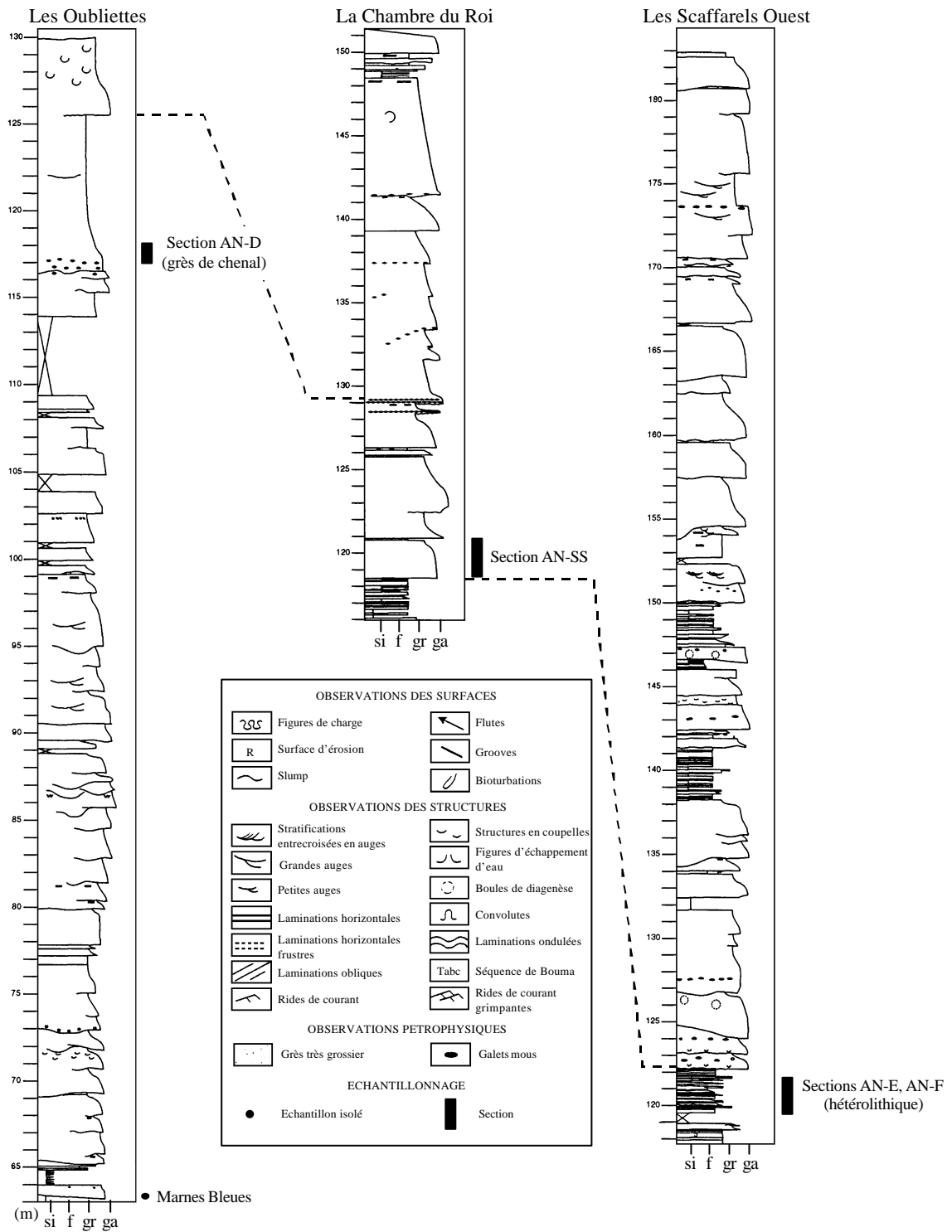


Figure II.14a : Echantillonnage sur le site d'Annot (coupe d'après Garin, 1998). Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

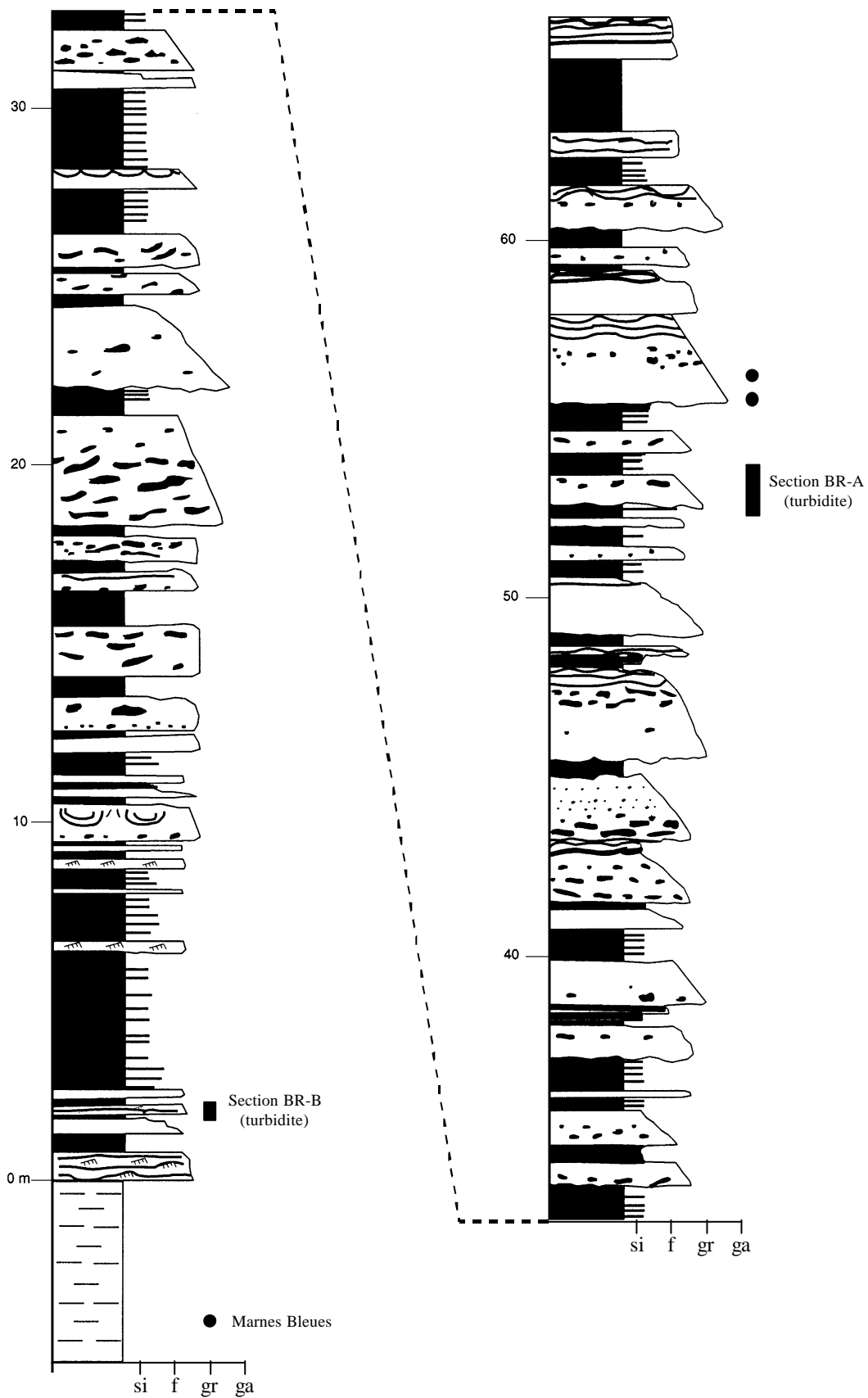


Figure II.14b : Echantillonnage sur la coupe de Braux (coupe d'après Hilton, 1995). Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

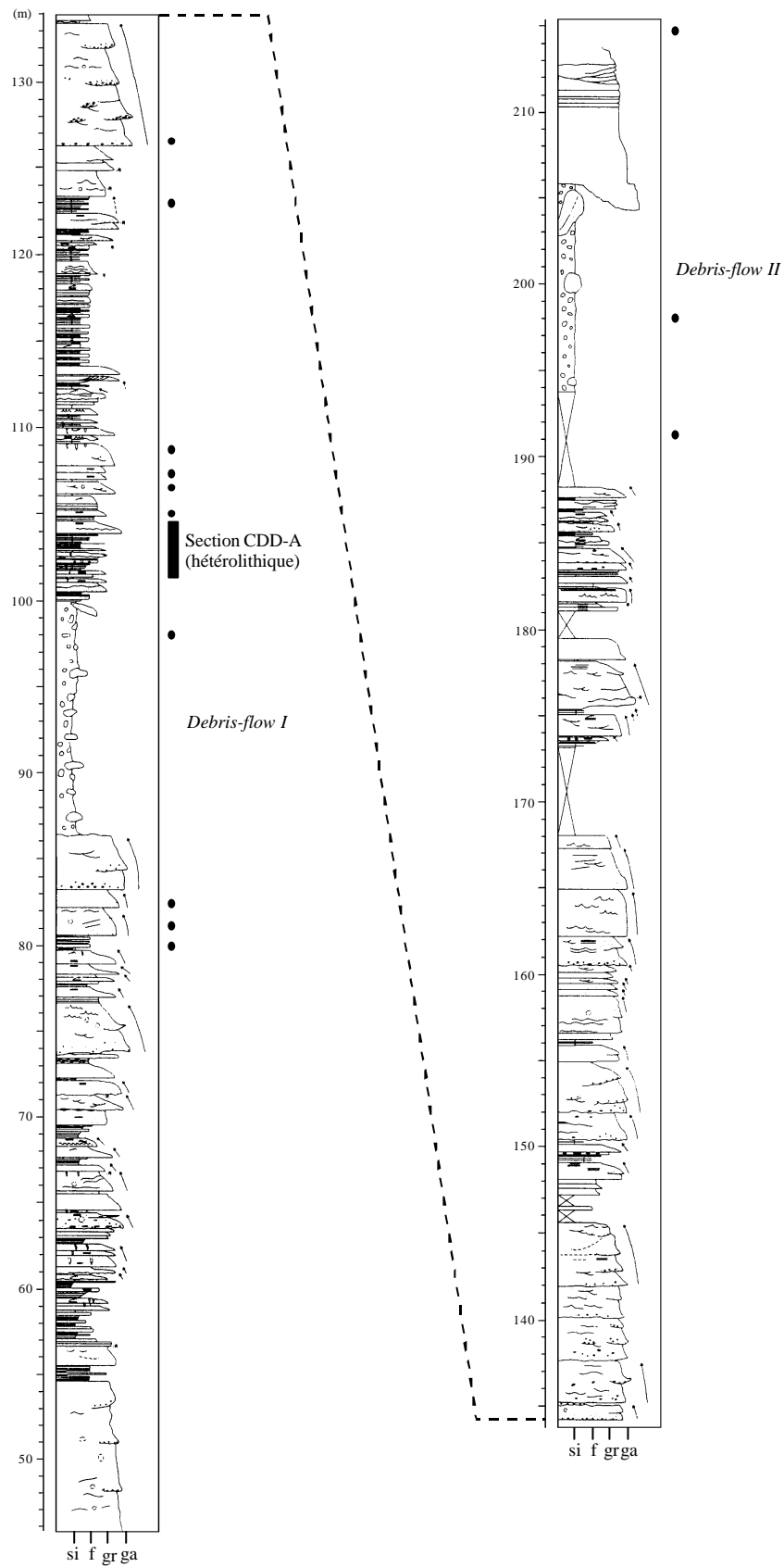


Figure II.14c : Echantillonnage sur le site de Cime Dieu de Delfy (coupe d'après Joseph & Ravenne, 1998).
Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

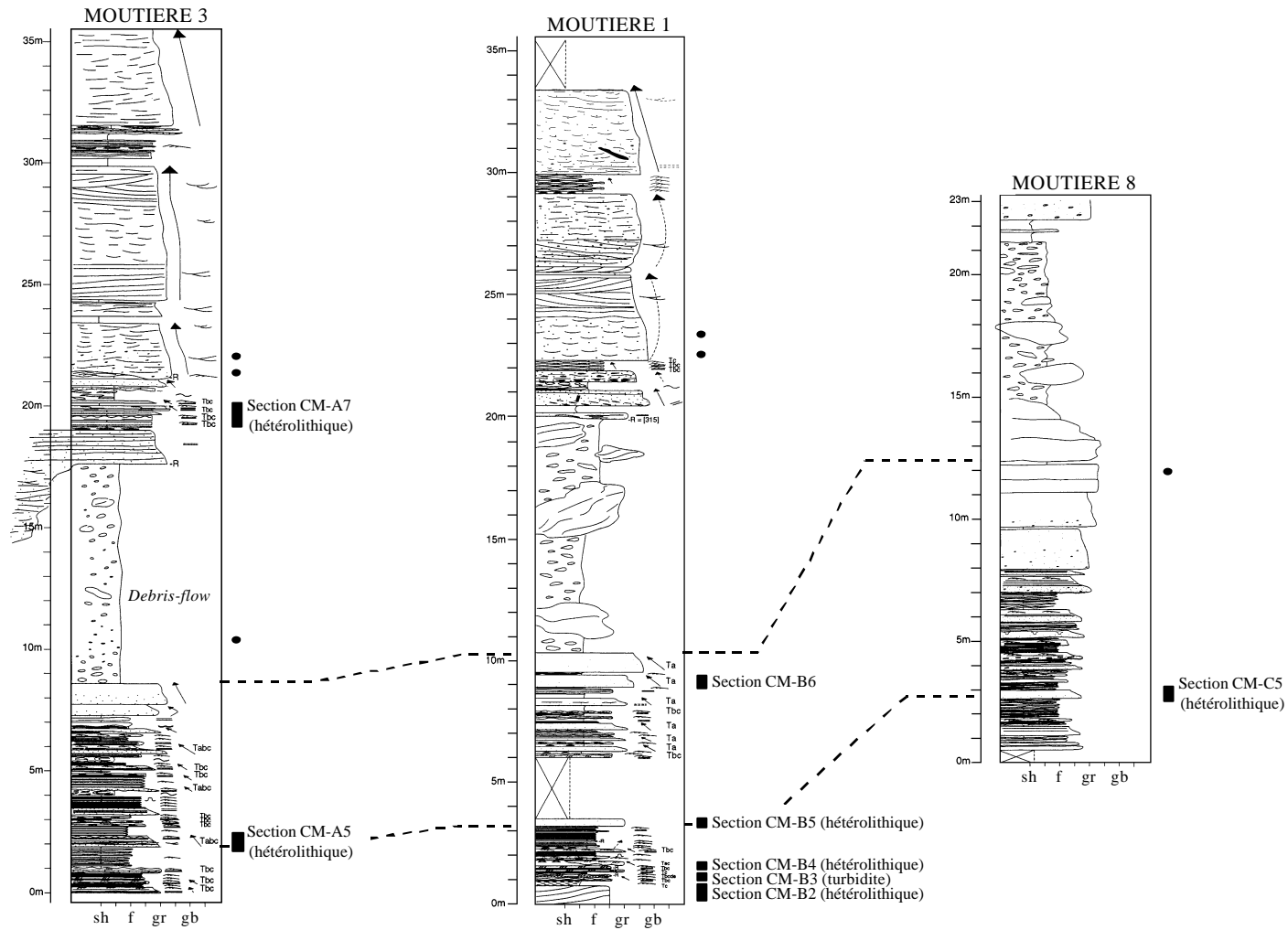


Figure II.14d : Echantillonnage sur le site du Col de la Moutière (coupes d'après Joseph & Ravenne, 1998). Les coupes 1 et 3 sont distantes de 200 m. Les coupes 1 et 8 sont distantes de plus de 500 m. Légende de granulométrie : sh, niveau argileux ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; gb, galets et blocs.

3. Descriptions des faciès échantillonnés

Les échantillons prélevés sur les différents sites peuvent être classés dans huit catégories de faciès sédimentaires. Ce découpage a été défini tant à partir des observations sédimentologiques qu'à l'aide des résultats de l'étude géochimique.

a. Faciès de remplissage de chenal

Ce sont des grès essentiellement grossiers à très grossiers, parfois très ravinants, échantillonnés dans le détail à Annot (section AN-D, figure II.14a), au Col de la Moutière et à Caïre Brun : sur ce second site, les sections BMC-A et BMC-B, séparées d'une centaine de mètres, permettent d'étudier les variations latérales et verticales au sein de ce faciès. Quelques échantillons isolés de Cime Dieu de Delfy et de Chalufy peuvent être classés dans cette catégorie.

b. Faciès de grès massif

Ces niveaux gréseux sont grossiers à moyens et puissants de quelques mètres (1 à 6 m dans le secteur d'Annot, selon Hilton (1995)). Ils constituent un des faciès les plus abondants et correspondent au remplissage de systèmes proximaux en tresses sous la forme de dépôts amalgamés de turbidites de haute densité, comme le témoigne la présence de certaines figures sédimentaires caractéristiques (Hilton, 1995). Ces barres, massives et homogènes au moins dans leur partie basale, ont été échantillonnées sur les sites d'Annot (section AN-SS, figure II.14a), du Col de la Moutière (section CM-B6, figure II.14d), de Caïre Brun et de Chalufy (section CH4-I).

c. Faciès de « banc de grès »

Il s'agit de niveaux gréseux assez homogènes et réguliers, mais de puissance plus réduite (<1m) et de granulométrie plus fine que les barres massives. Ces niveaux présentent souvent des figures de traction (laminations parallèles, rides de courant). Deux de ces niveaux ont été échantillonnés de façon détaillée à Caïre Brun et Cime de la Blanche (section BL-B). Ces faciès sont généralement associés à des dépôts de lobes en aval de chenaux de haute énergie.

d. Faciès hétérolithique

Ce faciès est ainsi nommé car constitué d'alternances rapides de niveaux argileux centimétriques et de grès peu épais (cm à dm) dont la granulométrie est très variable. Ces grès sont souvent bien classés, moyens à fins, micacés et montrent systématiquement des laminations parallèles ou des rides. Les faciès hétérolithiques correspondent soit aux débordements latéraux de chenaux (levées), soit à des faciès d'abandon de lobes turbiditiques. Ces niveaux ont fait l'objet d'une étude détaillée, en particulier

à Annot (coupe des Scaffarels, sections AN-E et AN-F, figure II.14a) et au Col de la Moutière ; plusieurs niveaux gréseux appartenant à ce faciès ont été découpés en tranches minces pour étudier les variations de composition verticales à petite échelle et les variations latérales sur plusieurs centaines de mètres (sections CM-A5, CM-B5, CM-C5, figure II.14d).

e. Faciès de turbidites de haute densité s.s.

Ces grès ont été prélevés sur le site de Braux (sections BR-A et BR-B, figure II.14b), dans le bassin d'Annot. Ces séquences montrent une succession complexe de grès massifs et grossiers à moyens, à la base, et de grès moyens à fins, laminés, micacés ou argileux au sommet. Ces turbidites ne présentent qu'une partie des structures sédimentaires proposées par Lowe (1982) dans son modèle de séquence de dépôt (figure II.15). Ils correspondent généralement aux dépôts proximaux des lobes turbiditiques.

f. Faciès de turbidites distales (basse densité s.s.)

Ce faciès de grès, à granulométrie moyenne à fine, interrompt la sédimentation normale au Col de la Moutière (section CM-B3, figure II.14d) et constitue les premiers faciès gréseux au dessus des Marnes Bleues à Chalufy (section CH4-E) et à Cime de la Blanche (section BL-A). Ce faciès est typique de la partie distale des lobes turbiditiques. Il présente des figures de rides de courants et de laminations parallèles résultant de l'action d'un courant tractif. Comme précédemment, ce faciès turbiditique ne présente qu'une partie des séquences décrites dans la littérature, notamment par Bouma (1962) (figure II.16).

g. Faciès de coulées de débris (debris-flow)

Les deux *debris-flow* repérés sur le Massif de Sanguinière sont constitués d'éléments très hétérogènes : blocs décamétriques à décimétriques issus de formations différentes (Grès d'Annot, calcaires, quartzites...), galets, pris dans une matrice silteuse et argileuse. La matrice argileuse a été échantillonnée au Col de la Moutière pour le *debris-flow* inférieur (DBF 1) et à Cime Dieu de Delfy pour les deux niveaux repères (figure II.14c).

h. Faciès des Marnes Bleues et Brunnes

Les Marnes Bleues et Brunnes, riches en carbonates et en argiles, ont été prélevées à la base des Grès d'Annot, sur les sites d'Annot, de Braux, de Cime Dieu de Delfy et de Chalufy.

L'échantillonnage de ces différents faciès sédimentaires représente plus de 250 prélèvements sur un secteur géographique très étendu. La liste des échantillons et les résultats d'analyse sont récapitulés en annexe D. Les commentaires et les interprétations relatifs à ces résultats constituent le chapitre IV.

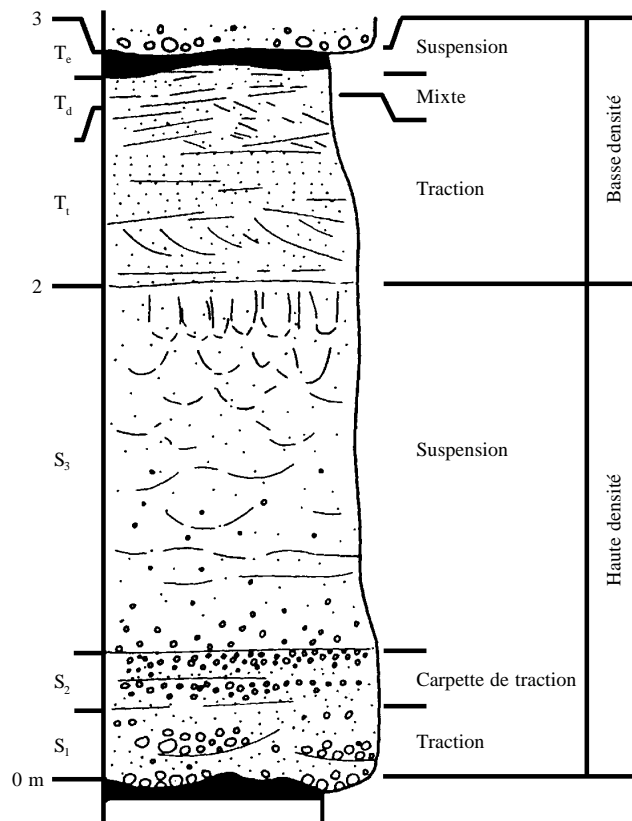


Figure II.15 : Séquence de dépôt d'une turbidite de haute densité suivant le modèle de Lowe (1982).

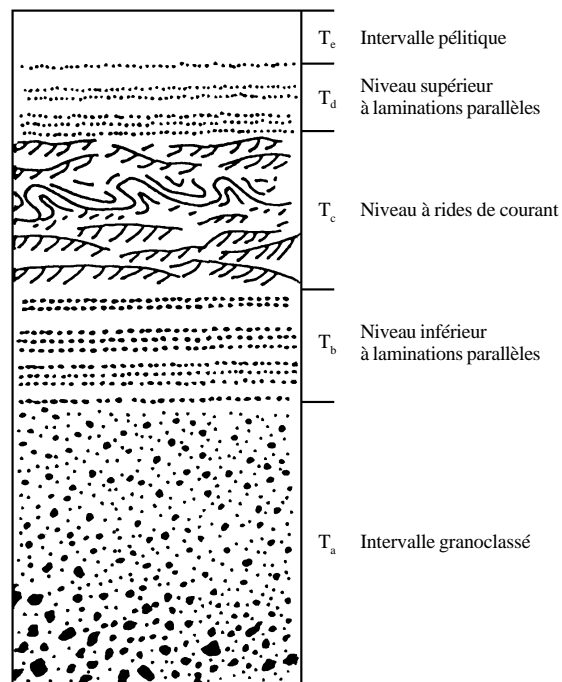


Figure II.16 : Séquence de dépôt d'une turbidite de basse densité (sans échelle), d'après Bouma (1962).

Conclusion

Les deux séries étudiées, bien décrites et comprises sur le plan sédimentologique, ont pu être échantillonnées de manière très dense. Ainsi, le choix de deux exemples correspondant à des environnements de dépôt très contrastés (fluviodeltaïque et marin profond) et l'échantillonnage d'un grand nombre de faciès sédimentaires différents peut être un moyen de discriminer les variations primaires et secondaires de composition. De plus, par un double échantillonnage, il est possible d'apprécier la variabilité verticale à diverses échelles (centimétrique à métrique) aussi bien entre faciès sédimentaires qu'au sein d'un même niveau. Enfin, l'échantillonnage de certains niveaux sur plusieurs sites de prélèvements distants de quelques dizaines à quelques centaines de mètres permet d'apprécier la variabilité latérale de composition des grès.

CHAPITRE III

Variabilité chimique et minéralogique des grès du Ravenscar Group

Introduction

Dans ce chapitre, nous procéderons tout d'abord à une étude pétrographique détaillée afin de préciser la nature et les caractéristiques des minéraux constitutifs des roches réservoirs du Ravenscar Group. Cette caractérisation constitue une étape indispensable pour la compréhension et l'interprétation, en terme de processus physiques et chimiques, de la distribution des compositions chimiques que nous exposerons par la suite. De plus, la prise en compte de la variabilité de composition à différentes échelles verticales et latérales nous permettra de mieux apprécier, par la suite, la validité et la pertinence des interprétations proposées. Les conditions d'analyse ainsi que les résultats complets sont reportés respectivement dans les annexes A, B et C.

I. Description pétrographique

La pétrographie permet de caractériser les minéraux détritiques ainsi que les phases secondaires et de mettre en évidence les relations entre ces phases et la porosité, afin d'apprécier les phénomènes diagénétiques qui ont affecté les grès. Des travaux antérieurs (Kantorowicz, 1984, 1985, 1990 ; Alexander et al., 1988 ; Lott & Humphreys, 1992) ont traité de la pétrographie des grès du Ravenscar Group. Cependant, les sites étudiés et/ou les conditions d'échantillonnage ne sont pas identiques, entraînant des observations différentes et pouvant conduire à des conclusions variables.

Les observations ont été effectuées sur lames minces (en microscopie optique et électronique) ainsi que sur fragments de roche (au MEB). Une partie des lames minces polies a également servi aux analyses élémentaires par microsonde électronique, afin de déterminer la composition chimique des lithoclastes et des minéraux tels que feldspaths, micas et argiles. Enfin, les poudres de roche totale et les fractions fines séparées ont été utilisées pour les caractérisations minéralogiques par diffraction des rayons X. Les conditions d'acquisition de ces diverses méthodes sont précisées en annexe A.

A. Aspect général

L'ensemble des grès de la série fluviodeltaïque est très mature. Selon la classification de Folk (1974), les grès constituent généralement des quartzarénites mais peuvent présenter parfois des compositions de subarkose, notamment dans les niveaux de granulométrie plus fine (Kantorowicz, 1985 ; Lott & Humphreys, 1992). Leurs propriétés pétrophysiques sont souvent intéressantes, en particulier dans le cas des faciès de remplissage de chenal (Saltwick Formation, Sycharham Member, Moor Grit Member), constitués de grains moyens à fins et souvent connectés (porosité de 15 à 25 % et perméabilité de 500 à 5000 mD). A l'opposé, les grès associés à la plaine d'inondation, tels que les faciès d'épandage de crevasse sont peu perméables.

Les divers faciès sédimentaires gréseux sont constitués d'un cortège minéralogique peu variable. Les principaux minéraux présents en quantité variable dans les grès sont le quartz, les feldspaths, les micas détritiques, la kaolinite et la sidérite, aujourd'hui oxydée. D'autres constituants plus accessoires tels que les fragments de roches, les minéraux lourds et les clastes argileux sont également visibles.

Les niveaux argileux (*shales*) et argilo-silteux tels que les faciès de plaine d'inondation présentent une composition minéralogique voisine des grès, avec cependant, une fraction de minéraux argileux plus importante et plus complexe. La description détaillée des assemblages minéralogiques dans les grès et les *shales* permet de souligner les principales différences de composition et d'évolution diagénétique des deux types de bancs.

B. Pétrographie des grès

1. Le quartz

Le quartz est la principale composante détritique et authigène des grès. Il représente 50 à 90 % de leur volume minéral (Kantorowicz, 1985 ; Lott & Humphreys, 1992). Il est présent sous forme de grains (presque exclusivement monocristallins) de 200 μm de diamètre environ. Les grains de quartz sont souvent nourris, mais de manière irrégulière (planches III.1.a, III.1.b). En effet, les surcroissances automorphes sont bien développées en direction de certains pores, mais inhibées sur d'autres surfaces, probablement par la présence « d'impuretés » telles que oxydes, argiles, ou carbonates (sidérite), plaquées à la surface des grains, comme cela a pu être observé sur les grès du Brent en Mer du Nord (Ehrenberg, 1993). Ces surfaces dépourvues de ciment siliceux peuvent également présenter des morphologies très irrégulières, des « golfes », interprétées par Kantorowicz (1985) et Burley & Kantorowicz (1986) comme le résultat de la dissolution d'un ciment carbonaté ayant remplacé partiellement les grains de quartz.

Les pores limités par des surcroissances de quartz sont en général très propres (planches III.1.a, III.1.c) et la présence d'argile secondaire (kaolinite) précipitée dans les pores semble limiter voire empêcher la formation de quartz secondaire (planche III.1.b). C'est dans les niveaux les plus perméables (faciès de remplissage de chenal de la Scalby Formation, du Sycharham Member et de la Saltwick Formation) que les surcroissances de quartz sont les plus développées.

2. Les feldspaths

Les feldspaths sont généralement peu abondants dans les grès étudiés. Dans les échantillons prélevés au voisinage de la surface (sections LN15C, RV18A et les plugs situés autour), le feldspath est même complètement absent. Dans les formations les plus profondes (Sycharham Member, Saltwick Formation) et dans les niveaux isolés par des barrières de perméabilité ou peu perméables (Scarborough Formation, Gristhorpe Member), on rencontre en revanche des grès relativement riches en feldspath (>5%).

Dans la plupart des grès perméables, le seul feldspath identifié en diffraction X (figure III.1 et tableau III.1), au MEB et analysé en microsonde électronique (tableau III.2) ou en EDS-X est une albite pratiquement pure. Cette albite se présente en grains anguleux de taille voisine de celle des grains de quartz, et sous deux formes :

- une forme nettement vacuolaire, avec une microporosité importante, dans laquelle il ne subsiste du cristal initial qu'une trame (planche III.2) ;
- une forme peu poreuse, d'aspect chagriné en lumière naturelle et légèrement moiré en lumière analysée.

La composition chimique presque pure de ces feldspaths et les observations texturales laissent suggérer que ces grains ont été partiellement dissous et/ou albitisés (Boles, 1984 ; Walker, 1984 ; Saigal et al., 1988 ; Milliken, 1989 ; Morad et al., 1990). En effet, la première texture est typique des feldspaths détritiques plagioclases dont la dissolution suit les plans de clivage (planches III.2.a, III.2.b). Ce qu'il reste du minéral est alors purement sodique. Dans certains cas, comme le montrent les observations de fragments de roche au MEB, il semble que le feldspath présente une enveloppe externe non altérée qui pourrait être interprétée comme une surcroissance (planche III.2.c). Toutefois, ces structures n'ont été que rarement rencontrées. Le second type de texture suggère qu'il s'agit d'anciens feldspaths potassiques (Walker, 1984 ; Saigal et al., 1988). Cependant, à la différence des grès du Brent en Mer du Nord (Saigal et al., 1988) ou de ceux de la Gulf Coast (Milliken, 1992), nous n'avons pas observé de feldspath potassique partiellement albitisé.

Il faut noter enfin que les pores cimentés par des argiles secondaires peuvent contenir de petits cristaux idiomorphes d'albite authigène.

Les sections RV18B (grès de *shoreface* fins, Scarborough Formation) et RV18K (chenaux à méandres, Gristhorpe Member), qui sont des grès isolés, intercalés entre des niveaux peu perméables, et les bancs gréso-silteux (faciès d'épandage de crevasse) contiennent en outre du feldspath potassique, comme le montrent les analyses DRX sur poudre non orientée (tableau III.1). Les études antérieures de Kantorowicz (1985) et de Humphreys & Lott, (1992) font également état de la présence de feldspath potassique dans certains bancs de la série Jurassique mais les caractéristiques de ces niveaux gréseux ne sont pas précisées. Dans ces faciès plus fins ou isolés, le feldspath potassique semble donc plus stable ou moins sensible à l'altération que les plagioclases. Comme précédemment, les feldspaths plagioclases sont partiellement ou totalement dissous, et l'on ne trouve que les deux pôles de composition albite et orthoclase (planche III.2.b).

3. Les micas

Le mica détritique (mica blanc) est présent dans presque tous les faciès gréseux, mais il n'est abondant que dans les sables de *shoreface* (comme la section RV18B). Il peut être de composition assez variable. En effet, on trouve des micas purement potassiques, de type muscovite, mais aussi des micas contenant non seulement du potassium, mais également du fer et du magnésium (tableau III.2). Les micas peuvent apparaître tout à fait stables ou bien pseudomorphosés en kaolinite. Dans ce dernier cas, le mica est généralement poinçonné par deux grains de quartz et ses bordures baillent. Les micas kaolinisés se rencontrent surtout dans les formations les plus proches de la surface.

4. Les lithoclastes

Les clastes de matériel argileux peuvent être assez abondants dans la Scalby Formation, en particulier dans la partie sommitale (Alexander et al. 1988), mais ce n'est pas le cas dans les niveaux examinés ici. Dans le Sycarham Member et surtout la Saltwick Formation, on trouve des fragments lithiques fortement transformés et vacuolaires pouvant représenter des roches volcaniques basiques, puisqu'ils contiennent de nombreux petits grains d'oxydes de fer et de titane, ainsi que d'autres clastes de composition plus alumineuse. Les analyses effectuées au MEB et à la microsonde électronique (tableau III.2) montrent que les clastes ont une composition variable en Fe, Ti, K, Mg et Al, apparaissant chimiquement voisins de l'illite, la chlorite, la kaolinite, d'oxydes ou d'un mélange de ces différentes phases.

5. Les minéraux argileux

Les niveaux perméables (grès de remplissage de chenal) contiennent peu de minéraux argileux. Les diffractogrammes (figures III.1 & III.2 ; tableaux III.1 & III.3) révèlent presque exclusivement la présence de kaolinite (elle représente plus de 90 % de la fraction argileuse inférieure à 2 μm) et, accessoirement, des minéraux caractérisés par leur réflexion basale à 10 Å, les micas (muscovite et/ou illite).

Les niveaux gréseux plus fins (faciès d'épandage de crevasse, grès de *shoreface* et grès marins) ont un cortège de minéraux argileux plus varié (figures III.1 & III.2 ; tableaux III.1 & III.3) : la kaolinite, toujours présente, est moins abondante (60 - 80 % de la fraction argileuse fine), au profit de l'illite (ou du mica). On peut également noter la présence de chlorite et d'interstratifiés illite/smectite en faible quantité.

La kaolinite est présente sous deux formes principales. Celles-ci sont typiques du caractère secondaire du minéral (Wilson & Pittman, 1977) :

- forme vermiculaire, très épaisse ;
- forme de "*booklets*" (accordéons) peu étendus, constitués par l'empilement régulier de plaquettes pseudo-hexagonales, de taille à peu près constante (10 μm environ) et sans orientation préférentielle (planches III.3.a, III.3.b).

De nombreuses publications (par exemple : Glasmann et al., 1989 ; MacAulay et al. 1993 ; Beaufort et al., 1998 ; Psyrrillos et al. 1999) font état de la présence de ces deux formes de kaolinite secondaire. La première forme est considérée comme le résultat de l'altération précoce et/ou superficielle des micas. On peut d'ailleurs observer le remplacement *in situ* de ces derniers, alors pseudomorphosés en kaolinite (Kantorowicz, 1985 ; MacAulay et al., 1993).

Le second *habitus* est le plus abondant, ce qui semble être d'ailleurs le cas général, au vu des travaux publiés. Ce type de kaolinite (souvent appelée kaolinite en blocs) forme des agrégats de cristaux dont la densité et la taille sont relativement homogènes (planches III.3.a, III.3.b). Ces agrégats peuvent obstruer de très grands pores (pores secondaires) ou plusieurs pores adjacents (selon la terminologie proposée par Wilson & Pittman (1977), cette kaolinite secondaire est présente en *pore-filling*). Cependant, la distribution des pores cimentés par la kaolinite est, à première vue, peu intelligible. Souvent, de grandes plages de kaolinite se développent sur des pores connectés, tout en laissant les pores voisins « propres » (planche III.3.c). A l'échelle de la lame mince, il est possible que la formation de kaolinite secondaire soit favorisée dans les zones où le flux d'eau est susceptible d'être plus important. En effet, la kaolinite authigène précipitée dans les pores est présente en quantité variable dans les grès du Ravenscar Group ; cependant, elle est particulièrement développée dans les faciès perméables et connectés comme les grès de chenaux amalgamés du Sycharham Member ou ceux de la Saltwick Formation.

La kaolinite en *pore-filling* est généralement présentée comme produit d'altération des feldspaths (par exemple : Glasmann et al., 1989 ; Greenwood et al., 1994 ; Osborne et al., 1994 ; Bjorlykke, 1998). Toutefois, la kaolinite ne remplace jamais les feldspaths altérés *in situ*. On observe souvent simultanément un feldspath dissous et, dans un pore voisin, un agrégat de kaolinite en blocs, ce qui suggère un déplacement de l'aluminium à l'échelle de quelques grains au moins.

Les travaux antérieurs relatifs aux grès du Ravenscar Group font état de dickite (polytype de la kaolinite) plutôt que de kaolinite en blocs (Hemingway & Riddler, 1982 ; Kantorowicz, 1985). Cette distinction a été faite sur des critères morphologiques tel que l'épaisseur des plaquettes. Cependant, de nombreuses études (Shutov et al., 1970 ; Ehrenberg et al., 1993 ; Ruiz Cruz et al. 1993 ; Beaufort et al., 1998 ; Cassagnabere, 1998) montrent que la distinction kaolinite/dickite est délicate et nécessite le recours aux techniques de caractérisation par DRX, analyse thermique différentielle et spectrométrie infrarouge. La distinction dickite/kaolinite, par DRX sur poudre non orientée, a été tentée sur des fractions fines ($< 2\ \mu\text{m}$; $< 4\ \mu\text{m}$ et $< 8\ \mu\text{m}$) issues de grès, mais s'est avérée infructueuse. Les pics décelés sur les diffractogrammes ne permettent pas d'identifier un kaolin plutôt que l'autre. Toutefois, la confrontation des observations en microscopie électronique des agrégats sur fragment de roche avec les travaux publiés (Beaufort et al., 1998 ; Cassagnabere, 1998) laisse supposer qu'il s'agit dans notre cas de kaolinite. Enfin, certains résultats récents (Ruiz-Cruz et al., 1993 ; McAulay et al., 1994) mettent en évidence l'existence d'une transition kaolinite/dickite dépendant de la température (et donc de la profondeur d'enfouissement). Cette transformation se produirait pour des températures supérieures à 100 °C (soit au-delà de 2500-3000 m) (Lanson et al., 1995, 1996 ; Cassagnabere, 1998), ce qui est difficilement compatible avec l'enfouissement maximal supposé pour les grès de Ravenscar. Il est cependant vraisemblable que la kaolinite ait pu développer une morphologie plus « trapue » avec l'enfouissement croissant.

La kaolinite est le seul minéral argileux secondaire présent dans les grès étudiés. A la différence de Kantorowicz (1985), nous n'avons pas observé de chlorite authigène. Quant à l'illite, il est très rare de l'observer comme minéral néoformé.

6. La sidérite

La diagenèse précoce a donné lieu dans certains horizons à la formation de sidérite que l'on retrouve sous deux formes dans les niveaux gréseux. Elle est présente sous la forme de petites concrétions de sidérite (100 à 200 μm de diamètre), à structure radiale (planche III.4.a ; Kantorowicz 1985, 1990). Ces concrétions, appelées sphérolithes ou sphaerosidérites, sont préservées dans les faciès de plaine d'inondation (Cloughton Formation, Saltwick Formation) mais oxydées en goethite, d'après les résultats de diffraction X, dans les niveaux gréseux intercalés (Sycarham Member, Saltwick Formation). Chimiquement, les concrétions sont extrêmement riches en fer et peuvent contenir une faible proportion de manganèse, de magnésium et de calcium (tableau III.2). On trouve également la sidérite sous la forme de petits cristaux rhomboédriques, aujourd'hui oxydés, en *pore-lining*, disséminés dans les grès. Cette sidérite est souvent présente en quantité très variable et gaine les grains (planche III.4.b). Cette texture est particulièrement développée dans le Sycarham Member (section RV18C) et donne au grès une coloration brune d'intensité variable, surimposée aux variations de granulométrie. Il est important de noter que les agrégats de kaolinite ne sont pas gainés par ce ciment ferrifère (planche III.4.c).

7. Les minéraux lourds

Les minéraux lourds peuvent être assez abondants. Dans la plupart des faciès (à l'exception des grès de *shoreface*), leur distribution est extrêmement hétérogène à petite échelle : ils sont concentrés sur des niveaux très minces (lits) et de granulométrie inférieure à celle des constituants majeurs de la roche (planche III.5.a). Cette disposition est courante dans les chenaux : elle est interprétée comme le résultat d'un tri par traction (*entrainment sorting*), et les lits enrichis en minéraux lourds comme des concentrations résiduelles (chapitre I ; Slingerland, 1977 ; 1984). Les minéraux lourds les plus abondants sont le zircon et les oxydes de titane. Nos observations confirment les résultats de Lott & Humphreys (1992) qui avaient noté la prépondérance de ces deux phases dans la population des minéraux lourds au sein des grès du Ravenscar Group. Associés au zircon et aux oxydes de titane, d'autres minéraux tels que le spinelle chromifère (chromite) et la monazite peuvent également être présents en faible quantité dans ces niveaux enrichis (planche III.5.b). L'apatite est rare et la tourmaline et le grenat (en partie corrodé) sont parfois présents, mais pas nécessairement concentrés dans les lits décrits ci-dessus, vraisemblablement en raison de leur plus grande taille.

Enfin, il faut souligner qu'une partie de ces minéraux est d'origine secondaire. En effet, certains oxydes de titane dérivent de la transformation d'autres oxydes tels que la magnétite ou l'ilménite. Cependant, comme le montre le cliché de la planche III.5.c, ces transformations ont engendré un déplacement du titane limité à quelques microns seulement.

Puits	échantillon	prof (m)	unité	faciès	type	quartz	feldspath K	plagioclase	kaolinite	mica	chlorite	sidérite	autres
RV10	P14	13,75	Millepore Bed	grès marin	grès argileux	+++++		++	+				
RV10	P20	15,1	Millepore Bed	hardground	ferrifère	+++		tr	+			++++	
RV10	P25	16,9	Sycarham	chenal	grès propre	+++++		+	+				
RV10	P70	26,2	Sycarham	plaine d'inondation	shale	+++++	tr	++	++	+	+		
RV10	P113	42	Cloughton	chenal	grès argileux	+++++		+	+			+	
RV10	P116	43,2	Cloughton	épandage de crevasse	grès très argileux	+++++	tr	tr	+	tr		+	
RV10	P139	56,3	Ellerbeck	middle shoreface	grès argileux	+++++	+	+	+	tr			
RV18	A5	4,9	Scalby	chenal	grès propre	+++++		tr	++				
RV18	B5	7,2	Scarborough	middle shoreface	grès argileux	+++++	+	+	++	tr			
RV18	J3	20,5	Scarborough	argiles marines	argiles	+++++	+	tr	+	+	+		+(p, a, c)
RV18	P50	30,6	Scarborough	middle shoreface	grès argileux	+++++	+	++	+	+			
RV18	K7	36,8	Gristhorpe	chenal	grès propre	++++	+	tr	tr				
RV18	E2	62,65	Millepore Bed	argiles marines	argiles	+++++		++	++	+			
RV18	C6	77,28	Sycarham	chenal	grès propre	+++++		++	++				
RV18	D6	80,8	Cloughton	plaine d'inondation	argiles	+++++	++	tr	+	+		++	
RV18	P212	82,3	Cloughton	épandage de crevasse	grès très argileux	+++++	++	+	+			+	
RV18	I8	94,7	Cloughton	plaine d'inondation	argiles	+++++	+	+	++	+			
RV18	P227	98,05	Ellerbeck	upper shoreface	grès propre	+++++		+	+				
RV18	P237	101,5	Ellerbeck	lower shoreface	grès très argileux	+++++	tr	+	+	+			
RV18	H8	127,9	Saltwick	plaine d'inondation	argiles	+++++		+	++	+	+	+++	
RV18	G6	132,1	Saltwick	plaine d'inondation	argiles	+++++	+	tr	+++	+	++	+++	
RV18	F3	136,9	Saltwick	chenal	grès argileux	+++++		++	+	tr			

Tableau III.1 : Estimation qualitative de l'abondance des principales phases minérales présentes dans les grès et shales du Ravenscar Group (sondages RV10 et RV18) obtenue par DRX sur poudre de roche totale non orientée. Cette abondance est représentée par le symbole +. Sur les diffractogrammes, les micas ne sont pas différenciés de l'illite. Légende : tr, traces ; p, pyrite ; a, ankérite ; c, calcite.

échantillon	unité	phase	remarques	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	total
B10	Scarborough	feldspath K		65,17	0,04	18,58	0,07	0,00	0,00	0,00	0,29	15,65	99,8
K1	Gristhorpe	feldspath K		64,47	0,01	18,21	0,16	0,01	0,00	0,00	0,91	14,12	97,9
B10	Scarborough	plagioclase		68,92	0,00	19,85	0,03	0,07	0,01	0,18	11,84	0,09	101,0
C10	Sycarham	plagioclase	altéré	69,22	0,00	20,05	0,00	0,00	0,03	0,00	11,81	0,05	101,2
F3	Saltwick	plagioclase		70,22	0,04	20,20	0,00	0,04	0,01	0,02	11,69	0,00	102,2
K1	Gristhorpe	plagioclase		69,00	0,03	19,81	0,00	0,02	0,01	0,00	11,44	0,04	100,4
B10	Scarborough	mica		49,21	1,10	23,77	6,22	0,15	3,46	0,00	0,09	9,55	93,6
F11	Saltwick	mica		50,89	0,20	27,86	3,81	0,00	2,64	0,02	0,64	7,75	93,8
B10	Scarborough	oxyde		2,20	42,74	3,70	37,19	0,13	0,34	0,61	0,00	0,01	86,9
F3	Saltwick	oxyde		1,31	48,09	2,53	28,33	0,00	0,04	0,18	0,03	0,00	80,5
K1	Gristhorpe	oxyde	framboïdal	4,54	0,00	0,02	74,24	0,19	0,03	0,30	0,01	0,00	79,3
B10	Scarborough	claste	ferrière	44,27	0,41	32,19	8,46	0,07	0,93	0,46	0,21	3,02	90,0
B10	Scarborough	claste	kaol dominante	49,41	0,34	35,33	1,85	0,02	0,67	0,28	0,06	2,45	90,4
C10	Sycarham	claste	argileux	45,57	1,25	25,07	6,62	0,03	1,67	0,30	0,10	4,47	85,1
F11	Saltwick	claste	illite dominante	37,22	0,09	27,32	1,31	0,00	0,40	0,12	0,27	3,00	69,7
F3	Saltwick	claste	Ti+illite	38,73	13,51	23,20	11,33	0,08	1,63	0,37	0,10	4,57	93,5
F3	Saltwick	claste	argileux	41,06	0,52	25,41	2,14	0,04	0,93	0,36	0,38	4,28	75,1
F3	Saltwick	claste	argileux	43,94	1,38	24,04	12,37	0,07	2,11	0,49	0,11	3,30	87,8
F3	Saltwick	claste		50,80	0,46	26,95	8,56	0,00	2,55	0,20	0,12	6,25	95,9
K1	Gristhorpe	claste	illite dominante	39,85	0,01	24,12	1,66	0,00	0,77	0,59	0,03	3,74	70,8
C10	Sycarham	sphérolite	cœur	4,00	0,03	0,36	76,96	0,80	0,25	0,19	0,02	0,02	82,6
C10	Sycarham	sphérolite	bordure	4,46	0,03	4,88	73,33	0,62	0,43	0,24	0,08	0,16	84,2
C10	Sycarham	sphérolite	altéré	4,32	0,00	1,00	74,04	0,57	0,21	0,18	0,08	0,03	80,4

Tableau III.2 : Analyse quantitative de la composition chimique de certaines phases minérales par microsonde électronique. Tous les échantillons analysés proviennent du sondage RV18. Les concentrations des différents oxydes sont données en pourcentage poids. La colonne « total » représente la somme des pourcentages des différents oxydes.

Puits	échantillon	prof (m)	unité	faciès	type	kaolinite	illite	i/s	chlorite	quartz	feldspath K	plagioclase	autres
RV10	P70	26,2	Sycarham	plaine d'inondation	shale	85	10	tr	tr	x	x	x	
RV10	P117	43,4	Cloughton	épandage de crevasse	grès très argileux	65	30	tr	5	x	x		
RV10	P138	56,1	Ellerbeck	middle shoreface	grès argileux	60	35	tr	5	x	x	x	
RV18	A5	4,9	Scalby	chenal	grès propre	90	10	tr		x			
RV18	B6	7,23	Scarborough	middle shoreface	grès argileux	85	15	tr		x	x	x	
RV18	J1	18,9	Scarborough	argiles marines	argiles	35	40	15	10	x	x	x	
RV18	E2	62,65	Millepore Bed	argiles marines	argiles	55	25	15	5	x		x	
RV18	C5	77,25	Sycarham	chenal	grès propre	95	5			x		x	x (g)
RV18	D6	80,8	Cloughton	plaine d'inondation	argiles	45	30	15	10	x	x	x	
RV18	I7	93,7	Cloughton	plaine d'inondation	argiles	40	40	15	5	x			
RV18	H4	125,9	Saltwick	plaine d'inondation	argiles	35	40	20	10	x			
RV18	G2	130,9	Saltwick	plaine d'inondation	argiles	55	25	15	5	x	x	x	
RV18	F4	136,93	Saltwick	chenal	grès argileux	100	tr	tr	tr	x		x	

Tableau III.3 : Estimation semi-quantitative (erreur absolue de +/- 5 %) des proportions relatives des différents argiles dans les grès et shales du Ravenscar Group (sondages RV10 et RV18) par diffraction X des fractions granulométriques inférieures à 2 mm, sur pâte orientée. Les carbonates éventuellement présents dans les séparations ont été préalablement dissous. Les proportions sont exprimées en pourcentages de la quantité totale d'argiles dans la fraction fine. La présence d'autres minéraux tels que quartz ou feldspaths est signalée par le symbole x. Illite et mica, caractérisés par une réflexion basale à 10 Å ne sont pas différenciés. Légende : i/s, interstratifiés illite/smectite ; tr, traces ; g, goethite.

C. Pétrographie des niveaux argileux

1. La fraction grossière

La fraction grossière des niveaux fins est constituée de quartz et de feldspaths, plagioclase et potassique (alors que celui-ci a été éliminé dans les grès adjacents). Cette fraction est d'autant plus abondante que la roche est silteuse. Les grains sont généralement de taille inférieure à 50 μm . La morphologie de ces grains est très différente de ce que l'on observe dans les grès. En effet, les grains de quartz ne présentent pas de surcroissances identifiables, la forme des grains est même souvent très irrégulière, ce qui suggère une corrosion de la bordure des minéraux (planche III.6.a). Les feldspaths ont également des morphologies peu régulières. De manière générale, le feldspath potassique semble plus stable que le plagioclase, ne montrant pas de figures de dissolution (planche III.6.b). Ce dernier apparaît d'ailleurs parfois partiellement dissous. Le feldspath plagioclase est toujours une albite presque pure comme dans les grès. Bien qu'ils ne soient pas toujours décelés en DRX sur poudre non orientée, les échantillons observés au MEB contiennent toujours ces deux sortes de feldspaths.

2. Les minéraux argileux

Dans les niveaux fins (silts et *shales*), le cortège des minéraux argileux est plus diversifié que dans les grès (tableaux III.1 & III.3, figures III.1 & III.2). Les principales phases identifiées en diffraction X sur préparations orientées des fractions inférieures à 2 et 4 μm sont la kaolinite, l'illite (et les micas), les interstratifiés illite-smectite et la chlorite. La kaolinite est moins prépondérante que dans les grès. Elle représente de 30 à 60 % de la population argileuse. La proportion relative d'illite varie de 20 à 40 %. Les interstratifiés illite/smectite représentent une part relativement constante de la fraction argileuse, 10 à 25 %. Enfin, la chlorite est systématiquement présente. En effet, elle a été identifiée en DRX aussi bien sur roche totale que sur fraction fine. Toutefois, elle ne représente jamais plus de 15 % environ de la fraction fine.

Les interstratifiés illite/smectite sont vraisemblablement de plusieurs sortes, d'après la comparaison des raies caractéristiques lors des différents essais en diffraction X. Ces différentes familles se distinguent par des proportions de feuillets illitiques variables.

La chlorite semble relativement complexe : il s'agit vraisemblablement d'un interstratifié contenant une faible proportion de feuillets de type smectite ou vermiculite, étant donné le décalage de la réflexion à 14 Å vers des angles plus élevés (Deconinck, communication personnelle). De plus, la sensibilité de la chlorite au chauffage (diminution ou disparition du pic à 7 Å) semble indiquer qu'il s'agit d'une chlorite essentiellement ferrifère.

L'observation des lames minces au MEB montre que la kaolinite est présente sous la forme de paquets circonscrits qui s'apparentent à des clastes ou à des grains, pris dans une matrice. Le statut de la kaolinite paraît essentiellement détritique, mais la texture de certains de ces paquets, semblable à celle des agrégats observés dans les grès, suggère la présence de kaolinite secondaire. Enfin, la matrice argileuse des niveaux fins est principalement constituée d'illite et d'interstratifiés illite/smectite, d'après les analyses effectuées en EDS-X.

3. La sidérite

Les carbonates ferrifères sont une composante majeure des niveaux argilo-silteux et argileux comme le montre l'analyse en DRX de poudres de roche totale non orientées correspondant à des échantillons de niveaux argileux (tableau III.1). Les diffractogrammes présentent des raies intenses caractéristiques de la sidérite (figure III.1). Morphologiquement, celle-ci est souvent différente de la sidérite rencontrée dans les grès. Non oxydée, elle apparaît sous la forme de plage de ciment microporeux ou net, plus ou moins développé (planche III.6.b) et pouvant englober des grains qu'elle semble alors remplacer. On peut toutefois observer également des concrétions sphérolithiques.

D. Evolution diagénétique : influence des faciès et variation de composition minérale

Les observations précédentes permettent de dégager trois principaux ensembles pétrographiques caractérisés par des compositions minérales et une empreinte diagénétique différente.

- Le premier ensemble est caractéristique des niveaux gréseux perméables et connectés, correspondant essentiellement aux faciès de remplissage de chenal. Ces grès sont faiblement argileux et très matures. Leur teneur en mica est faible. Le feldspath est plus ou moins abondant, sous la forme d'albite exclusivement. L'absence de feldspath potassique et l'altération des plagioclases soulignent l'ampleur de la dissolution qui a conféré au grès une porosité secondaire non négligeable. Parallèlement, les surcroissances de quartz et la kaolinite précipitée dans les pores sont particulièrement bien développées. Enfin, les grès contenant de la sidérite secondaire ont subi un épisode d'oxydation intense, entraînant le remplacement des carbonates par des oxydes de fer.
- Le deuxième type de roche est représentatif des niveaux gréseux plus fins et micacés (faciès d'épandage de crevasse, sables de *shoreface*), peu perméables. Les feldspaths, en proportion variable, sont moins altérés que dans le cas précédent et le feldspath potassique est présent, parfois non corrodé. Les nourrissages des grains de quartz sont plus limités et la kaolinite authigène moins abondante.

- Le troisième ensemble est caractéristique des niveaux argileux et argilo-silteux. Ceux-ci sont diagénétiquement peu évolués et minéralogiquement et chimiquement différents des grès puisque les feldspaths potassique et plagioclase sont présents et peu voire pas altérés et le quartz ne semble pas réactif.

Les différences de nature et de morphologie des minéraux argileux et des feldspaths entre niveaux gréseux et argileux adjacents suggèrent ainsi que les transformations diagénétiques impliquant les aluminosilicates sont les plus abouties dans les niveaux qui autorisent une circulation de fluide relativement importante, ce qui laisse supposer que cette dernière a joué un rôle dans la diagenèse de ces grès.

Sans être aussi intenses que dans les grès de Mer du Nord (Brent Group), les effets de la diagenèse d'enfouissement sont bien visibles (Kantorowicz, 1984, 1985). Par comparaison avec les transformations diagénétiques ayant affecté les grès enfouis du Brent (Bjorlykke et al., 1992 ; Giles et al., 1992), on peut remarquer que le feldspath potassique est ici plus complètement affecté (par dissolution et/ou par albitisation), que la transition kaolinite-dickite n'est pas clairement atteinte, et que l'illitisation ne se développe pas.

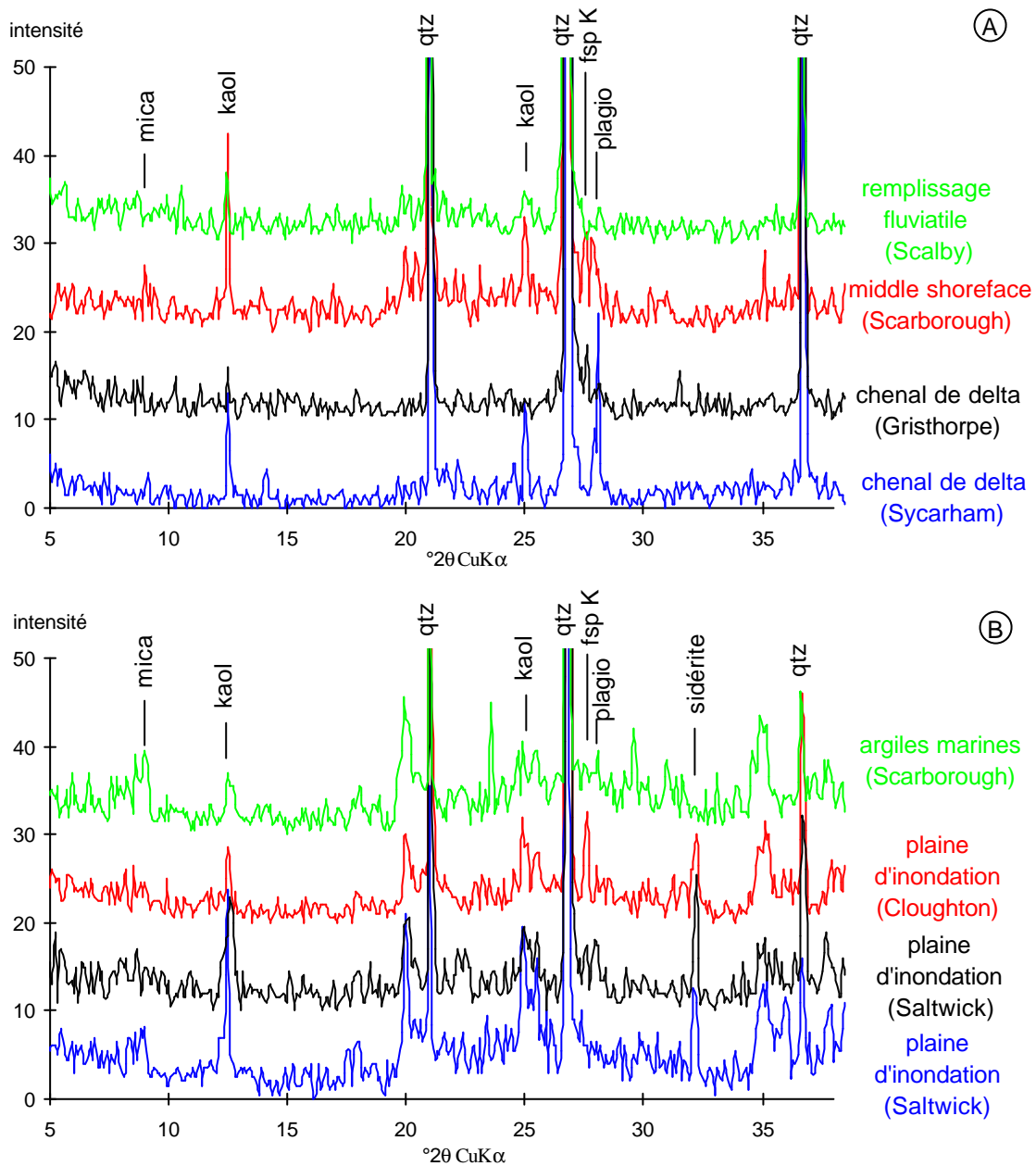


Figure III.1 : Diffractogrammes sur poudre de roche totale non orientée des grès et shales du Ravenscar Group (sondage RV18). Les feldspaths plagioclases ne sont pas différenciés entre eux. Il en est de même pour les micas et l'illite.

- A. Diffractogrammes d'échantillons gréseux issus de divers faciès. On peut noter l'abondance variable de la kaolinite et la présence ou l'absence de feldspath K.
- B. Diffractogrammes d'échantillons argileux. On peut noter l'abondance variable de la kaolinite, des feldspaths et de la sidérite.

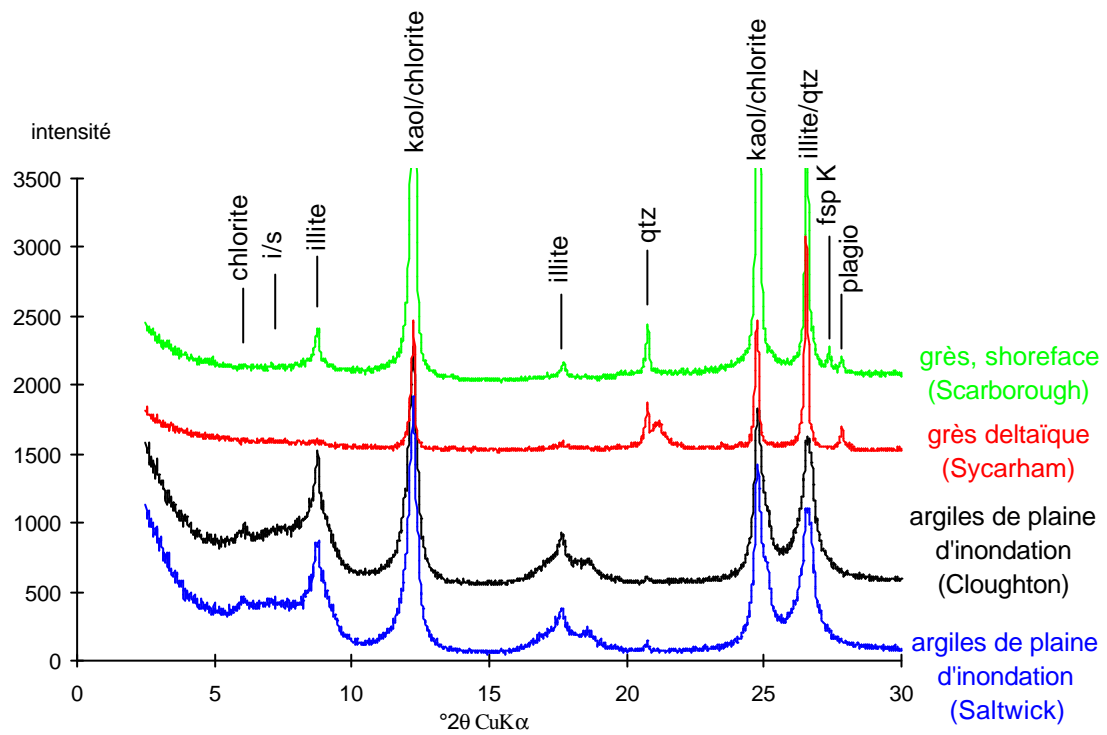


Figure III.2: Diffractogrammes de la fraction granulométrique inférieure à 2 μm de grès et shales du Ravenscar Group (sondage RV18), sur pâte orientée en conditions naturelles. Pour les grès, seules la kaolinite et l'illite (ou les micas) sont identifiées. La fraction fine des shales est plus diversifiée en minéraux argileux.

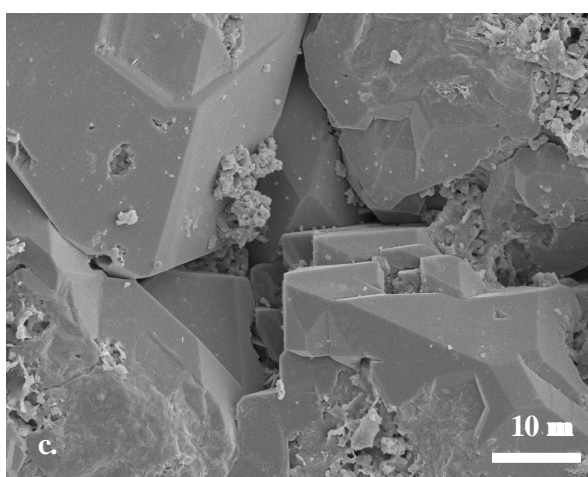
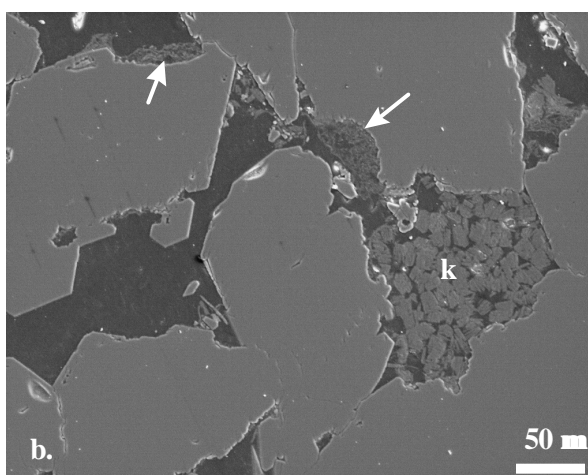
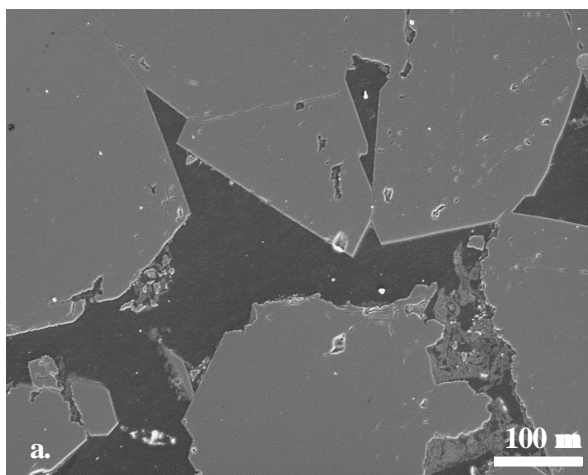


Planche III.1 : Observation au MEB (électrons secondaires) des surcroissances de quartz dans les niveaux gréseux (sondage RV18). Les faces planes et nettes sont caractéristiques du nourrissage des grains de quartz.

- a. Les surcroissances sont particulièrement bien développées dans les pores propres. Lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- b. La présence de kaolinite (k) ou d'argiles (flèches blanches) semble inhiber la formation des surcroissances de quartz. Lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- c. Surcroissances de quartz développées dans un pore propre. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).

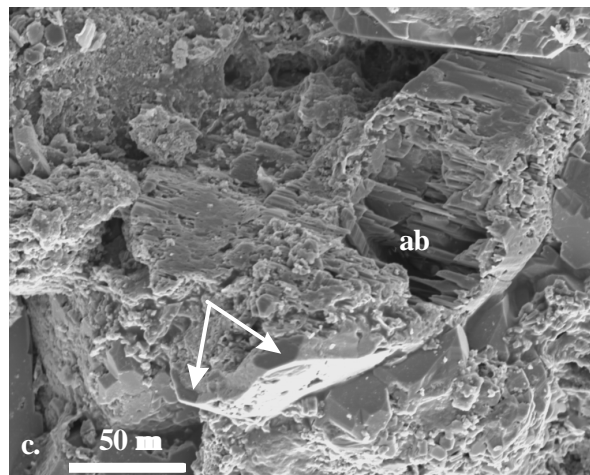
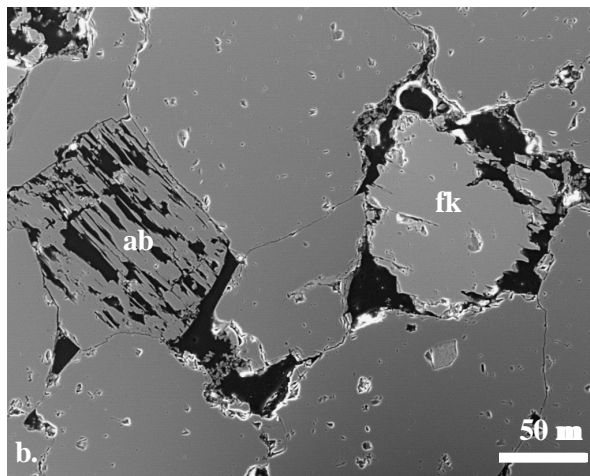
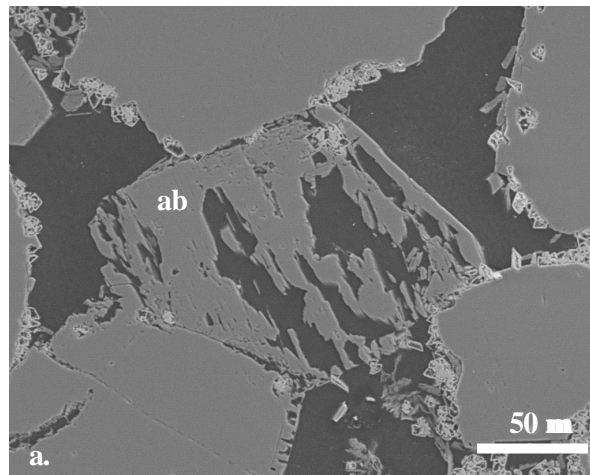


Planche III.2 : Observation au MEB (électrons secondaires) des feldspaths dans les grès (sondage RV18).

- a. Plagioclase (albite pure, d'après les analyses en EDS-X) partiellement dissous, le long des plans de clivage. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- b. Présence des deux espèces de feldspaths, plagioclase (ab) et potassique (fk). Le plagioclase est partiellement dissous (le résidu est purement sodique) alors que le feldspath K est peu altéré. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- c. Plagioclase (albite) partiellement dissous et albitisé. Noter la bordure nette du grain altéré (flèches blanches) qui pourrait représenter une surcroissance. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).

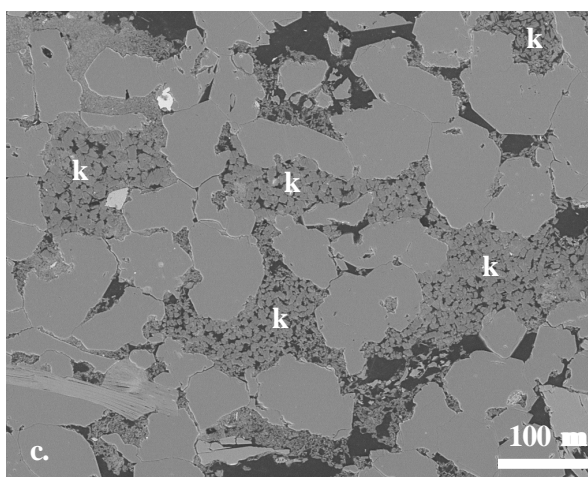
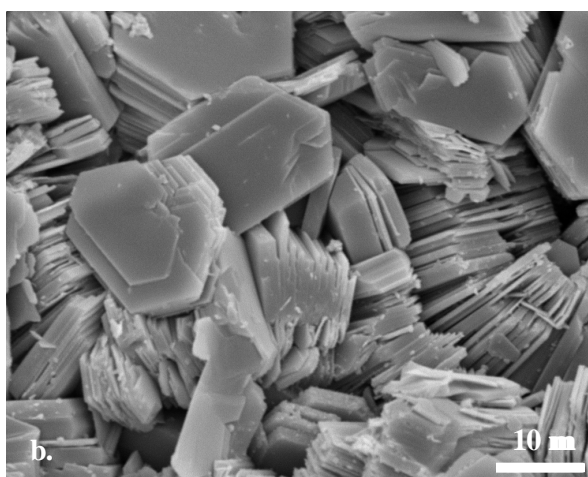
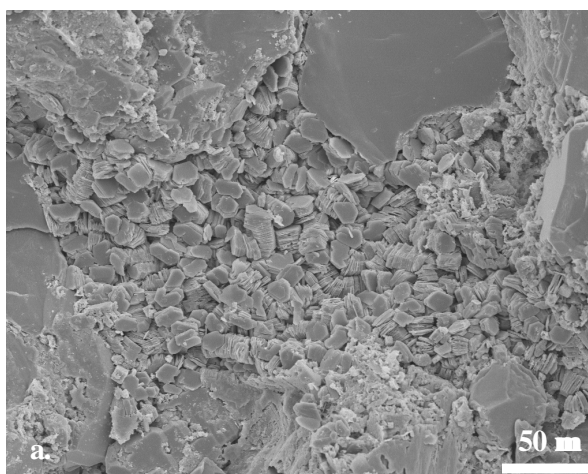


Planche III.3 : Observation au MEB (électrons secondaires) de la kaolinite diagénétique (sondage RV18).

- a. Pore totalement occlus par la présence d'un agrégat de kaolinite secondaire. Les petits booklets de kaolinite ne présentent pas d'orientation préférentielle. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- b. Détail d'un agrégat de kaolinite. On peut souligner l'épaisseur variable des kaolins. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- c. Distribution des agrégats de kaolinite (k) en pore-filling, au sein des grès. La précipitation des kaolins s'étend sur plusieurs pores connectés tout en épargnant certaines zones du grès. lame mince, grès d'avant-côte (upper shoreface), Scarborough Fm (7 m).

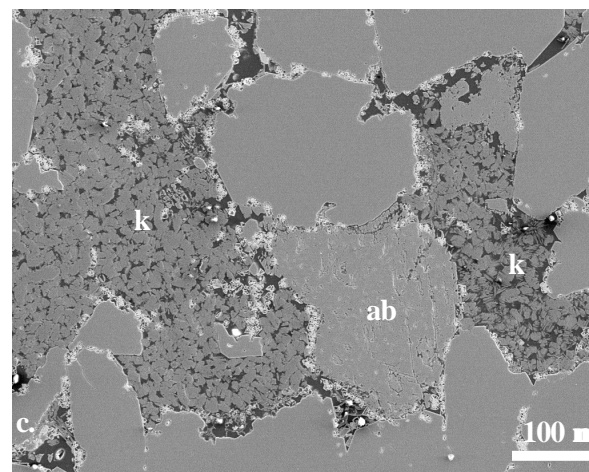
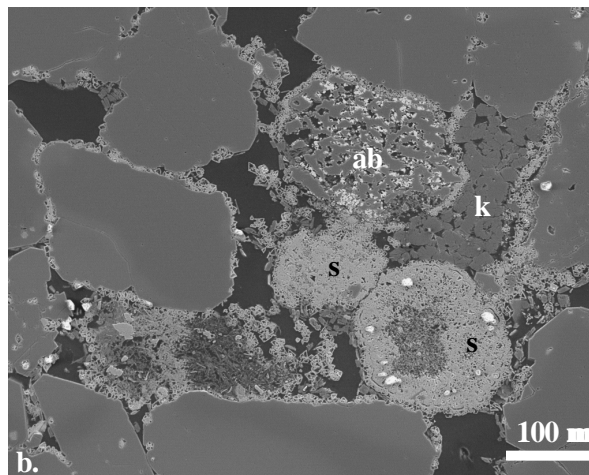
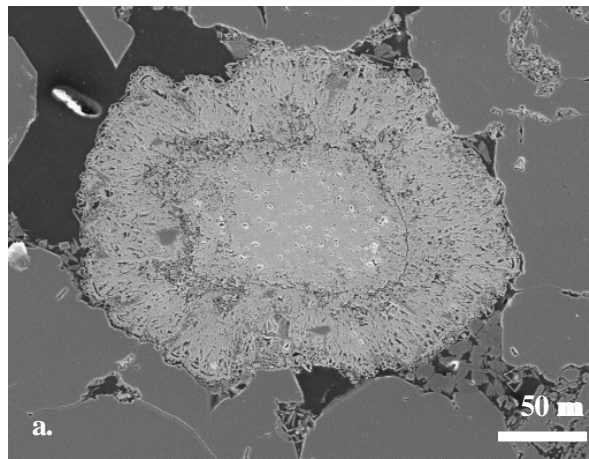


Planche III.4 : Observation au MEB (électrons secondaires) de la sidérite oxydée (sondage RV18).

- a. Concrétion de sidérite (sphérolite) au sein d'un grès. Lamelle mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- b. Sidérite oxydée gainant les grains de quartz et de feldspath (ab). On peut noter également la présence de sphérolites (s). Lamelle mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- c. Relations entre sidérite et kaolinite. La sidérite oxydée recouvre les grains de quartz et de feldspath (ab), mais ne gaine pas les agrégats de kaolinite. Le remplissage des pores par les argiles secondaires semble donc postérieur à la précipitation de sidérite et peu gêné par celle-ci. Lamelle mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).

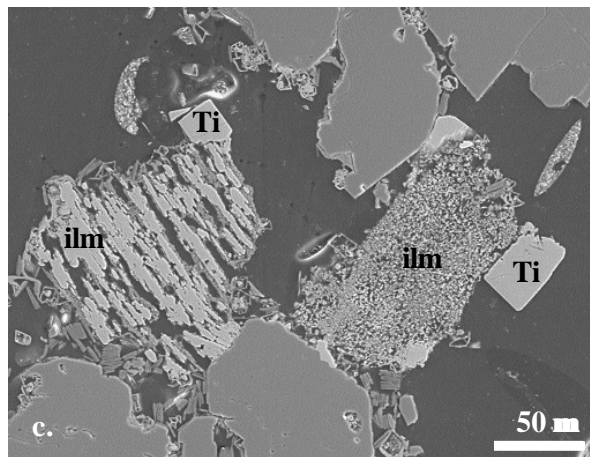
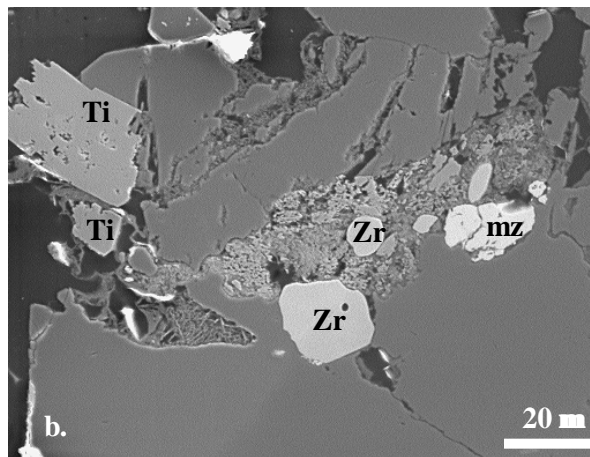
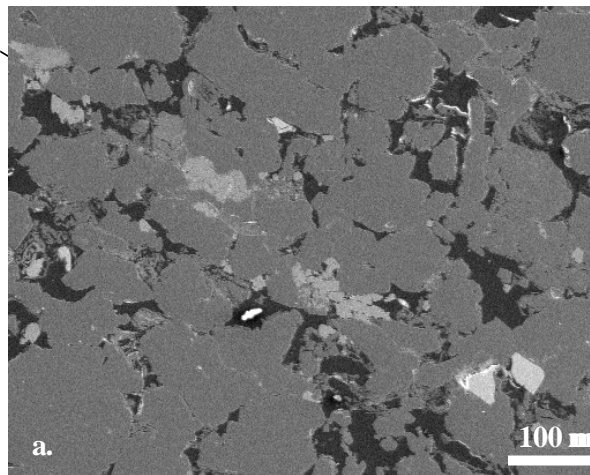


Planche III.5 : Observation au MEB (électrons secondaires) des minéraux lourds (sondage RV18).

- a. Concentration des petits minéraux lourds (en clair sur le cliché) dans un lit très peu épais. Autour de ce niveau, les minéraux lourds sont rares. Le niveau enrichi est parallèle à la stratification du grès (représentée par le trait tireté). Lamme mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- b. Association de différentes variétés de minéraux lourds, dans un lit enrichi : zircon (Zr), oxyde de titane (Ti) et monazite (mz). Par ailleurs, on trouve également du spinelle chromifère à proximité de cet assemblage. Lamme mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- c. Dissolution partielle de grains d'ilménite (ilm) convertis en oxydes de titane (Ti) recristallisés dans les grains primaires ou sur leurs bordures. Lamme mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycaham Member (77 m).

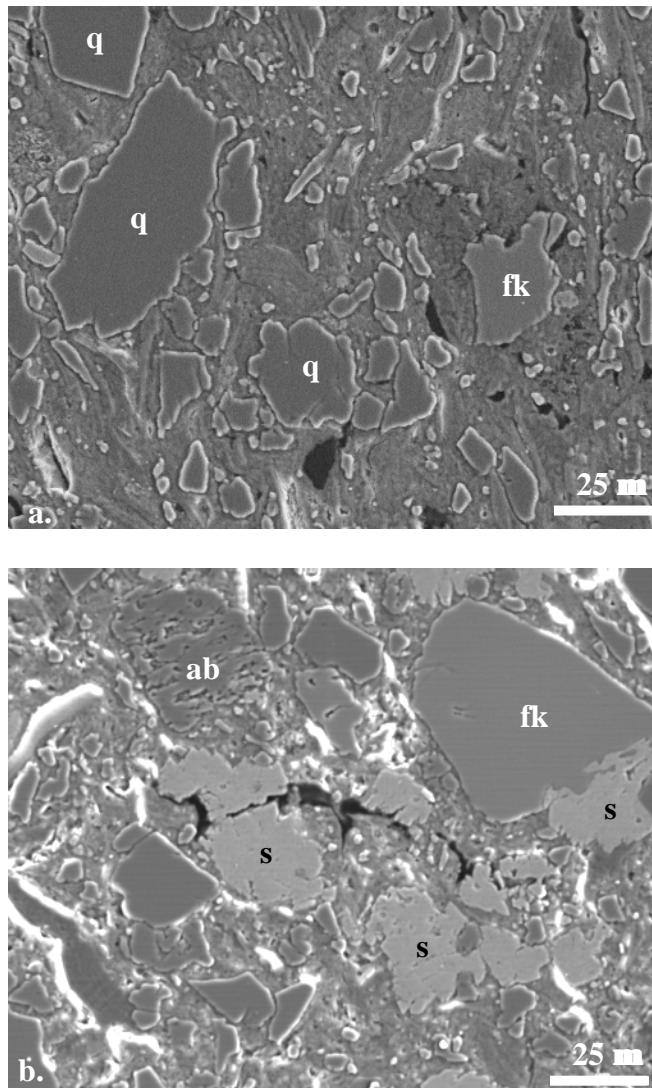


Planche III.6: Observation au MEB (électrons secondaires) des niveaux argileux (sondage RV18).

- a. Vue d'ensemble permettant d'apprécier la texture des grains grossiers, quartz (q) et feldspath potassique (fk). Les grains, relativement petits par comparaison avec leurs équivalents dans les grès, sont très irréguliers. Lamme mince, argiles de plaine d'inondation, Saltwick Fm (131 m).
- b. Vue générale montrant la morphologie des feldspaths (ab, albite et fk, feldspath potassique) et de la sidérite (s). Le feldspath potassique est en bon état. Le plagioclase, de composition purement albitique, paraît quelque peu altéré. La sidérite se développe sous la forme de plages de carbonates plus ou moins étendues. Lamme mince, argiles de plaine d'inondation, Saltwick Fm (128 m).

II. Variabilité chimique des grès du Ravenscar Group

A. Amplitudes des variations de concentration

Avant de discuter de la distribution de la population des échantillons dans l'espace de composition chimique, il est intéressant de se faire une idée de l'ampleur des variations de composition, à travers certains diagrammes interéléments (figures III.3 et III.4) et les profils de concentration verticaux (figure III.5) relatifs aux plugs et sections du sondage RV18. Les représentations binaires log/log du zirconium et du fer en fonction de l'aluminium (figures III.3 et III.4) montrent que la variabilité chimique diffère suivant plusieurs paramètres :

- les éléments chimiques : l'amplitude des variations de teneurs en Zr est dans tous les cas bien supérieure à celle de l'aluminium (figure III.3) ;
- l'échantillonnage : la comparaison des diagrammes relatifs aux plugs et aux sections montre que, pour tous les éléments représentés, la variabilité chimique est plus importante dans le cas des plugs ; nous reviendrons sur cet aspect plus loin ;
- les unités stratigraphiques : la Scarborough Formation et le Gristhorpe Member présentent des variations de teneur en zirconium et en fer plus faibles que le Sycarham Member ou la Saltwick Formation ;
- les faciès : les diagrammes relatifs aux sections sont les plus représentatifs : ainsi, les faciès de shoreface (section RV18B) sont ainsi peu variables en Zr et Al (et également en la plupart des éléments dosés), à la différence des faciès de remplissage de chenal (sections RV18A, K, C et F) dont la variabilité en Zr notamment est très importante ; de même, les niveaux argileux sont bien plus alumineux que les grès.

On peut également apprécier cette variabilité à travers les profils verticaux de la concentration en Zr, Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 et Na_2O sur la figure III.5. Nous y retrouvons les caractéristiques énoncées précédemment et nous pouvons remarquer que plusieurs types de variations verticales sont identifiables :

- les variations chimiques peuvent être très régulières sur plusieurs mètres ; c'est le cas du toit de la Scarborough Formation constituée par des grès de *shoreface* : on observe un enrichissement très régulier en Al, Na, K (et également Ti) avec la profondeur, qui peut s'interpréter comme une diminution graduelle de la proportion de quartz dans le sédiment ; de ce fait, l'échantillonnage dense de la section RV18B n'apporte aucune information nouvelle par rapport à l'étude des plugs et on peut considérer l'intervalle échantillonné comme une seule séquence ;

- la distribution des éléments forme des séquences à l'échelle des sections : c'est le cas de la section F, dans la Saltwick Formation, avec une diminution très graduelle de Al, Na, K et Fe avec la profondeur ; dans ce cas, les plugs sont trop espacés pour que l'on puisse les situer par rapport aux limites de séquence ; la formation dans son ensemble montre une variabilité chimique bien supérieure à celle qui est enregistrée dans la section, du fait notamment de la diversité des faciès ;
- pour certains éléments, comme le zirconium, le découpage en sections ne laisse pas apparaître d'organisation verticale et les variations sont importantes à l'échelle de quelques centimètres (sections RV18K, C et F) ; les variations de teneur sont alors de même amplitude au sein de la section que dans la formation toute entière (voir par exemple la section F et les plugs de la Saltwick Formation sur la figure III.5).

B. Etude des sections : variations locales de composition chimique

Les sections nous permettent d'étudier les variations de composition chimique à l'échelle la plus locale suivant notre échantillonnage. Ces variations sont un moyen de caractériser l'hétérogénéité des bancs gréseux, et de transcrire sous une forme semi-quantitative les variations de minéralogie que l'on peut détecter en lame mince. Pour mener à bien cette analyse, nous utiliserons la méthode d'analyse proposée par Argast et Donnelly (1987), selon laquelle les variations constatées sont le résultat de mélanges en proportions variables entre plusieurs pôles de composition chimique définie, mais inconnue *a priori*. L'étude géochimique permet de dénombrer ces pôles (que l'on appellera également composantes géochimiques), en étudiant la répartition des échantillons pour toutes les sections sur une série de représentations binaires et ternaires (figures III.6 à III.10), et de les caractériser par leur composition chimique et/ou minéralogique. Les résultats correspondant aux niveaux fins ont été également reportés sur ces diagrammes bien qu'il n'aient pas fait l'objet d'un échantillonnage aussi systématique que les grès.

1. Composante minéraux lourds, ML

Parmi tous les constituants analysés, le zirconium est l'élément chimique qui présente les variations de concentration les plus notables à l'échelle des sections (figure III.3). Les diagrammes présentés dans la figure III.6 montrent d'une part que les grès sont séparés des niveaux fins et argileux (ces derniers étant caractérisés par des teneurs en Zr intermédiaires et par des concentrations en Ti et Cr supérieures à celles des grès) et d'autre part que les teneurs en Zr sont étroitement corrélées à celles de TiO₂ et de Cr, dans les sections gréseuses. Il en est de même pour quelques autres constituants en traces, notamment les éléments de transition (Sc, V, Cr), ainsi que Y et Ce. Ces corrélations sont différentes pour chaque section échantillonnée. En effet, les droites de régression obtenues sur ces diagrammes pour chacune des sections diffèrent par leur ordonnée à l'origine et par leur pente

(figure III.6). L'essentiel du Zr étant porté par le zircon ($ZrSiO_4$), minéral dense toujours présent dans les grès, ces corrélations indiquent alors que le cortège de minéraux lourds (représenté ici par le pôle riche en Zr des régressions) est présent dans le grès en quantité très variable, et que sa composition est assez bien définie. En effet, le zircon n'est pas un minéral porteur de Ti ou de Cr, et les corrélations observées entre Zr et ces deux éléments impliquent que les minéraux porteurs correspondants (zircon pour Zr, rutile, ilménite et/ou magnétite pour Ti et Cr, spinelle chromifère pour Cr) doivent être présents dans le grès en quantité très variable, mais dans des proportions relatives qui varient très peu au sein d'une même section, laissant les rapports Zr/Ti et Zr/Cr relativement constants. Les corrélations observées sur la figure III.6 peuvent donc être interprétées comme un mélange entre un pôle «ML» caractéristique des minéraux lourds et riche en Zr, Cr, Ti, Sc, V, Y, et un pôle caractéristique de la fraction restante du grès, pauvre en tous ces éléments. Par ailleurs, chacun de ces pôles est différent suivant la section considérée. Ces résultats, permettant de définir une première composante géochimique, sont importants à plusieurs titres :

- les distributions élémentaires sur la figure III.6 sont la transcription géochimique de la répartition des minéraux lourds dans les grès étudiés : ces minéraux sont distribués de manière extrêmement hétérogène, concentrés dans des lits très minces (planche III.5.a) ;
- les diagrammes interéléments nous permettent d'affirmer que les proportions relatives entre les divers minéraux lourds sont assez bien définies dans un lit donné et peu variables d'un lit à l'autre au sein du même banc ;
- ceci implique alors que le processus responsable de la distribution très hétérogène des minéraux lourds au sein de chaque section est (à peu près) incapable d'opérer une ségrégation entre ces divers minéraux ;
- l'échantillonnage par sections utilisé ici fournit une information quantitative sur la population de minéraux lourds qui caractérise le banc échantillonné et donc sur la source du sédiment ; il permet, de plus, d'apprécier, par différence, les caractéristiques chimiques réelles de la fraction grossière du sédiment pour tous les constituants qui sont présents dans le cortège de minéraux lourds : en l'occurrence, la figure III.6 montre ici que la fraction grossière de la section RV18F contient du chrome et du titane, ce qui est en accord avec la présence de lithoclastes de matériel volcanique basique.

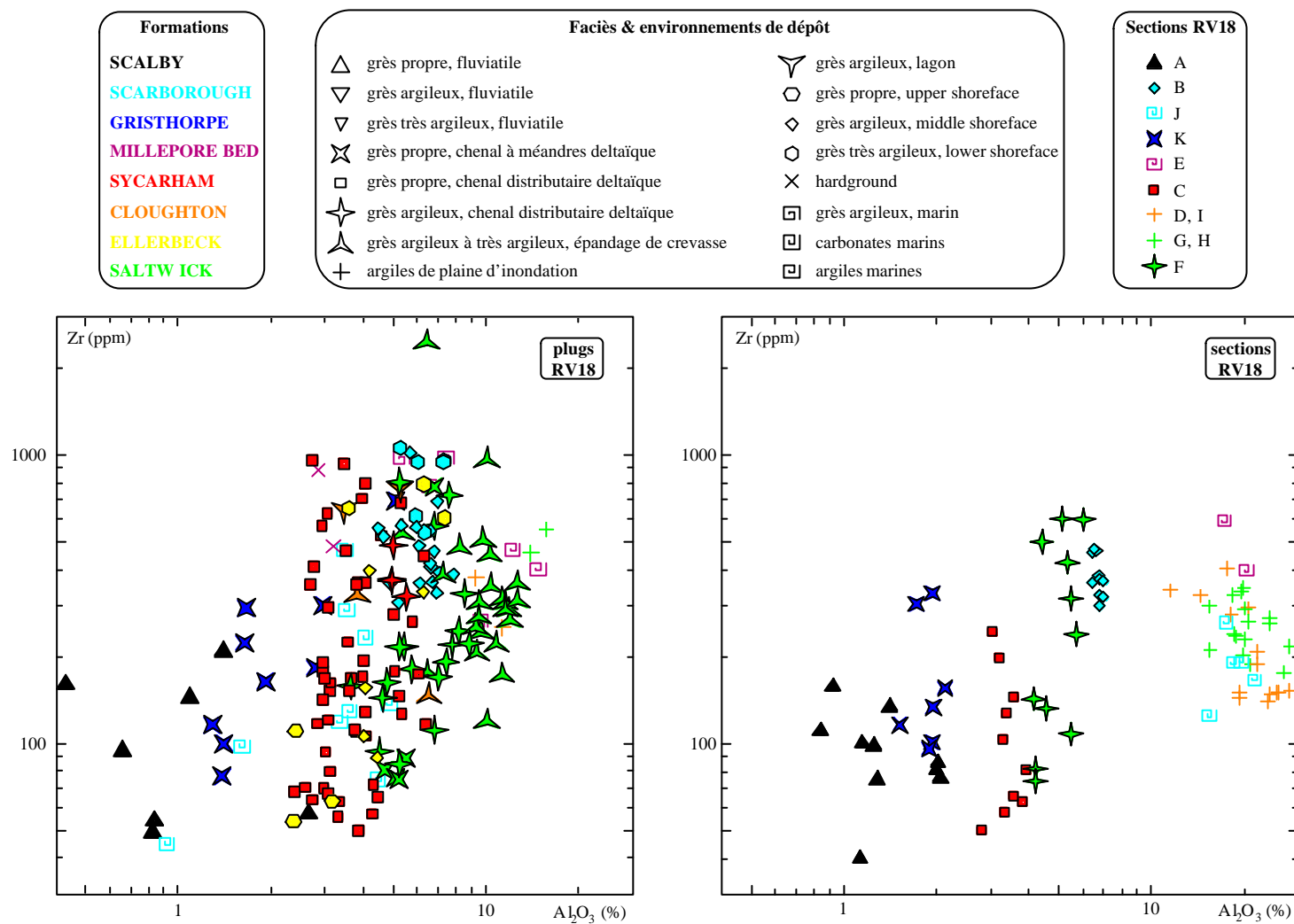


Figure III.3 : Variabilité chimique de l'aluminium et du zirconium dans le sondage RV18 pour les deux types d'échantillons, plugs et sections. Le diagramme de gauche concerne les plugs, celui de droite les sections. Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les unités stratigraphiques échantillonnées. Pour les sections de grès, cette symbolique est respectée puisque les sections correspondent à des faciès et/ou des unités différentes.

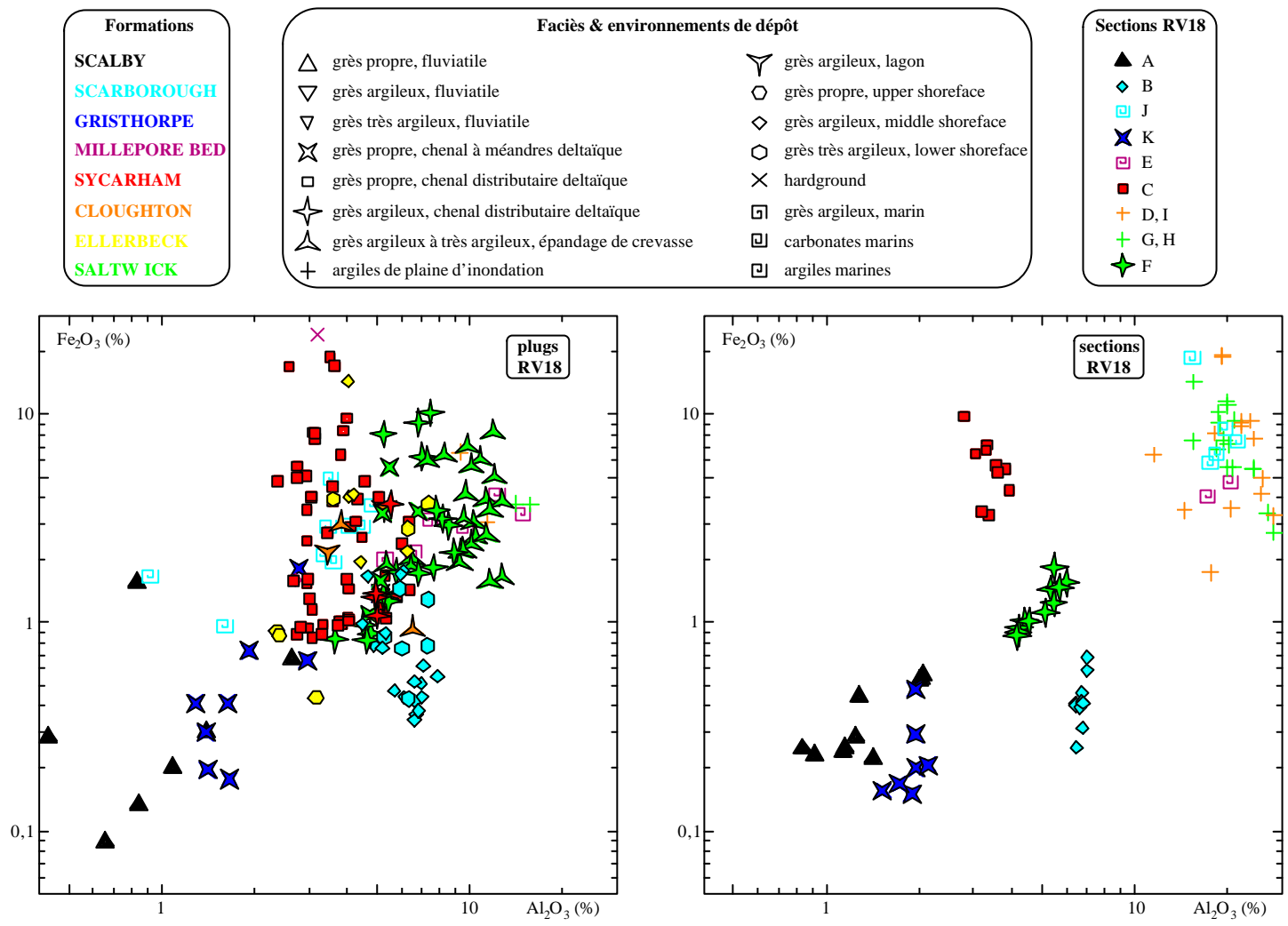


Figure III.4 : Variabilité chimique de l'aluminium et du fer dans le sondage RV18 pour les deux types d'échantillons, plugs et sections. Le diagramme de gauche concerne les plugs, celui de droite les sections. La légende est identique à la celle de la figure III.3.

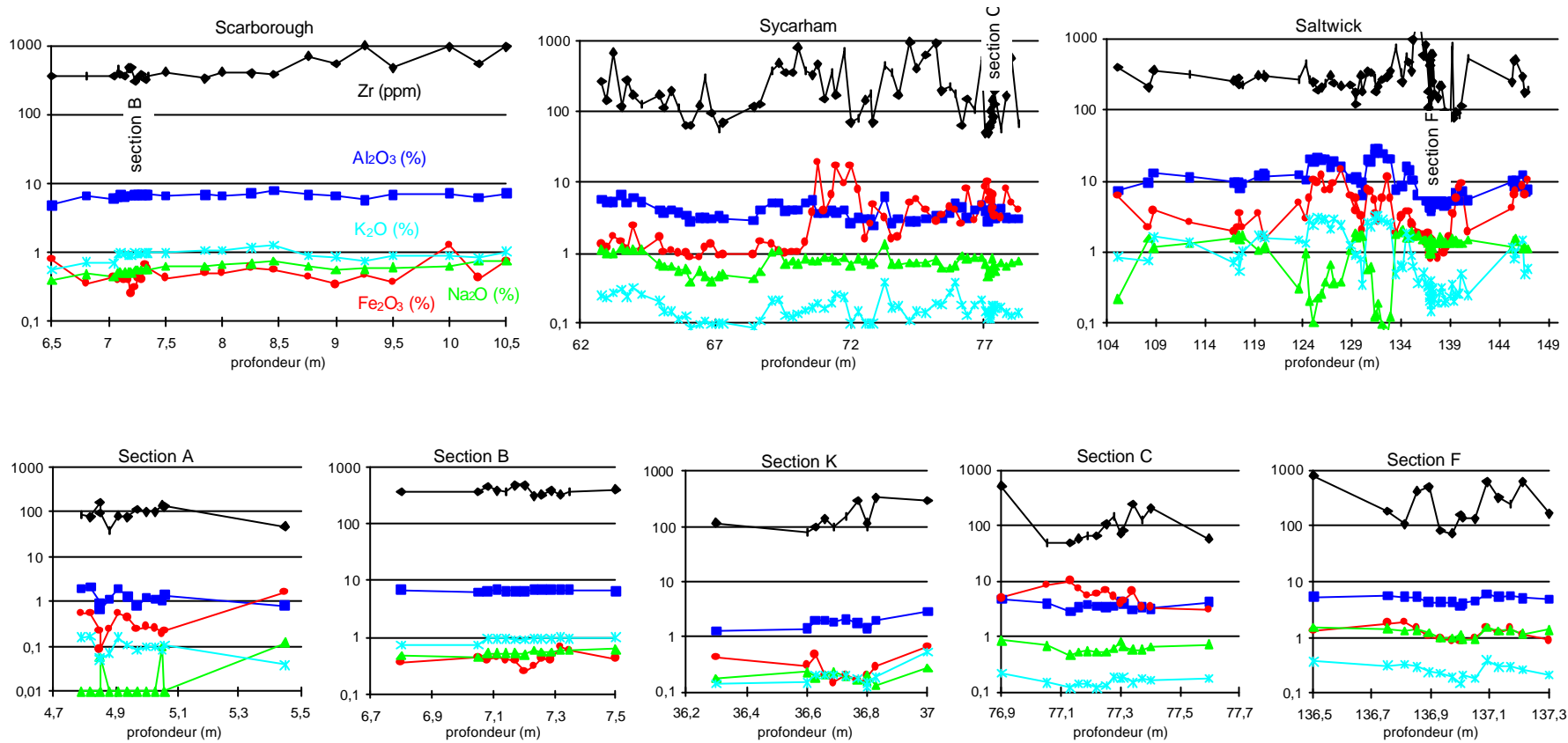


Figure III.5 : Profils composition/profondeur permettant d'apprécier la variabilité verticale à l'échelle des unités stratigraphiques (profils supérieurs) et à celle des bancs, via les sections (profils inférieurs). La légende est fournie sur le profil de la Scarborough Formation. La variabilité observée pour les éléments Zr, Al, Na, K et Fe est dépendante du faciès et de l'unité stratigraphique considérée.

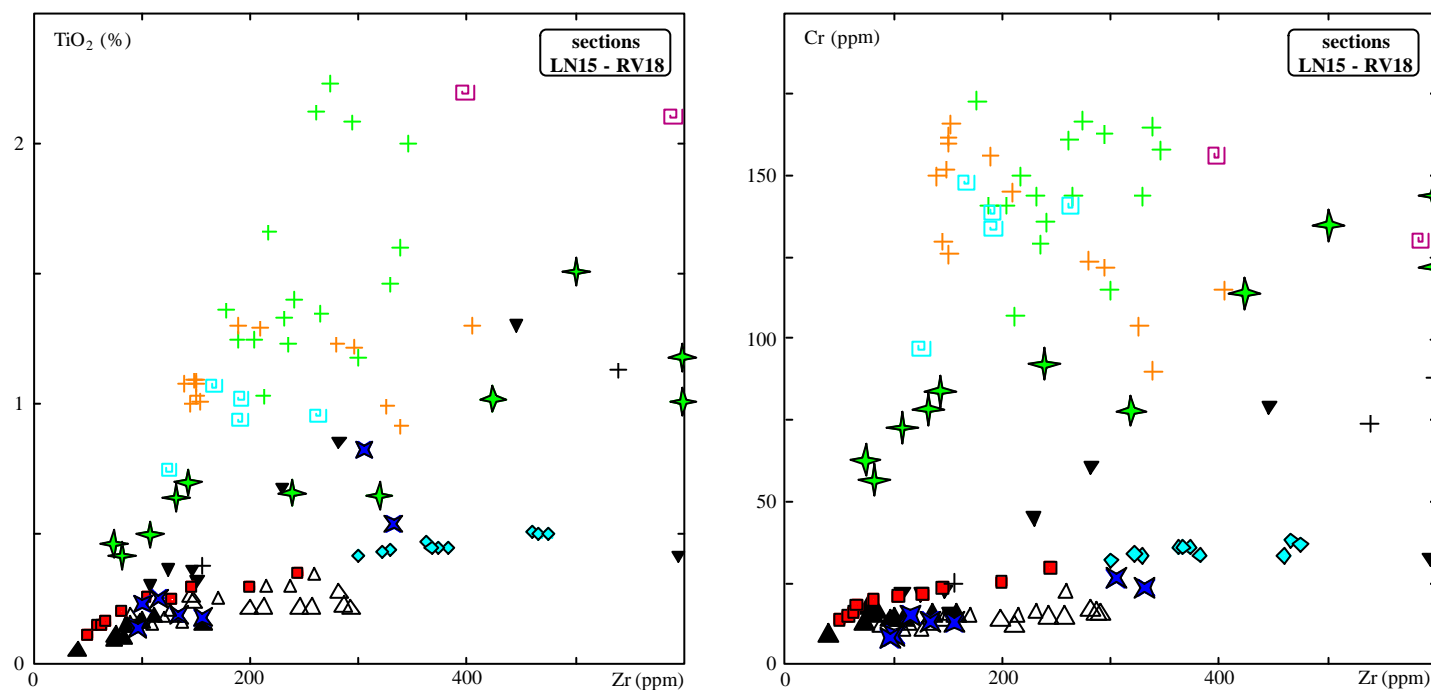
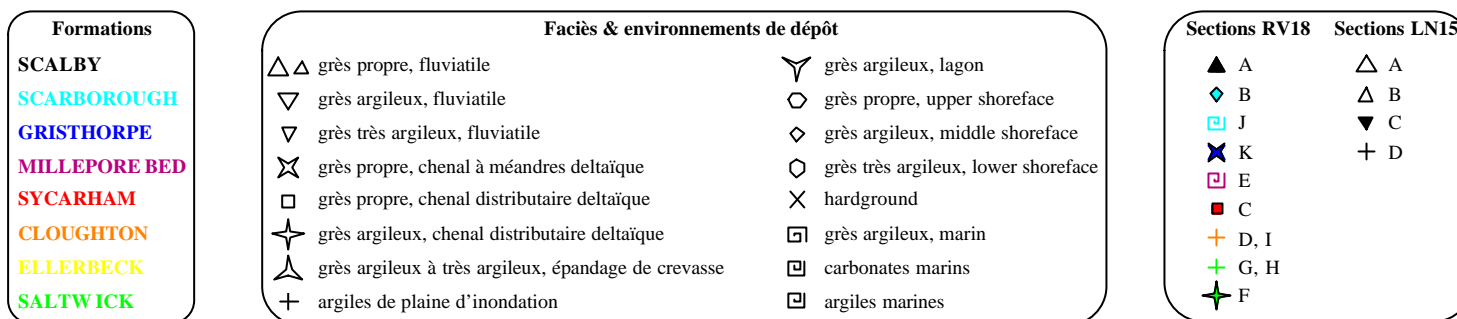


Figure III.6 : Diagrammes Zr/TiO₂ et Zr/Cr relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les distribution linéaires qui caractérisent chaque section de grès permettent de mettre en évidence l'existence d'une composante minéraux lourds (voir le texte pour les explications).

2. Composantes quartz, QZ, et fraction alumineuse, AL

Un constituant tel que Al_2O_3 n'entre quasiment pas dans la composition chimique du pôle ML, sauf si le grenat ou la staurotide, par exemple, sont abondants dans le cortège de minéraux lourds, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, dans les grès, le zirconium n'est absolument pas corrélé à l'aluminium, comme le montre le diagramme présenté sur la figure III.7. Par conséquent, pour discuter la variabilité chimique hors minéraux lourds, il est intéressant de considérer Al_2O_3 comme un constituant de référence dans les représentations interéléments. Celles-ci, présentées sur les figures III.7 et III.8, font apparaître que les teneurs en Al_2O_3 peuvent varier sensiblement au sein des grès bien que l'ordre de grandeur des variations est modeste relativement aux variations de teneur en Zr. Les concentrations en Al_2O_3 des grès sont corrélées aux teneurs en Na_2O , K_2O , MgO (et dans certains cas Fe_2O_3 , voir la figure III.7), éléments qui sont peu susceptibles d'entrer massivement dans la composition chimique du pôle ML. Il faut noter également que les régressions issues des corrélations visibles sur les diagrammes de la figure III.8 passent par l'origine. Tout comme précédemment, ces variations peuvent alors être interprétées comme le résultat d'un mélange entre deux pôles dont l'un est dépourvu d'aluminium, de sodium, de potassium, etc... et l'autre enrichi en ces éléments. On peut donc ainsi définir respectivement une composante géochimique quartz (QZ), dont l'abondance variable induit des variations de teneur en SiO_2 et, par conséquent, une dilution plus ou moins importante des autres constituants, et une composante alumineuse *s.l.* (AL) qui correspond au reste du matériel. D'un point de vue pétrographique, les abondances relatives de la composante AL et du quartz sont liées au litage visible dans les bancs de grès.

La composante alumineuse ne peut pas correspondre au matériel fin. En effet, si tel était le cas, la dispersion observée dans les sections, interprétée alors comme la présence en proportion variable de matériel fin, serait dirigée vers la composition particulièrement alumineuse et peu variable des niveaux de granulométrie fine. C'est possible en ce qui concerne MgO , mais invraisemblable pour K_2O et Na_2O (figure III.8). De plus, les corrélations entre Al_2O_3 et Na_2O montrent que la composante « matrice fine » des grès ainsi définie devrait être extrêmement riche en Na_2O et constituée essentiellement d'albite. Or, l'examen pétrographique montre que l'albite, présente dans ces grès, se trouve principalement dans une fraction grossière ; les excellentes corrélations entre Al_2O_3 et Na_2O ne peuvent donc pas être expliquées par la présence en quantité variable d'une matrice fine dans les grès ; si une telle matrice est présente, ce qui ne peut pas être exclu, son abondance (relativement aux autres composantes du grès) n'est pas assez variable pour que l'étude géochimique permette de la détecter. On peut donc regrouper dans la composante alumineuse : les feldspaths, les micas détritiques, les fragments lithiques et les argiles diagénétiques (la kaolinite).

De ce fait, dans les sections pour lesquelles Al_2O_3 et Na_2O sont fortement corrélés, la source principale de dispersion dans les teneurs en Al_2O_3 (et donc MgO , Na_2O , K_2O) est l'existence d'une ségrégation entre une composante purement quartzreuse du grès et la fraction alumineuse, de composition plus complexe et variable selon les sections.

3. Ségrégations au sein de la composante alumineuse

Il est possible de préciser le contenu chimique et minéralogique de la fraction alumineuse à l'aide de diagrammes ternaires en proportions molaires (figure III.9). Par construction, dans ces diagrammes, les dispersions engendrées par l'abondance variable des autres composantes telles que les minéraux lourds (Ti, Zr, Nb, Cr, Sc,...) ou le quartz ne peuvent pas apparaître ; ces diagrammes permettent en outre de visualiser simplement la position des compositions des roches par rapport à celle des minéraux susceptibles de s'y trouver (albite, feldspath potassique, kaolinite, muscovite, illite, chlorite). Sur les représentations ternaires Al/Na/K et Al-Na/K/Mg de la figure III.9, les compositions se répartissent en plusieurs ensembles dont les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont contrastées :

- un ensemble pauvre en Na_2O comprenant les sections LN15C et RV18A ;
- un ensemble de grès plutôt sodiques mais qui présentent des variations dans les proportions relatives de Na et Al (sections LN15A et B et RV18C et F) ;
- le faciès de grès de *shoreface* (RV18B) extrêmement groupé et la section K issue du Gristhorpe Member qui sont des grès plus potassiques ; la granulométrie relativement fine de ces grès et le dépôt en milieu marin pour la section B pourraient rendre compte de leur enrichissement relatif en feldspaths (Odom et al., 1976 ; Kairo et al., 1993) ;
- les niveaux fins et argileux, très pauvres en Na, mais dont la composition ne se superpose pas aux divers types de grès sur ces représentations, ce qui confirme l'absence de liens entre grès et *shales*.

Pour chacune des sections gréseuses, on observe une dispersion linéaire limitée en direction du pôle Al sur le diagramme Al/Na/K (ou Al-Na sur le diagramme Al-Na/K/Mg) qui correspond en fait à la kaolinite. Chaque section se présente donc, sur ces représentations, comme un mélange binaire entre deux composantes géochimiques, une composante « kaolinite », qui peut être associée, du point de vue pétrographique, à une phase diagénétique précipitée dans les pores et une composante « clastique *s.l.* », qui correspond, pour l'essentiel, à la fraction grossière (hors quartz) du sédiment. Cette dernière composante est difficile à caractériser car elle représente un mélange de divers objets (feldspaths, argiles, micas, lithoclastes) en proportions constantes au sein d'une section donnée mais variables d'une section à l'autre (proportions représentées par les rapports Na/K et K/Mg sur les diagrammes de la figure III.9). Ainsi, la composante clastique est surtout riche en albite dans les sections LN15A et B, RV18C et F mais en est pratiquement dépourvue dans LN15C et RV18A. Quant aux sections RV18B

et K, elle contiennent également du feldspath potassique. Enfin, on ne peut pas exclure la présence d'une fraction détritique fine dans cette composante.

4. Composante diagenèse précoce, DP

Dans certaines sections, le fer se comporte comme les éléments tels que le sodium, le potassium ou le magnésium et varie proportionnellement à Al_2O_3 (figure III.7); il entre donc dans la composante alumineuse. Dans la section RV18C (grès de remplissage de chenal, Sycarham Member), en revanche, le fer et d'autres éléments comme le manganèse, varient dans des proportions importantes qui ne sont pas corrélées aux variations de Zr ni à celles de Al_2O_3 (figure III.7). Les concentrations en Fe_2O_3 sont en revanche bien corrélées avec les teneurs en MnO, Zn ou encore P, dans la section RV18C (figure III.10). Il est donc impossible de les attribuer à la ségrégation des minéraux lourds, pas plus qu'à celle du quartz. Ces variations locales, également observées dans la formation Sycarham toute entière (figures III.4 & III.5), sont la traduction géochimique des variations de couleur du grès et sont attribuées, pour la section RV18C, à une composante diagénétique précoce (DP). L'absence de relation entre Fe_2O_3 et Al_2O_3 traduit le fait que ces variations sont indépendantes de l'abondance du quartz et du litage des grès.

Péetrographiquement, cette composante DP correspond à la présence de goethite qui semble être le résultat de l'oxydation tardive d'une sidérite diagénétique précoce, d'après les observations effectuées en microscopie et les travaux de Kantorowicz (1985, 1990). De plus, les corrélations observées s'accordent bien avec l'affinité d'éléments tels que le zinc pour la sidérite (Thornber & Nickel, 1976 ; Rimstidt et al., 1998) et l'association sidérite/vivianite (carbonate de phosphore) observée dans des environnements, anciens et récents, semblables à ceux rencontrés ici (Postma, 1977 ; Berner, 1981). Dans ces conditions, la matière organique initialement présente dans le grès ou dans les argiles environnantes, a pu avoir une influence sur la distribution de Fe et Mn. En effet, ces éléments à valence variable peuvent être facilement déplacés, sous leur forme réduite, lors des réactions d'oxydation de la matière organique dans le cadre de la diagenèse précoce (Berner, 1981 ; Curtis & Coleman, 1986 ; chapitre I). Nous reviendrons sur ce point plus loin.

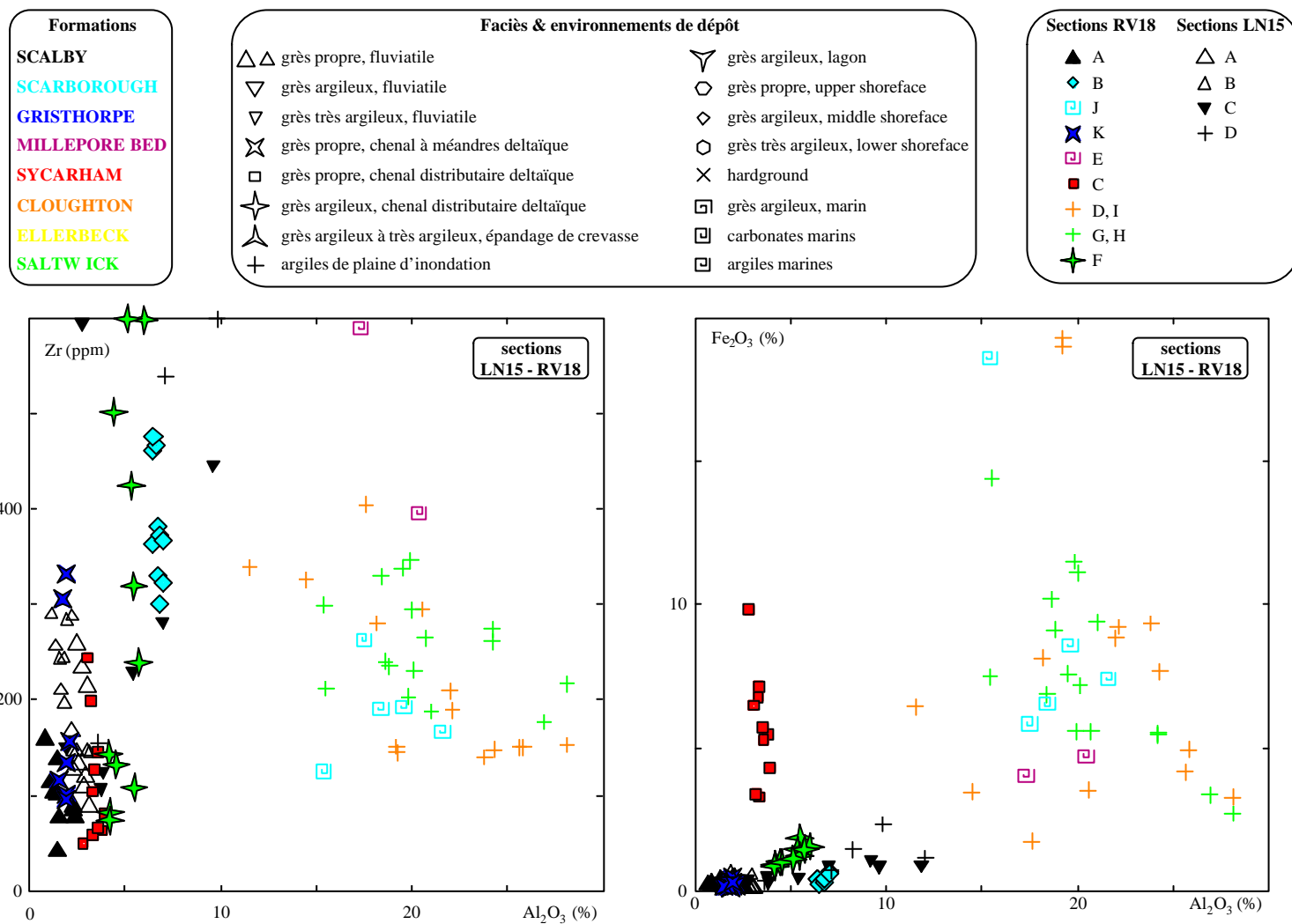


Figure III.7 : Diagrammes Al_2O_3/Zr et Al_2O_3/Fe_2O_3 relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18 montrant l'absence de corrélations entre ces éléments. Pour les grès, seule la section RV18C présente des teneurs en fer totalement indépendantes de celles de l'aluminium.

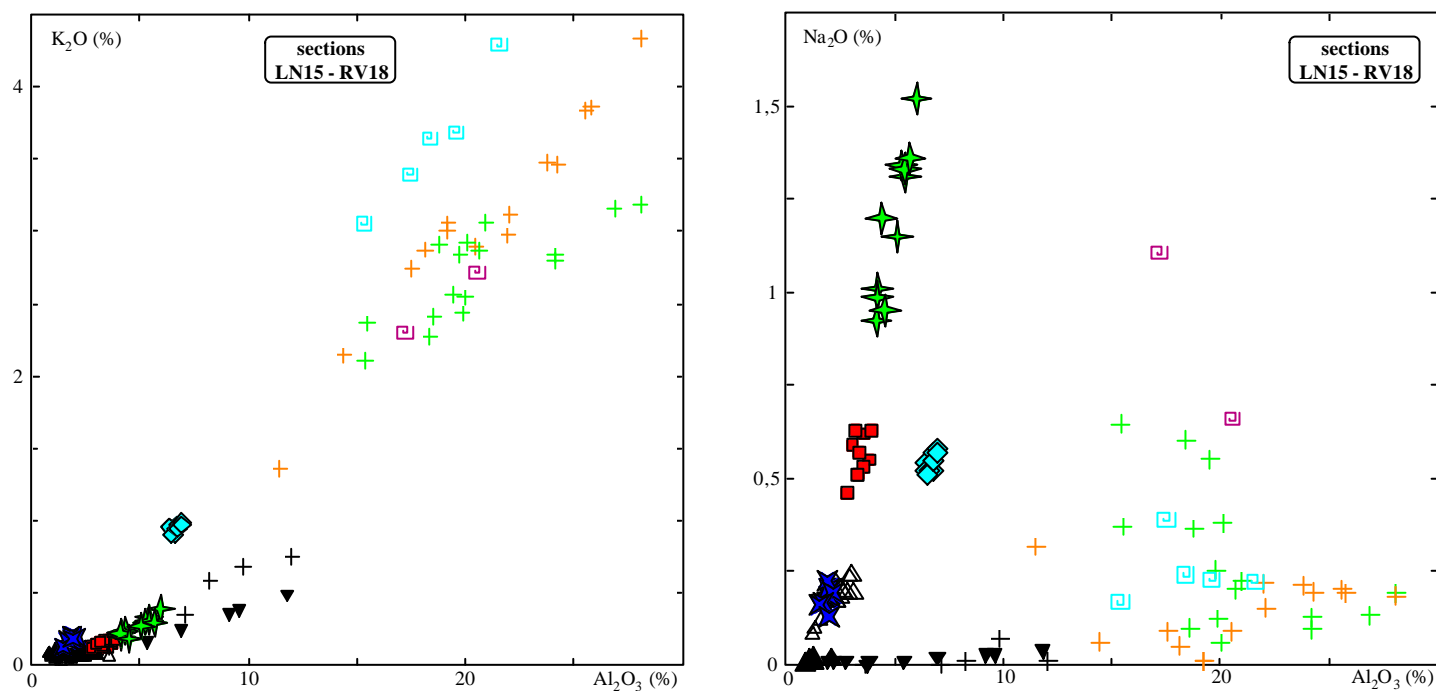
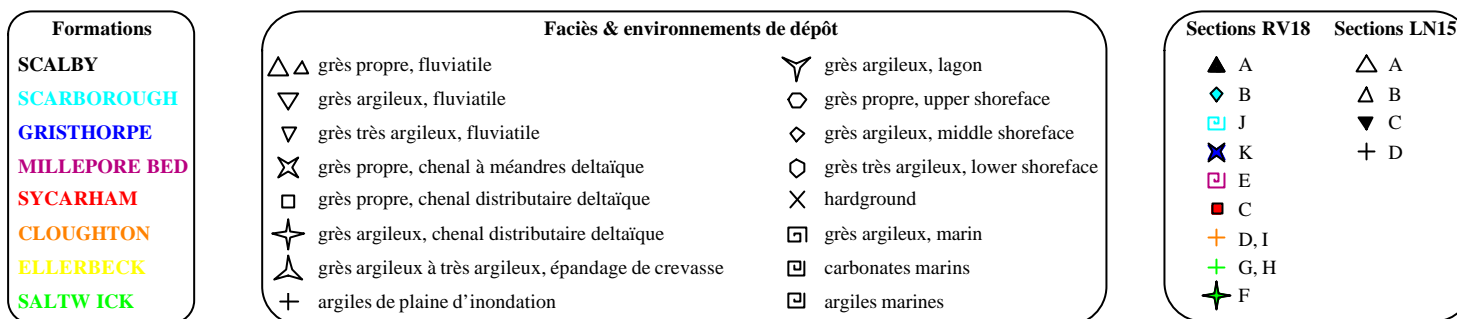


Figure III.8 : Diagrammes Al_2O_3/K_2O et Al_2O_3/Na_2O relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les corrélations entre l'aluminium et les deux autres éléments majeurs permettent de définir une composante quartz et une composante « fraction alumineuse » (voir texte). On peut noter par ailleurs que les compositions des grès sont totalement indépendantes de celles des niveaux argileux.

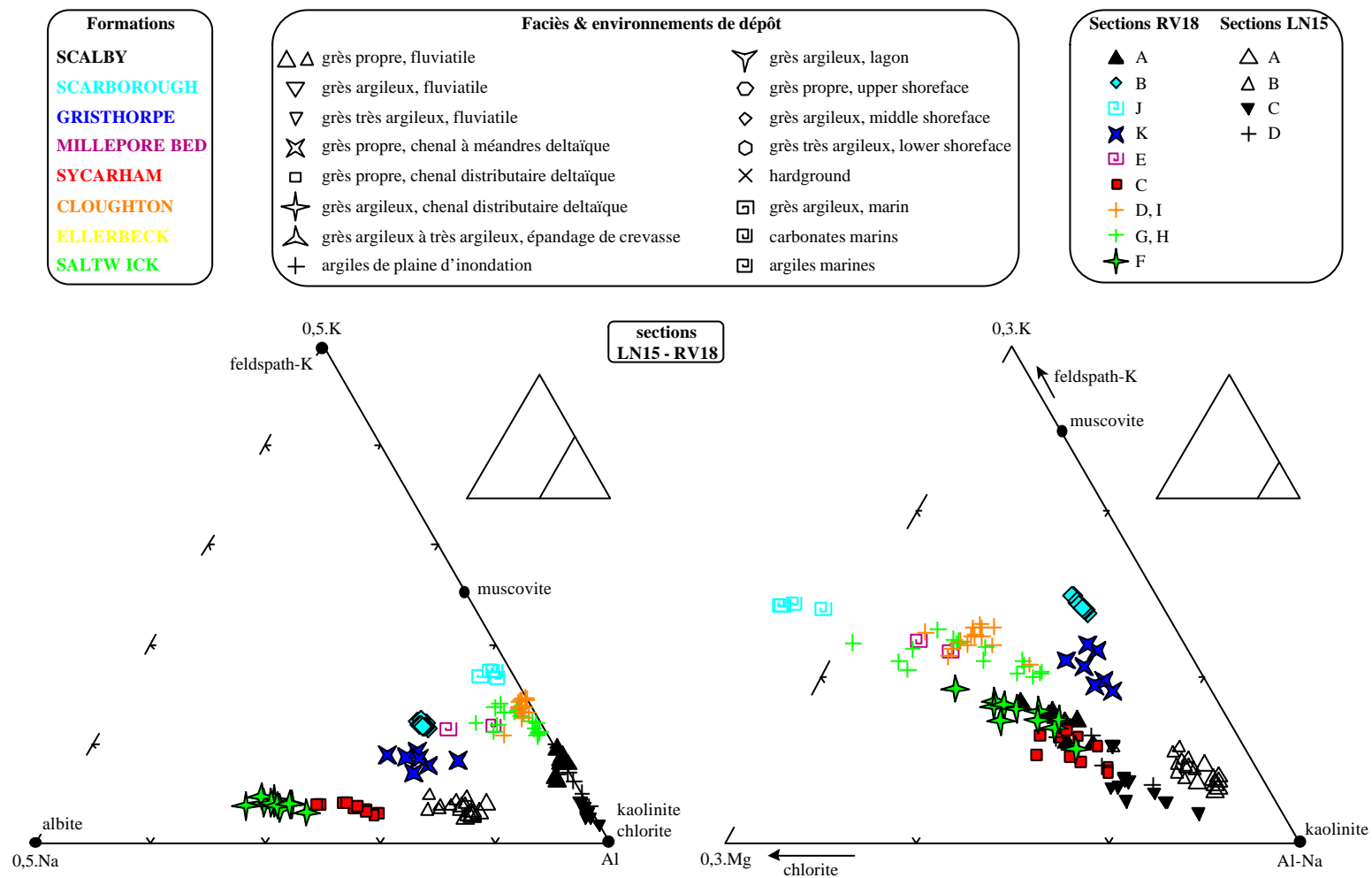


Figure III.9 : Diagrammes ternaires Al/Na/K et Al-Na/K/Mg (proportions molaires) illustrant l'interprétation minéralogique de la composante alumineuse pour les sections des sondages LN15 et RV18. On retrouve l'absence de relations entre les compositions des grès et celles des shales.

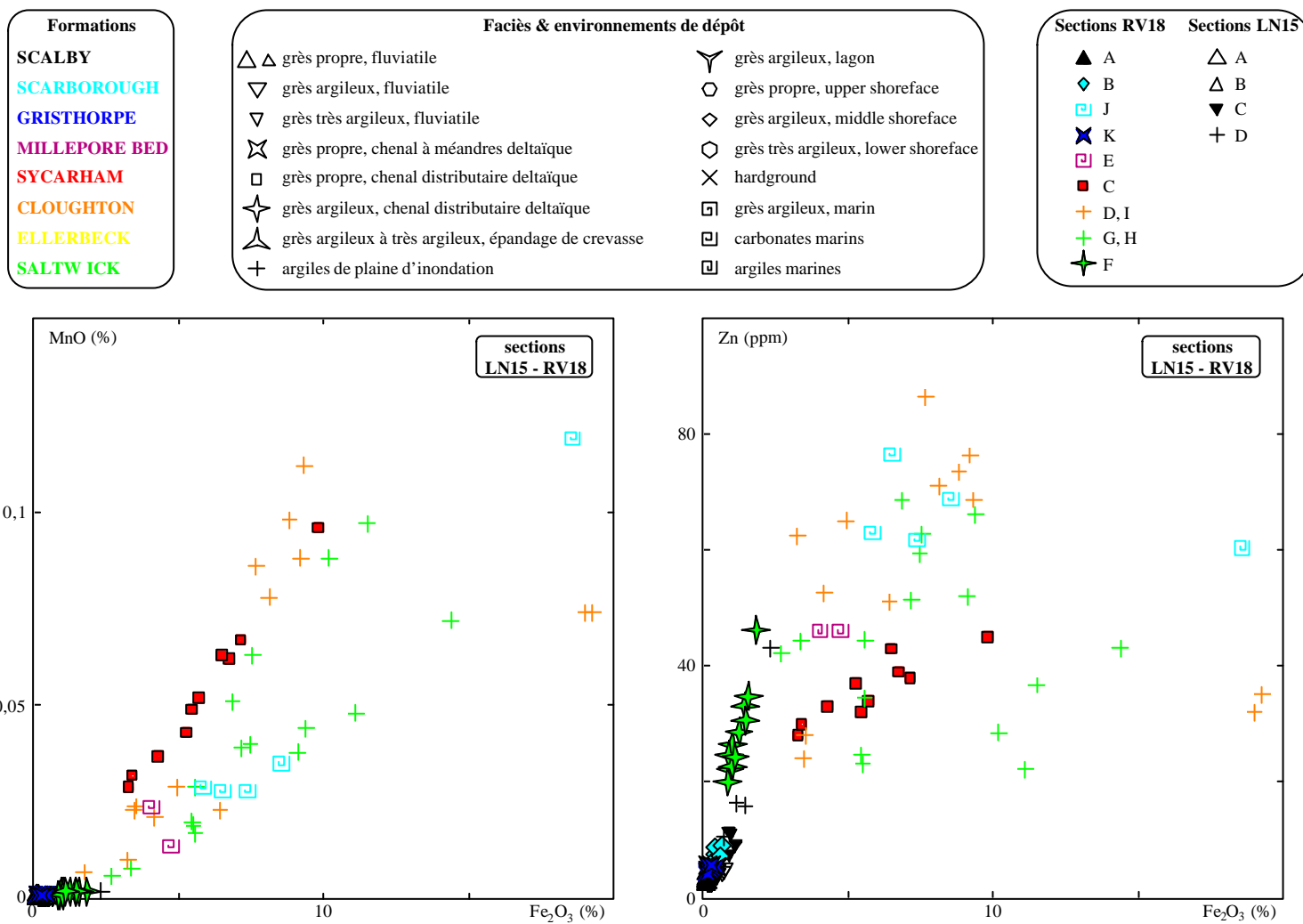


Figure III.10 : Diagrammes Fe_2O_3/MnO et Fe_2O_3/Zn relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les corrélations fortes entre le fer et des éléments tels que le manganèse ou le zinc pour la section RV18C permet de définir une composante géochimique « diagenèse précoce », représentant la sidérite.

5. Récapitulatif

L'analyse ainsi effectuée montre que l'on peut rendre compte de la variabilité chimique observée dans les sections de grès au moyen de cinq composantes géochimiques, caractéristiques de certaines catégories de minéraux, qui sont :

- une composante « minéraux lourds », ML, mise en évidence par les variations rapides de teneur en Zr et associée aux éléments tels que Ti, Cr, Y, V ;
- une composante « diagenèse précoce », DP, présente dans la section RV18C et produisant de fortes variations de teneur en Fe, Mn, Zn ;
- une composante « quartz », QZ, dont les variations d'abondance produisent un effet de dilution plus ou moins marqué sur les constituants autres que la silice ;
- deux composantes (« kaolinite » et « clastique s.l. ») qui forment la fraction alumineuse AL, associées aux éléments majeurs Na, K et Mg.

Malgré les différences entre les sections de grès, les variations observées sont toujours du même type et ne font intervenir qu'un petit nombre de composantes géochimiques (3 à 4). A l'exception de la composante QZ, les caractéristiques chimiques des autres composantes, en particulier ML et AL, peuvent varier d'une section à l'autre. Un banc gréseux est donc caractérisé, non seulement par sa composition moyenne, mais aussi par celle des diverses composantes géochimiques qu'il contient, ainsi que par l'amplitude des variations.

C. Discussion

1. Hiérarchie des variabilités

Les informations fournies par les sections sur la variabilité chimique des grès doivent être prises avec précaution du fait d'une influence certaine de la taille des échantillons analysés sur les résultats. Ceci est particulièrement vrai pour les teneurs en éléments représentatifs du cortège des minéraux lourds. En effet, ces derniers sont distribués de manière très hétérogène à une échelle nettement plus fine que la taille des échantillons analysables : les minéraux lourds sont concentrés dans des lits peu épais, inframillimétriques, séparés par des niveaux plus pauvres, alors que la taille des échantillons destinés à l'analyse chimique est de plusieurs centimètres. Les teneurs en Zr mesurées représentent donc une moyenne de l'abondance relative de ces lits enrichis. L'amplitude des variations observées dépend alors de la taille des échantillons, et plus précisément de l'intervalle lithostratigraphique qu'ils représentent. Les sections découpées en échantillons de taille semblable sont alors directement comparables entre elles. Pour les plugs, représentant un intervalle lithostratigraphique plus restreint, on peut ainsi obtenir des teneurs en Zr plus élevées que dans les sections associées (figure III.3) alors que les grès correspondants ne sont pas pour autant plus riches en Zr.

La composante géochimique DP est également répartie de façon très hétérogène dans la section RV18C. Pour les deux composantes ML et DP, l'amplitude des variations au sein d'une section est importante. Ces variations sont d'autant plus larges que la taille des échantillons est petite.

La distribution des autres composantes géochimiques est moins erratique et les variations d'abondance entre échantillons voisins sont plus progressives. On peut néanmoins établir une hiérarchie des variabilités. La ségrégation entre la composante quartzeuse et la fraction alumineuse prise dans son ensemble introduit la variabilité la plus importante. Puis, au sein de la fraction alumineuse AL, la ségrégation entre la kaolinite et le reste de la fraction alumineuse engendre un fractionnement supplémentaire. Enfin, l'albite et le reste de la fraction clastique *s.l.* sont, quant à elles, en proportions presque constantes dans une section donnée et varient de manière significative à une échelle supérieure.

2. Interprétation des variations de composition chimique à l'échelle des bancs

L'hétérogénéité de composition chimique à petite échelle dans les grès est le résultat de la superposition plus ou moins complexe de divers phénomènes comme le transport, la sédimentation, la diagenèse ou l'altération de surface, que nous avons présentés dans le chapitre I. Nous les reprenons ici pour interpréter la variabilité chimique observée au sein des sections.

Le traitement du signal est délicat car il contient à la fois des caractéristiques primaires, fournies par les éléments inertes, et des informations relatives aux processus secondaires (diagénétiques), portées par les éléments mobiles. C'est pourquoi, l'analyse des compositions est un exercice qui nécessite des allers et retours incessants entre ces deux composantes du problème.

a. Variations liées à la composante minéraux lourds, ML

Dans ce paragraphe, nous nous efforcerons de discuter l'origine primaire de la distribution des éléments caractéristiques des minéraux lourds. En effet, il apparaît que ces éléments ont un comportement inerte (*cf. infra*).

L'existence de corrélations marquées entre les teneurs de constituants tels que TiO_2 et Zr dans les grès a déjà été notée dans des séries sédimentaires anciennes (Haussinger & Kukla 1990, Garcia et al. 1991). Cependant, ces corrélations ne sont possibles qu'en l'absence de tri entre les minéraux lourds. Il faut alors identifier le processus qui sépare efficacement les minéraux lourds du reste du grès sans affecter de manière notable leurs proportions relatives. Ce processus sédimentaire appelé *entrainment sorting* est attribué au tri des particules traînées sur le fond en milieu aquatique. Il est responsable de la formation des *placers* dans les sables côtiers, et a été observé et modélisé à plusieurs reprises (Slingerland 1977, 1984 ; Komar & Wang, 1984 ; Reid & Frostick, 1985). Il résulte d'un découplage entre le processus de dépôt principal, de type suspensif, et un phénomène de redistribution locale, par des courants tractifs, déplaçant les particules les plus grosses de manière sélective et concentrant les

(petits) minéraux lourds par soustraction en un dépôt résiduel peu épais (figure I.3). L'efficacité d'un tel tri dépend de l'environnement sédimentaire (Reid & Frostick, 1985 ; Dill, 1998), qui conditionne le type de transport des particules, et de divers paramètres granulométriques et minéralogiques (Slingerland 1977, 1984 ; Komar & Wang, 1984). Elle peut être appréciée par l'amplitude des variations de teneur en Zr au sein des sections. Le tri est très efficace dans les chenaux où les faciès montrent une variabilité considérable des teneurs en Zr. Au contraire, dans le faciès de grès de *shoreface* (section RV18B), les variations relatives de teneur en Zr sont moindres. Il est probable qu'aux effets de vannage se superpose un brassage important du matériel, avec remise en suspension, sous l'effet des vagues, des différents courants et des tempêtes.

Il est remarquable de constater la subsistance de ces corrélations entre le zirconium dont le minéral détritique porteur, le zircon, est encore présent dans la roche et des éléments tels que Cr, Sc, V, dont les minéraux primaires porteurs, en particulier la magnétite et l'ilménite, ont été complètement dissous et/ou transformés en oxydes de titane lors de la diagenèse (planche III.5). De ce fait, le signal géochimique résultant du tri primaire opéré par les processus de transport et de dépôt est susceptible de subsister à la suite de la disparition totale des minéraux détritiques, si les constituants concernés sont suffisamment inertes au cours de la diagenèse, comme cela semble être le cas pour les constituants tels que Cr, Sc, V. Cette propriété peut être exploitée lorsque l'enfouissement profond a entraîné la dissolution des minéraux lourds et ne permet plus leur observation pétrographique (Milliken, 1988 ; Morton, 1984 ; Morton & Hallsworth, 1999).

b. Variations liées à la composante diagenèse précoce, DP

La composante DP, caractérisée par un enrichissement en Fe et Mn notamment, est présente essentiellement dans la section RV18C et dans l'ensemble du Sycharham Member. Il n'existe alors pas de relation particulière entre les abondances des composantes DP et AL. Les teneurs en Al_2O_3 et Fe_2O_3 sont globalement indépendantes. Comme cette composante géochimique représente ce qu'il reste d'un ciment précoce, la sidérite, la distribution initiale de ce carbonate au sein du grès n'est pas contrôlée par celle de la fraction alumineuse du sédiment. Toutefois, la formation de sidérite fait appel au processus de dégradation de la matière organique par oxydation (Berner, 1964, 1981 ; Curtis & Coleman, 1986). Par conséquent, la distribution initiale de la matière organique dans le sédiment a pu jouer un rôle important. Nous reviendrons sur cet aspect plus loin lorsque nous discuterons des variations latérales du fer.

c. Variations liées à la fraction alumineuse, AL

La fraction alumineuse est caractérisée par des phases minérales qui portent des éléments dont le comportement est très variable. Ainsi, les éléments tels que le sodium et le potassium ont été mobilisés lors de la diagenèse. Quant à l'aluminium, sa mobilité sera discutée dans ce paragraphe. Nous allons donc préciser les caractéristiques primaires que l'on peut mettre en évidence à travers les variations relatives à cette composante géochimique, avant de discuter longuement de l'influence de la diagenèse sur la distribution élémentaire.

La variabilité des teneurs en Al_2O_3 est vraisemblablement liée au tri sédimentaire. La présence de surcroissances de quartz peut avoir un effet indirect sur les teneurs en Al_2O_3 mais il est difficile d'admettre que les variations de Al_2O_3 résultent uniquement de la mobilité de la silice. En effet, ceci impliquerait que le litage du grès est essentiellement d'origine diagénétique. Il faut donc considérer qu'au tri des minéraux lourds, s'ajoute, lors du dépôt, un tri assez important entre le quartz et le reste du matériel, la fraction alumineuse. A la différence de la ségrégation invoquée dans de nombreux travaux sur la géochimie des sédiments clastiques (Wyborn & Chappell, 1983 ; Sawyer, 1986 ; Argast & Donnelly, 1987 ; Bloch & Hutcheon, 1992 ou encore Fralick & Kronberg, 1997), la ségrégation observée ici n'est pas un tri entre les minéraux grossiers et les minéraux fins et argileux, mais entre le quartz et une fraction clastique comprenant les feldspaths, le mica détritique et les lithoclastes. Ainsi, dans les sections RV18C et F dont le feldspath actuel est exclusivement de l'albite, les seules phases susceptibles de contenir K et Mg sont les résidus des fragments lithiques et des micas détritiques non altérés par la diagenèse. Les variations chimiques observées dans les sections montrent que l'abondance de cette fraction varie proportionnellement à celle de l'albite (figure III.9). On peut donc raisonnablement suggérer que, lors de la sédimentation, il se produit peu de ségrégation locale entre les lithoclastes et les feldspaths détritiques. Toutefois, ce comportement remarquable est difficile à interpréter. Le processus de sédimentation rendrait possible, à l'échelle du banc, le tri entre les minéraux alumineux et le quartz détritique mais difficile la ségrégation entre les divers constituants de la fraction alumineuse. Une explication possible, semblable à celle proposée par Kairo et al. (1993) réside dans le fait que les distributions granulométriques des feldspaths et des lithoclastes sont probablement assez voisines, mais différentes de celle du quartz (plus gros), relativement moins altérable, et que ces deux classes ont des propriétés hydrauliques distinctes.

La distribution de la kaolinite, d'origine diagénétique, et les variations de composition qui y sont associées, permettent de discuter la mobilité de l'aluminium au cours de la diagenèse, un débat toujours actuel (voir par exemple Wilkinson & Haszeldine (1996) et la discussion d'Oxtoby et al. (1997) sur ce sujet). Dans les sections RV18C et F, l'abondance de la kaolinite varie davantage que les proportions relatives entre l'albite et les lithoclastes, ce que traduit la dispersion en direction du pôle Al (ou Al-Na) dans les diagrammes de la figure III.9. Ces dispersions pourraient résulter d'une mobilité locale de

l'aluminium. Ainsi, les observations pétrographiques ont montré que la kaolinite ne remplace pas *in situ* d'éventuels précurseurs alumineux : il est courant d'observer un feldspath albitisé et partiellement dissous sans que les cavités de dissolution contiennent de la kaolinite. Souvent décrites dans la littérature (Boles, 1984 ; Giles & DeBoer, 1990 ; MacAulay et al., 1993 ; Beaufort et al., 1998), ces textures suggèrent que l'aluminium a été déplacé sur de courtes distances, engendrant alors une dispersion dirigée vers le pôle Al (ou Al-Na) dans les représentations ternaires de la figure III.9.

L'abondance de la kaolinite et ses variations permettent également de discuter de la mobilité de l'aluminium à plus grande échelle. En effet, le diagramme Al/K/Na (figure III.9) fait apparaître que les variations d'abondance relatives entre albite et kaolinite sont faibles dans une section donnée. Il en résulte que la proportion de kaolinite reste, au premier ordre, proportionnelle à l'abondance de la fraction alumineuse à l'échelle des bancs, ce que traduisent aussi les corrélations entre Al_2O_3 et Na_2O dans chaque section (figure III.8). La kaolinite est donc plus abondante, relativement, dans les échantillons riches en albite et en lithoclastes. Si l'aluminium nécessaire à la néoformation de la kaolinite n'était pas pris sur place mais transporté à grande échelle, on pourrait rencontrer, par exemple, des échantillons riches en kaolinite et pauvres en albite (et inversement) au sein d'une même section. Au contraire, l'aluminium se comporte comme un constituant pratiquement inerte, même si des redistributions très locales sont constatées. Par conséquent, la teneur en Al_2O_3 des grès fournit une mesure de leur contenu initial en matériel alumineux. Dans les faciès continentaux examinés ici, le contenu en Al des grès diminue depuis le bas de la série jusqu'à la Scalby Formation, à l'exception des grès marins de *shoreface* de la section RV18B : cette tendance pourrait bien représenter une évolution vers un type de source de plus en plus mature au cours du temps.

Toutefois, les variations chimiques observées ne permettent pas nécessairement de conclure au caractère inerte ou non d'un élément. En effet, certaines observations montrent qu'une partie de l'albite contenue dans les grès est d'origine diagenétique, et donc que la roche a été enrichie en Na_2O . Cependant, l'enrichissement en sodium n'affecte que la composante AL du grès, et en modifie le rapport Na/Al sans perturber la distribution du quartz. Par conséquent, les variations de concentration en Na_2O dans les sections restent proportionnelles à celles de Al_2O_3 . Un constituant mobile peut donc suivre une distribution similaire à un élément inerte. Dans ce cas, l'analyse géochimique des sections ne fournit pas de critère simple pour décider si un constituant a été déplacé ou non lors de la diagenèse.

d. Caractérisation chimique des composantes ML et AL

Informations sur la provenance

Les composantes QZ et DP ne concernent qu'un faible nombre de constituants chimiques (essentiellement Si, Fe, Mn). Ce sont les composantes ML et AL qui portent l'essentiel du signal géochimique. Les constituants majeurs tels que Al, Na, K, Mg sont portés par la composante AL. La répartition des éléments mineurs et des traces (Ti, P, Cr, Sc, V, Y, Ce, Th...) dans les phases minérales est plus compliquée car ces éléments se distribuent entre ces mêmes composantes, comme le montrent les distributions observées sur la figure III.6. Toutefois, ces représentations ne sont pas idéales car la composante QZ (et, dans une moindre mesure, DP) introduit une dispersion supplémentaire en direction de l'origine.

L'utilisation de représentations ternaires faisant intervenir Al et des éléments portés par les minéraux lourds, telles que celles présentées sur la figure III.11, permet de contourner cette difficulté. Dans ces projections triangulaires, Si et Fe n'interviennent pas et la position des points n'est pas affectée par l'abondance des composantes QZ et DP. On peut donc visualiser la ségrégation entre les composantes ML et AL. Il apparaît ainsi sur les représentations de la figure III.11 que chaque section s'apparente à un mélange entre deux pôles dont on peut préciser la signature chimique. La composante ML est caractérisée par la quasi-absence d'aluminium. Sa composition se trouve alors sur le côté opposé au sommet Al : sur la figure III.11, ce sont ainsi les rapport Cr/Zr et Sc/Zr de la composante ML qui peuvent être évalués pour chaque section. On peut également définir la composante ML par les rapports de teneur entre Ti, V, Ce, Y et Zr.

De même, la composition du pôle AL, de teneur très faible, voire nulle, en Zr peut être lue sur l'axe opposé au sommet Zr, sur la figure III.11. Pour chaque section, le rapport Cr/Al caractérise approximativement le contenu en Cr de la composante AL. L'opération peut être répétée pour d'autres constituants, ce qui permet de caractériser la composante AL par une série de rapports tels que Ti/Al, V/Al, Sc/Al, Ce/Al, Y/Al.

Une autre possibilité consiste à normaliser les concentrations à une teneur donnée en Al, afin de faire disparaître la dispersion engendrée par l'abondance variable de la silice. Présenté sur la figure III.12, le diagramme Zr^*/Cr^* , normalisé à 15% d'aluminium, montre des dispersions linéaires des différentes sections plus nettes que celles de la figure III.6. Pour chaque section, dans ce type de représentation, la pente est alors caractéristique du cortège des minéraux lourds et l'ordonnée à l'origine (ou son voisinage) est la signature chimique de la composante AL.

Quel que soit le mode de représentation choisi, il est ainsi possible de caractériser chimiquement chacun des pôles AL et ML. Ceux-ci représentant les constituants détritiques du grès, ils fournissent donc une information de nature chimique intéressante pour les études de provenance et la discrimination des réservoirs.

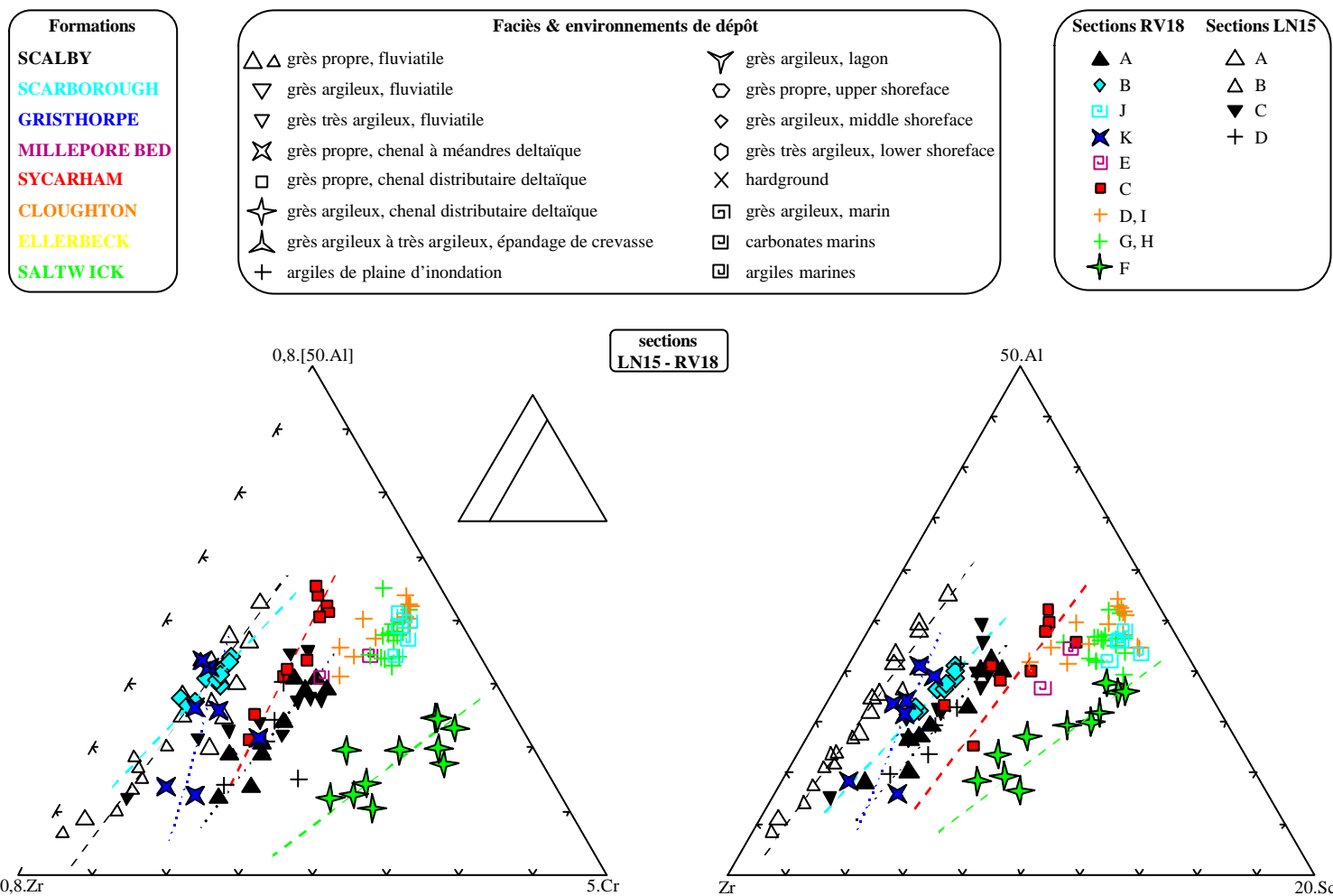


Figure III.11 : Diagrammes ternaires Al/Zr/Cr et Al/Zr/Sc (en proportions molaires) relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Ceux-ci permettent de caractériser la signature chimique des composantes « minéraux lourds » et « fraction alumineuse ». On peut remarquer que les grès du sondage LN15 présentent des rapports Cr/Zr et Sc/Zr, caractéristiques de la composante ML, différents des sections RV18A, C, K et F. Par ailleurs, le rapport Cr/Al de la section RV18F, caractéristique de la composante AL, est particulièrement élevé en raison de l'abondance de fragments lithiques d'origine volcanique.

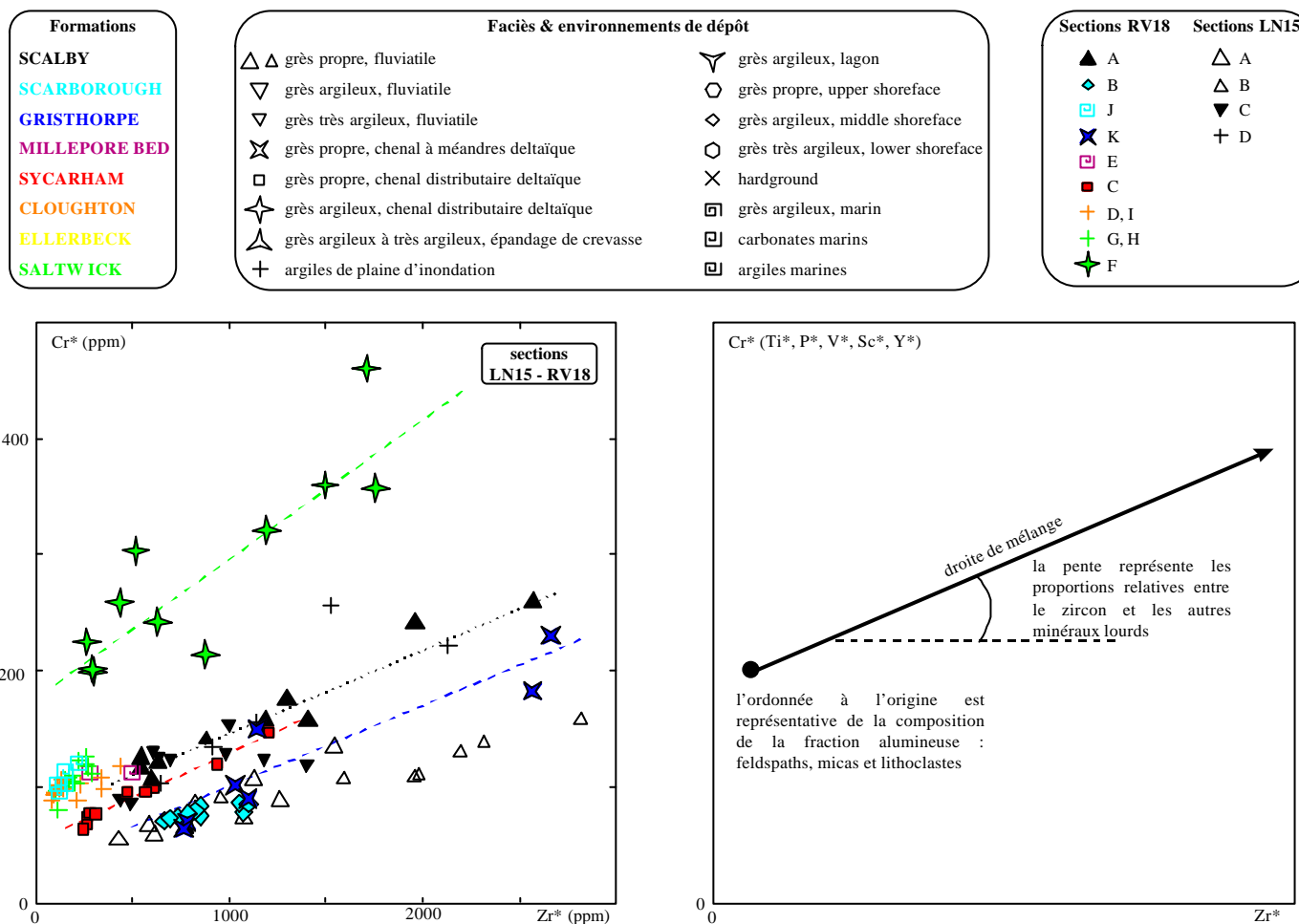


Figure III.12 : Diagramme Zr^*/Cr^* relatif aux sections des sondages LN15 et RV18 et schéma interprétatif des corrélations observées au sein de chaque section gréseuse. Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 , afin d'effacer la dilution engendrée par le quartz. La comparaison avec la figure III.6 montre que les distributions des grès ne sont plus dirigées vers l'origine du diagramme. Les corrélations obtenues permettent de caractériser chimiquement les composantes AL et ML. Il faut noter par ailleurs que les compositions normalisées des niveaux argileux sont particulièrement homogènes, quelle que soit l'unité stratigraphique considérée.

On peut constater, en effet, tant sur les représentations ternaires de la figure III.11 que sur le diagramme binaire de la figure III.12 que l'on différencie aisément les sections gréseuses. On peut observer notamment que les sections A et B du sondage LN15 présentent des caractéristiques différentes pour la composante ML de la section A du sondage RV18. A l'exception des sections RV18 A et B, les dispersions engendrées sur les représentations ternaires de la figure III.12 interceptent l'axe caractéristique du pôle ML (Zr/Cr et Zr/Sc) sur une zone restreinte. En revanche, la signature chimique de la composante AL est très variable d'une section à l'autre. Par conséquent, le matériel initial constituant les différents bancs gréseux étudiés était très diversifié.

Les figures III.11 et III.12 illustrent également le contraste entre la composition chimique de la composante AL du grès et celle des niveaux fins et argileux. Les variations de composition chimique que l'on observe dans les sections de grès ne témoignent pas d'une contribution des lithologies argileuses de la formation sédimentaire : les grès étudiés ici sont propres (i.e. sans matrice argileuse primaire), et leur composition chimique ne correspond pas à des mélanges entre plusieurs fractions granulométriques. A propos des niveaux argileux, il est intéressant de souligner que, dans ces représentations (figures III.9, III.11 et III.12) où la dilution par le quartz est effacée, les *shales* ont une signature géochimique particulièrement stable et peu variable à une échelle supérieure à l'unité stratigraphique.

D. Evaluation quantitative de la minéralogie

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à la variabilité chimique à l'échelle des bancs en caractérisant qualitativement l'abondance relative de chaque composante géochimique par la teneur en un constituant caractéristique : Zr pour la composante minéraux lourds, MnO pour le ciment diagénétique, Al_2O_3 pour la fraction alumineuse. Au sein de la composante AL, on peut procéder de la même façon entre l'albite, représentée par Na_2O , la fraction porteuse de Mg et K (que nous appellerons, par commodité, la fraction clastique *s.l.*) et la kaolinite.

Il est possible également de quantifier les proportions des différentes composantes dans les échantillons, en attribuant à chacune d'elles une composition chimique, définie pour chaque section, mais susceptible de varier d'une section à l'autre. Cela ne pose pas de problème pour la composante quartzreuse, l'albite ou la kaolinite. Mais, cela devient relativement arbitraire pour les autres. Pour effectuer un calcul complet, il est nécessaire de faire des hypothèses supplémentaires ou bien d'introduire des données issues d'une autre source, comme l'étude pétrographique. En calibrant ainsi les proportions recherchées pour quelques échantillons, les résultats de la géochimie permettent ensuite d'étendre l'évaluation de la composition minérale à l'ensemble de la section analysée. On peut ainsi procéder à une évaluation quantitative précise de la variabilité minéralogique du matériel. Cette

méthode se substitue avantageusement à l'analyse de lames minces par comptage de points, particulièrement laborieuse, coûteuse et empreinte d'une grande subjectivité.

Même en l'absence de données pétrographiques, cette démarche peut être tentée, moyennant certaines hypothèses : en définissant un rapport Al/K pour la fraction clastique *s.l.*, il est possible d'évaluer la quantité d'Al stockée dans cette fraction pour chaque échantillon ; en combinant ce résultat avec la quantité d'Al stockée dans l'albite (accessible via la concentration en Na₂O) et la teneur totale en Al, on peut obtenir, la quantité d'Al stockée dans le pôle kaolinite. Finalement, on peut déterminer précisément la proportion relative de chacune des composantes. Les résultats dépendent cependant du choix effectué pour le rapport Al/K de la fraction clastique *s.l.* et doit donc être justifié section par section, dans la mesure du possible. Dans RV18C et F, on peut prendre comme référence le rapport stoechiométrique de la muscovite (Al/K=3). Pour préciser l'abondance de la composante quartzeuse, il est nécessaire d'évaluer la quantité de SiO₂ stockée dans la fraction alumineuse. Ce calcul implique également une estimation du rapport SiO₂/Al₂O₃ de la fraction clastique *s.l.*. Celui-ci peut être fixé à 3, qui est une valeur commune, bien qu'arbitraire. L'incidence de cette approximation reste toutefois modeste du fait que les teneurs en Al₂O₃ portées par cette dernière fraction sont extrêmement faibles. Les résultats relatifs à ces hypothèses sont présentés dans le tableau III.4 pour les sections du sondage RV18. On peut ainsi aisément visualiser et quantifier les différences minéralogiques entre les échantillons et les sections : le ciment ferrifère dans la section C est jusqu'à dix fois plus abondant que dans les autres sections, mais également très variable ; les sections C et surtout F sont riches en albite et en kaolinite. Cependant, les hypothèses effectuées précédemment ne sont pas valables pour toutes les sections, notamment pour RV18B dont le contenu minéralogique de la fraction alumineuse, caractérisé par une relative abondance en feldspath potassique, est bien particulier.

Echantillon	Al ₂ O ₃ total	Al ₂ O ₃ albite	Al ₂ O ₃ fraction argileuse s.l.	Al ₂ O ₃ kaolinite	Zircon	Goethite	Albite	Kaolinite	Fraction clastique s.l.	Quartz	Total minéraux
RV18A1	2,3	0,0	0,5	1,8	1,7E-04	0,6	0,1	4,5	1,4	93,5	100,0
RV18A3	1,1	0,0	0,2	0,9	3,2E-04	0,3	0,1	2,3	0,5	96,7	99,8
RV18A5	2,2	0,0	0,5	1,6	1,6E-04	0,6	0,1	4,2	1,4	93,8	100,0
RV18A7	1,1	0,0	0,3	0,9	2,2E-04	0,3	0,0	2,2	0,7	96,7	99,9
RV18A8	1,7	0,0	0,3	1,3	2,0E-04	0,3	0,0	3,4	0,9	95,4	99,9
RV18A9	1,6	0,0	0,3	1,2	2,0E-04	0,3	0,0	3,1	0,9	95,7	100,0
RV18B1	6,8	0,6	3,1	3,1	9,3E-04	0,5	3,1	7,9	8,0	82,8	102,2
RV18B3	6,9	0,6	3,1	3,3	7,3E-04	0,5	3,0	8,3	8,0	82,5	102,2
RV18B5	6,7	0,6	2,9	3,2	9,5E-04	0,3	2,9	8,2	7,6	83,1	102,1
RV18B6	7,2	0,7	3,2	3,4	6,0E-04	0,4	3,4	8,5	8,2	81,9	102,3
RV18B7	7,1	0,6	3,1	3,5	6,6E-04	0,5	3,2	8,8	8,0	81,9	102,3
RV18B9	7,3	0,7	3,2	3,4	6,5E-04	0,8	3,5	8,6	8,4	81,1	102,3
RV18C1	3,1	0,8	0,4	1,9	1,0E-04	10,9	3,9	4,9	1,0	78,2	98,9
RV18C3	4,1	0,9	0,5	2,7	1,3E-04	6,1	4,7	6,8	1,2	80,6	99,3
RV18C5	3,6	0,8	0,4	2,3	2,1E-04	7,5	4,3	5,8	1,1	80,5	99,2
RV18C6	3,9	1,0	0,6	2,3	2,9E-04	5,9	5,3	5,7	1,5	81,1	99,4
RV18C7	4,2	1,0	0,6	2,6	1,6E-04	4,8	5,3	6,6	1,5	81,4	99,6
RV18C8	3,4	1,0	0,5	1,9	4,9E-04	7,2	5,0	4,8	1,3	80,9	99,2
RV18C9	3,6	0,9	0,6	2,2	2,6E-04	3,7	4,8	5,4	1,4	84,4	99,7
RV18F1	5,5	2,2	1,1	2,2	2,2E-04	2,1	11,1	5,7	2,8	77,5	99,1
RV18F3	4,4	2,0	0,8	1,7	1,0E-03	1,1	10,2	4,2	2,0	81,2	98,7
RV18F4	4,2	1,7	0,7	1,8	1,7E-04	1,1	8,6	4,6	1,9	83,7	99,8
RV18F6	4,2	1,5	0,7	1,9	2,9E-04	1,0	7,8	4,9	1,8	83,5	99,0
RV18F7	4,5	1,6	0,6	2,4	2,7E-04	1,1	8,1	6,0	1,6	82,3	99,1
RV18F8	6,0	2,5	1,3	2,2	1,2E-03	1,7	12,9	5,6	3,3	75,0	98,6
RV18F9	5,5	2,2	1,0	2,3	6,4E-04	1,4	11,3	5,8	2,6	78,6	99,6
RV18F10	5,7	2,2	1,0	2,5	4,8E-04	1,6	11,5	6,4	2,5	76,7	98,7
RV18K1	1,9	0,3	0,7	1,0	2,0E-04	0,5	1,6	2,4	1,8	93,8	100,0
RV18K2	2,0	0,3	0,7	1,0	2,7E-04	0,2	1,7	2,4	1,7	93,9	100,0
RV18K3	1,9	0,4	0,7	0,9	1,9E-04	0,2	1,9	2,2	1,7	94,1	100,1
RV18K4	2,1	0,3	0,6	1,2	3,1E-04	0,2	1,6	3,0	1,6	93,6	100,1
RV18K5	1,7	0,3	0,6	0,9	6,1E-04	0,2	1,4	2,3	1,5	94,1	99,4
RV18K6	1,5	0,3	0,4	0,9	2,3E-04	0,2	1,4	2,2	1,1	95,1	99,8
RV18K7	1,9	0,2	0,6	1,1	6,7E-04	0,3	1,1	2,9	1,5	93,9	99,8

Tableau III.4 : Calcul des proportions relatives (% poids) des différentes composantes : zircon pour ML, goethite pour DP, albite, kaolinite et fraction argileuse s.l. pour AL, et quartz. Pour les hypothèses de calcul voir le texte.

E. Comparaison entre plugs et sections

L'étude menée sur les sections a permis de caractériser chimiquement les grès à l'échelle des bancs (quelques décimètres). La comparaison avec l'échantillonnage par plugs, espacés de 25 à 30 cm, sur le sondage RV18, est l'occasion d'évaluer la portée des informations ainsi obtenues. Cependant, le changement d'échelle s'accompagne de l'étude de faciès supplémentaires pour lesquels nous ne disposons pas d'échantillonnage sous la forme de sections (les faciès d'épandage de crevasse, par exemple). Il s'agit d'examiner si les caractéristiques chimiques d'une section et celles d'un ensemble de plugs, pour un réservoir donné dont l'épaisseur est généralement de quelques mètres, sont équivalentes. Ainsi, nous discuterons d'une part de la validité de la signature chimique primaire fournie par les éléments tels que Zr, Cr ou Al et d'autre part des variations du signal associées à l'évolution diagénétique des grès.

1. Amplitude des variations

Les comparaisons sont effectuées à partir de la distribution des éléments Al, Fe et Zr qui sont les constituants offrant la plus grande variabilité à petite échelle, représentée sur les diagrammes des figures III.3 et III.4.

a. Variations de concentration en aluminium

A l'échelle du réservoir, on constate approximativement la même distribution des teneurs en Al_2O_3 que dans les sections de grès (figure III.3) dont les gammes sont assez différentes suivant les niveaux étudiés : les grès très matures du Moor Grit Member sont pauvres en Al_2O_3 (<3%) et les termes les plus alumineux sont les réservoirs fluviodeltaïques de la Saltwick Formation et les grès marins de la Scarborough Formation. Ces variations sont dues, en partie, à des différences de faciès, mais on observe toutefois un contraste marqué entre les grès du Gristhorpe Member et ceux de la Saltwick Formation, malgré la similitude de certains faciès. Plus précisément, les variations de concentration en aluminium dans les plugs, notamment au sein de la Saltwick Formation, sont généralement plus importantes que celles observées dans les sections (figure III.3). Ces dispersions, dirigées vers des teneurs élevées en Al_2O_3 , sont liées à la présence d'une matrice argileuse dans certains plugs. Plusieurs éléments montrent que ces plugs ont des compositions intermédiaires entre celle des grès propres et celle des *shales* :

- les rapport Na/K sont plus faibles dans ces plugs que dans les sections, et l'on peut observer une dispersion vers les argiles, notamment pour la Saltwick Formation (figure III.13) ;
- le rapport Zr/TiO₂, contrôlé par les minéraux lourds dans les grès, est systématiquement plus faible dans les niveaux argileux (Garcia et al., 1991) et les dispersions sont plus importantes pour les plugs que pour les sections (figure III.14).

Ce type de plugs est particulièrement abondant dans la Saltwick Formation, qui comprend principalement des épandages de crevasse (figure III.13), dont la composition se rapproche des argiles de plaine deltaïque. En laissant de côté ces plugs, on constate que les variations de concentration en Al₂O₃ sont grossièrement du même ordre de grandeur dans les plugs et dans les sections correspondantes (figure III.3) ; ainsi, la ségrégation du quartz, source notable de variabilité chimique à l'échelle du banc, ne devient pas beaucoup plus importante lorsque l'on passe à celle du réservoir. Cependant, le Sycharham Member n'est pas très bien représenté par la section RV18C du point de vue des teneurs en Al₂O₃. Nous verrons toutefois que ce niveau gréseux très épais ne peut pas être traité comme un réservoir unique.

b. Variations de concentration en zirconium

La teneur en Zr, paramètre généralement le plus variable à l'échelle des sections, présente des amplitudes de variation du même ordre de grandeur dans les plugs et les sections (figure III.3). De plus, les relations entre les concentrations en Al₂O₃ et Zr sont semblables : les teneurs en Zr sont faibles dans les grès très matures (Moor Grit Member), passent par un maximum dans les grès plus alumineux (Saltwick) et retombent à des valeurs intermédiaires dans le domaine des *shales* et des grès argileux tels que les faciès d'épandages de crevasse (figure III.3). Cette distribution résulte, en grande partie, de différences granulométriques entre faciès : le zircon se concentre facilement dans les grès moyens à fins dont la teneur en Al₂O₃ est intermédiaire ; du fait de sa densité élevée, il est relativement plus rare dans les *shales*, et, du fait de sa petite taille, il est également moins abondant dans les grès plus grossiers et plus pauvres en Al₂O₃.

On peut donc conclure que l'échantillonnage par sections donne une image relativement fidèle des réservoirs pour la distribution de Al₂O₃ et Zr et les variations observées à petite échelle ont une amplitude très comparable à celle du réservoir dans son ensemble.

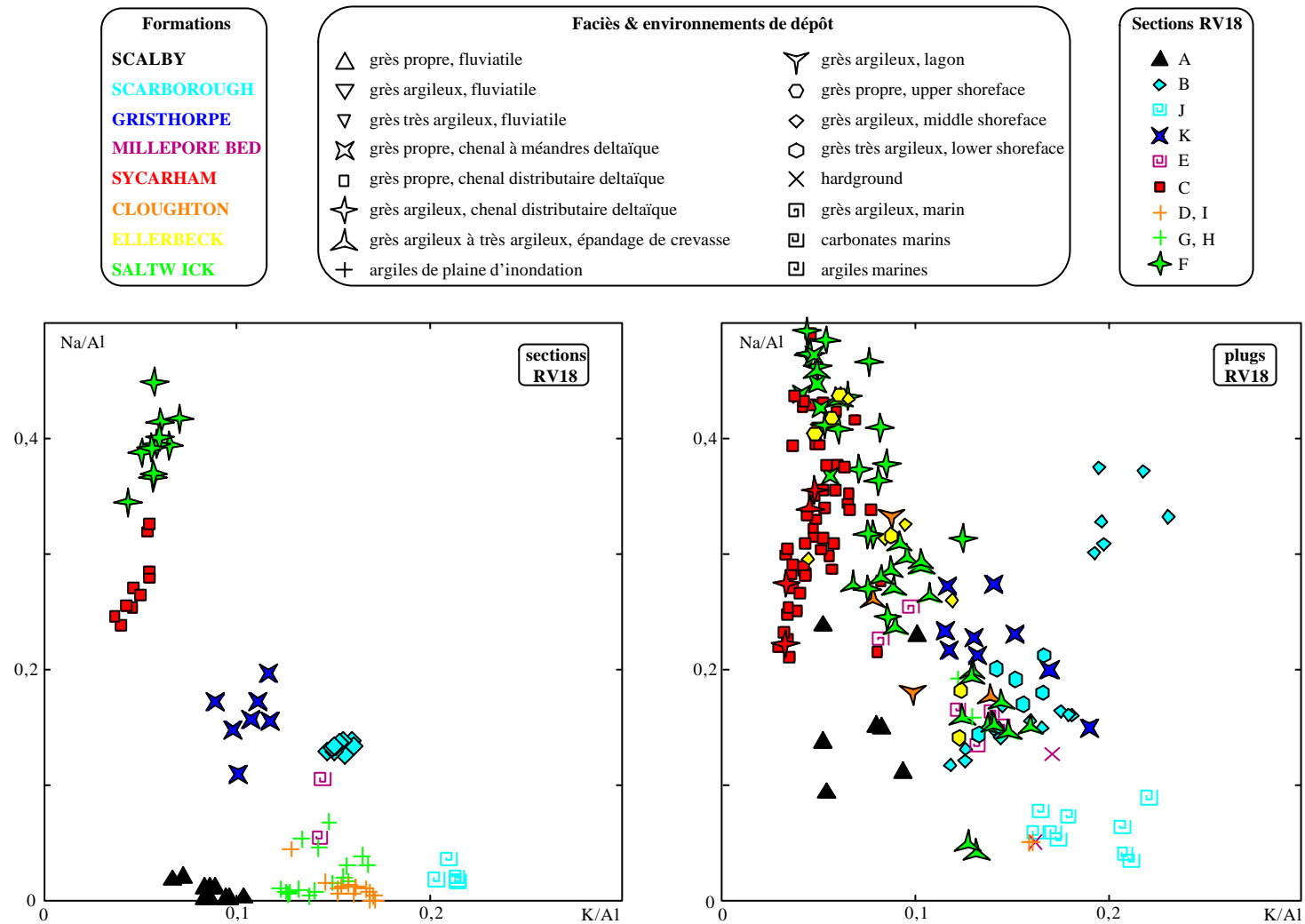


Figure III.13 : Diagrammes K/Al - Na/Al (en proportions molaires) pour les sections et plugs du sondage RV18. Cette figure révèle que certains plugs, notamment ceux correspondant au faciès d'épandage de crevasse ont des compositions intermédiaires entre les grès sodiques et les niveaux argileux. On peut également noter que, d'une part, les compositions des plugs recouvrent celles des sections et, d'autre part, certaines d'entre elles n'ont pas d'équivalent dans les sections (Scarborough Formation).

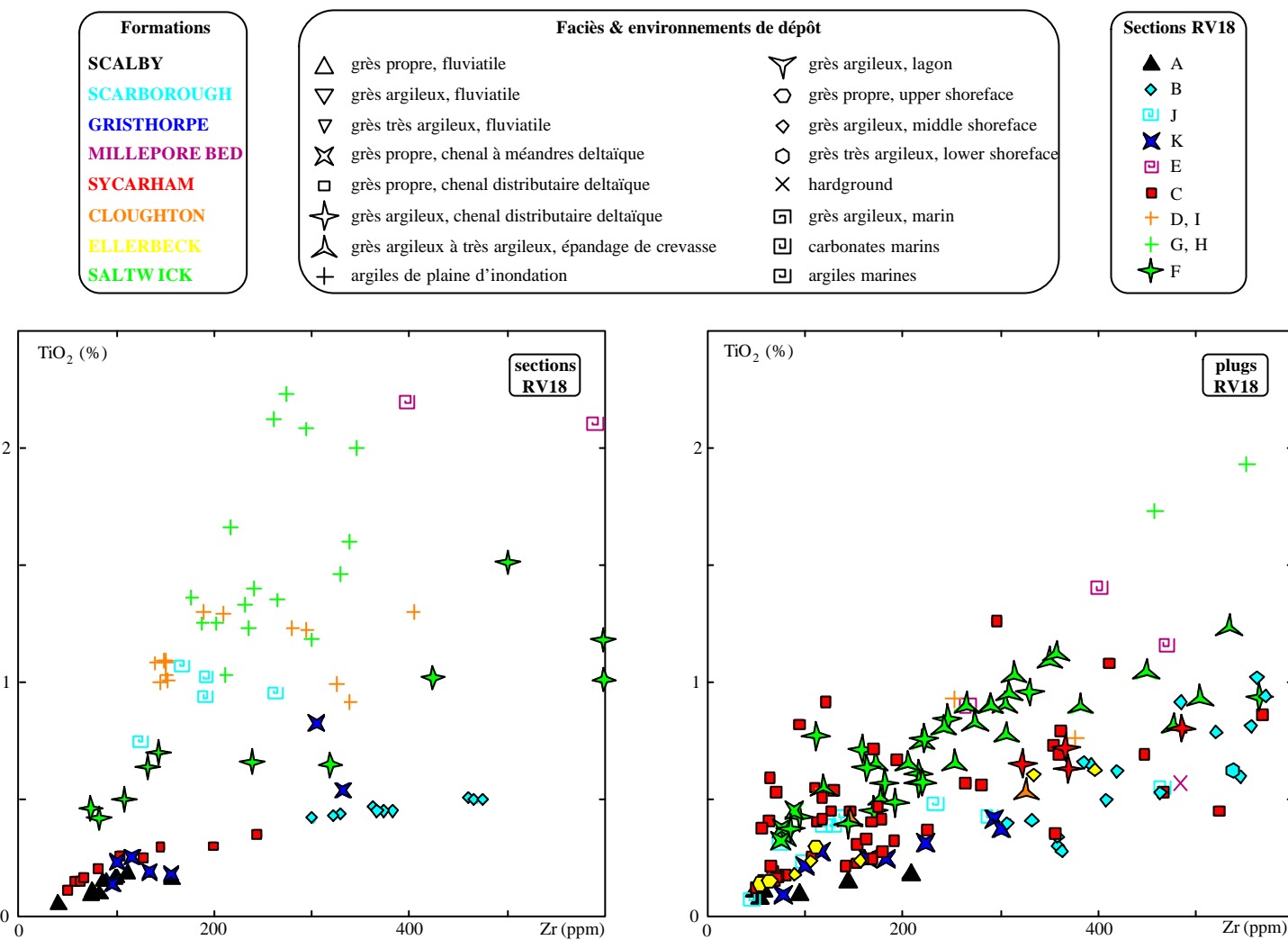


Figure III.14 : Diagrammes Zr/TiO₂ relatifs aux sections et plugs du sondage RV18. Ceux-ci montrent que les corrélations observées dans les sections sont toujours visibles, mais moins nettes, pour les plugs du fait de la présence de matériel argileux. Cependant, dans les grès propres, ces corrélations sont fortes (cas de l'Ellerbeck Formation). L'échantillonnage par plugs met également en évidence que la signature chimique des grès du Sycarham Member n'est pas unique.

c. Variations de concentration en fer

La représentativité des sections est toutefois moindre pour les teneurs en Fe_2O_3 . En effet, elle est acceptable pour le Moor Grit Member, la Scarborough Formation et le Gristhorpe Member, mais demeure insuffisante pour le Sycharham Member et la Saltwick Formation (figure III.4). Dans les plugs de la Saltwick Formation, on observe une dispersion des teneurs en Fe_2O_3 indépendante des teneurs en Al_2O_3 , ce qui contraste avec les propriétés de la section RV18F (figure III.4). Cette dispersion est due, comme dans le Sycharham Member, à un ciment ferrifère formé lors de la diagenèse précoce.

2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des composantes ML et AL

a. Signatures chimiques des composantes ML et AL

Nous utilisons, sur l'échantillonnage par plugs, les représentations ternaires (Al/Zr/Cr et Al/Zr/Sc) définies plus haut et permettant de préciser les caractéristiques chimiques des composantes ML et AL en terme de rapport interéléments. Celles-ci sont présentées sur la figure III.15. Pour faciliter la comparaison avec les résultats issus de l'étude des sections, nous avons introduit sur ces représentations les droites de mélange relatives aux différentes sections.

Dans le cas de la Scarborough Formation et du Gristhorpe Member, les dispersions engendrées par la distribution des plugs sont semblables, en première approche, à celles des sections RV18B et RV18K, respectivement. Pour ces deux réservoirs, la représentativité des sections est donc satisfaisante. Les signatures chimiques des composantes ML et AL sont pertinentes sur des épaisseurs de plusieurs mètres.

Dans le cas du Sycharham Member et de la Saltwick Formation, les distributions sont plus complexes : les plugs prélevés au voisinage des sections RV18C et RV18F sont effectivement répartis le long des droites de corrélation établies pour ces sections, mais d'autres signatures chimiques apparaissent (figure III.15). La représentativité des sections ne s'étend pas à l'ensemble de l'intervalle gréseux, notamment lorsque celui-ci a une puissance supérieure à la dizaine de mètres. Ainsi, pour le Sycharham Member, il est nécessaire de subdiviser l'intervalle en trois ou quatre réservoirs distincts, afin de pouvoir définir pour chacun d'eux des signatures chimiques pour les composantes ML et AL. Ce découpage sera exposé plus loin, lors de l'étude des variations latérales.

Pour la Saltwick Formation, le problème est différent dans la mesure où certains niveaux tels que les faciès d'épandage de crevasse sont riches en matériel argileux. Dans ce contexte, les plugs concernés sont difficilement utilisables car leur composition est voisine de celle des *shales* (figure III.15).

Enfin, il faut noter que les grès de l'Ellerbeck Formation, échantillonnés uniquement sous la forme de plugs dans notre étude, sont caractérisés par une dispersion linéaire, tant sur le diagramme Zr/TiO₂ (figure III.14) que sur les représentations ternaires (figure III.15). Les rapports Cr/Zr et Sc/Zr qui en découlent sont tout à fait cohérents avec ceux relatifs aux autres sections et réservoirs gréseux.

Ces résultats nous permettent de conclure que les signatures géochimiques des minéraux lourds obtenues sur les sections sont généralement représentatives de quelques mètres d'intervalle stratigraphique. Ceci est vrai lorsque les grès ne contiennent pas d'unités amalgamées dont les caractéristiques géochimiques peuvent être distinctes. La validité de ces signatures typiques de la source montre par ailleurs que l'alimentation du bassin est stable à cette échelle.

b. Contenu minéralogique de la composante AL

La discussion menée ici repose sur l'analyse des distributions des plugs sur les diagrammes Al/Na/K et Al-Na/K/Mg présentées sur la figure III.16. La comparaison de ces distributions avec celles des sections (figure III.9) montre que les compositions des plugs sont réparties de la même manière que celles des sections. Par conséquent, la représentativité des sections est excellente à l'échelle du réservoir. Sur le plan minéralogique, les proportions entre les différentes phases qui constituent la fraction alumineuse du grès varient assez peu à cette échelle.

Toutefois, l'analyse des plugs fait apparaître des compositions sans équivalent au sein des sections. Ainsi, une partie des grès de *shoreface* de la Scarborough Formation est relativement appauvrie en aluminium et enrichie en potassium par rapport au reste de la formation. Sur le diagramme Al-Na/K/Mg (figure III.16), ces grès présentent la particularité de ne pas être dispersés en direction du pôle Al-Na, représentatif de la kaolinite, à la différence des autres grès ainsi échantillonnés. Situés sous les niveaux d'argiles marines, ils n'ont peut-être pas été soumis à un lessivage précoce par les eaux météoriques, ayant alors une composition minérale voisine de leur composition originale, ce que laisse supposer l'identification de phases telles que le feldspath potassique et le plagioclase en quantité non négligeable, en DRX (tableau III.1).

On peut également remarquer, sur le diagramme Al/Na/K de la figure III.16, l'existence d'une dispersion transversale des compositions, en direction de la composition des niveaux argileux. L'interprétation de ces distributions est délicate. Elle peut être la traduction de la présence en quantité variable de matériel argileux et/ou de micas, ce qui est probablement le cas pour les faciès d'épandage de crevasse de la Saltwick Formation. Elle peut également traduire des variations dans les proportions relatives des différents feldspaths. Dans le cas de l'Ellerbeck Formation, le rapport Na/K augmente assez régulièrement du bas vers le haut. Cette variation peut correspondre à une diminution de la quantité de feldspath potassique au profit de l'albite. Une tendance semblable est visible dans les plugs du Gristhorpe Member. Dans ce cas, étant donné le faciès étudié, il est clair que la dispersion n'est pas due à une proportion variable de matériel fin ou de muscovite.

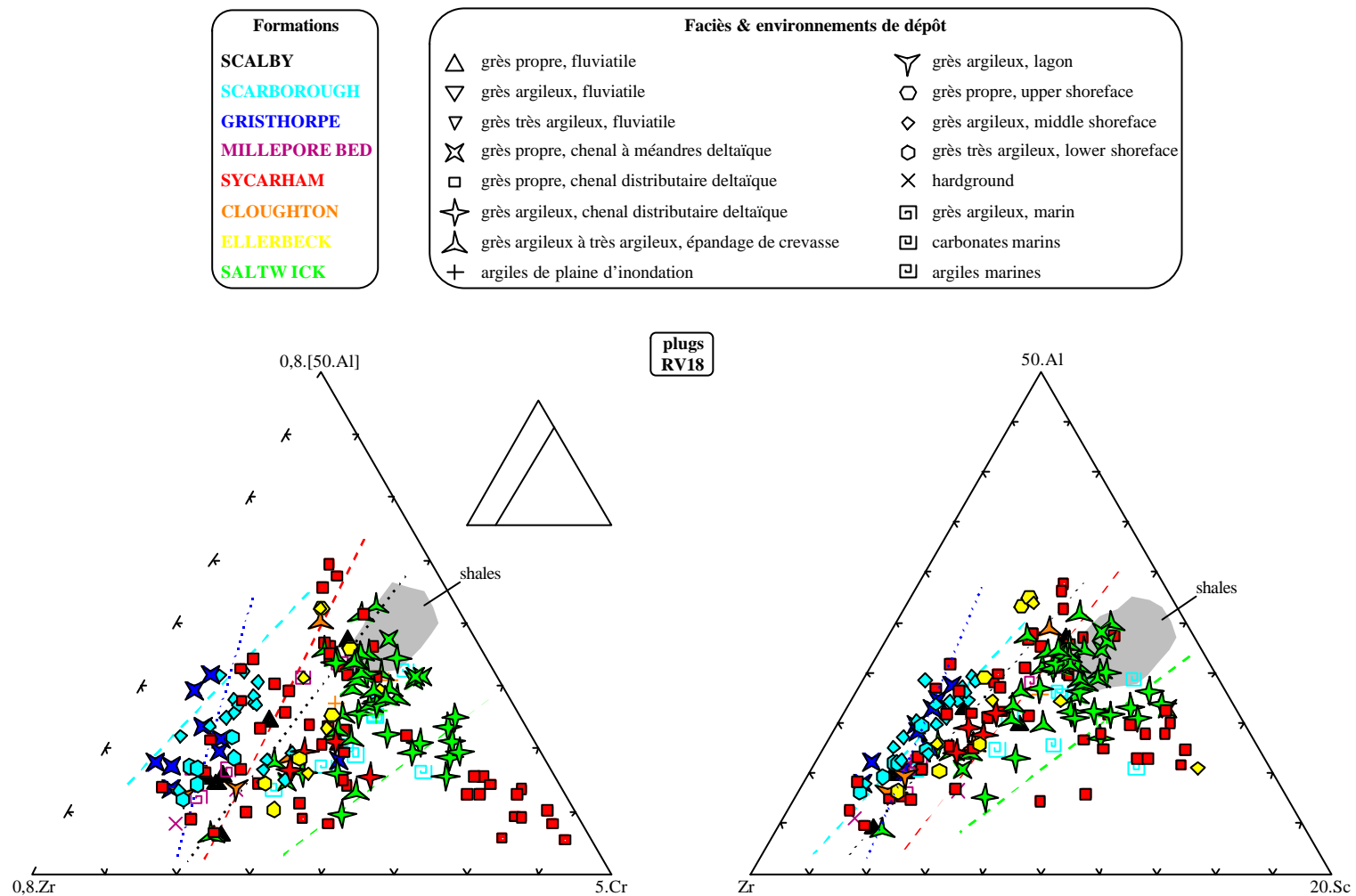


Figure III.15: Représentations ternaires Al/Zr/Cr et Al/Zr/Sc (en proportions molaires) relatives aux plugs du sondage RV18 illustrant les signatures chimiques des composantes ML et AL. Pour faciliter la comparaison, les droites de corrélations relatives aux sections du sondage RV18 ont été reproduites. Les compositions des niveaux argileux ont également été représentés en grisé. On retrouve grossièrement les signatures chimiques des deux composantes obtenues via les sections. De plus, de nouvelles caractéristiques sont identifiées dans les plugs (notamment pour le Sycarham Member).

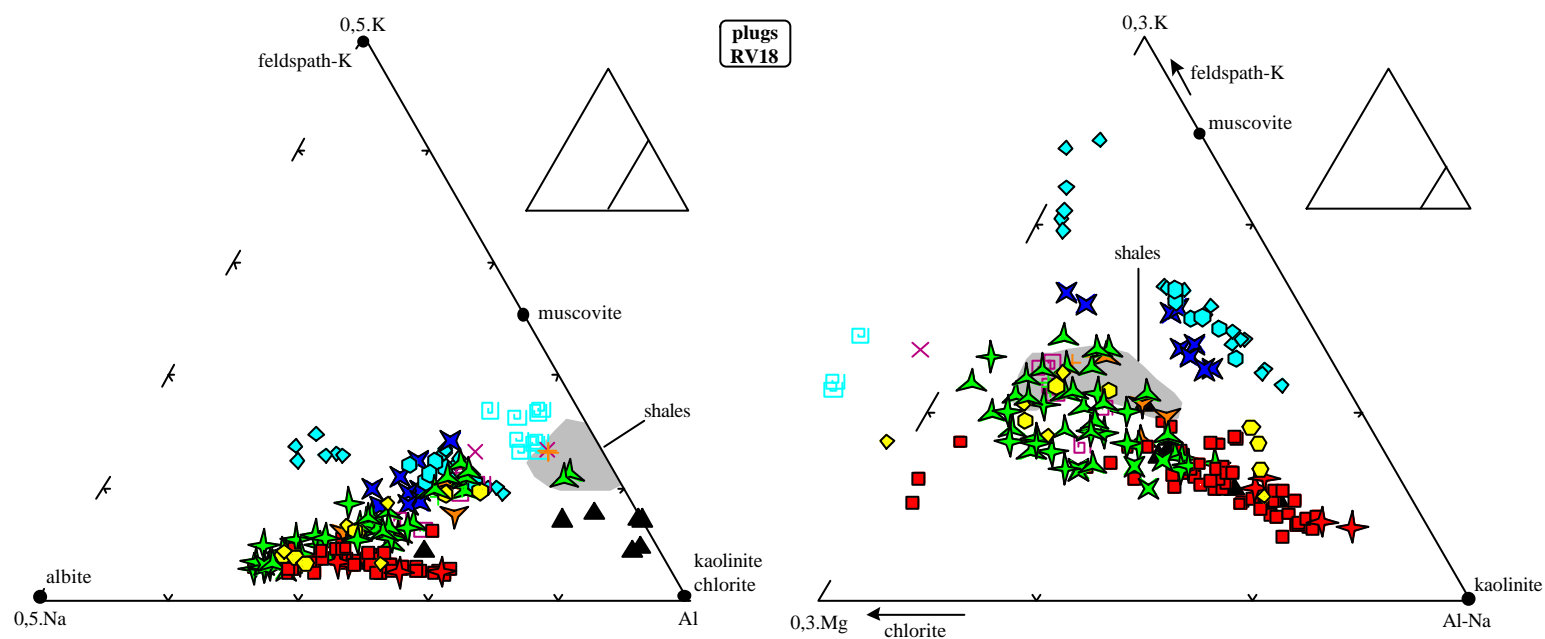
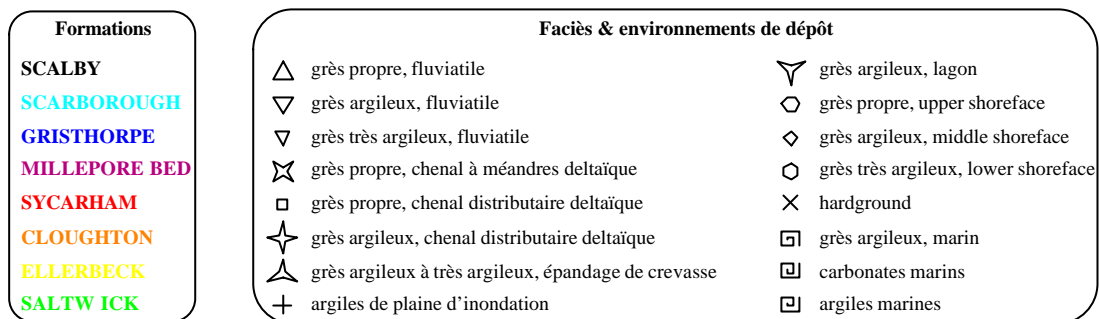


Figure III.16: Diagrammes ternaires Al/Na/K et Al-Na/K/Mg (en proportions molaires) relatifs aux plugs du sondage RV18, illustrant l'interprétation minéralogique de la composante AL. La composition des niveaux argileux est représentée en grisé. Le diagramme Al/Na/K est caractérisé par une distribution des échantillons en ligne brisée qui n'apparaissait pas pour les sections (figure III.9).

Enfin, l'ensemble du Sycharham Member est caractérisé par des compositions sodiques et appauvries en potassium. La seule variation observée est une dispersion en direction du pôle Al, semblable à celle observée sur la section RV18C. Cette dispersion s'interprète comme le résultat des variations de proportions relatives d'albite et de kaolinite. Le feldspath potassique est complètement absent dans ces grès, le potassium résiduel étant porté par les lithoclastes et les quelques micas détritiques.

Tous ces résultats montrent que la représentativité des sections est excellente à l'échelle du réservoir, du fait des variations limitées des proportions des différentes phases de la fraction alumineuse à cette échelle. Il faut souligner cependant que l'échantillonnage par sections ne permet pas de recouvrir l'ensemble des compositions au sein de la fraction alumineuse. Les plugs révèlent ainsi des compositions intermédiaires qui représentent soit un mélange grès/argile, soit une évolution diagénétique plus limitée.

F. Variations latérales

1. Relations entre les sites de Long Nab et Ravenscar

Une estimation des variations latérales de composition sur plusieurs kilomètres peut être faite par la comparaison des grès du Moor Grit Member sur les sondages RV18 et LN15. Sur les figures III.6 à III.12 sont représentées les distributions des échantillons relatifs aux sections prélevées dans ces deux sondages et correspondant à des niveaux latéralement équivalents. Il apparaît alors que la signature géochimique du Moor Grit Member n'est pas exactement la même dans la section RV18A et les sections LN15A et B. Ce contraste est également observé dans les plugs correspondants.

En effet, bien que les teneurs en Al_2O_3 soient comparables et toujours peu élevées (figures III.7 et III.8), le contenu minéralogique de la fraction alumineuse est apparemment différent dans les deux sondages, comme le montrent les représentations de la figure III.9 : la section RV18A, issue d'un grès aujourd'hui très proche de la surface, a subi une altération météorique intense et se caractérise par l'absence de sodium, à la différence des sections LN15A et B ; de plus, le rapport K/Mg diffère entre les deux sites. Il faut également préciser que la signature chimique des minéraux lourds est différente (figures III.11 et III.12). Le pôle minéraux lourds est plus riche en Cr dans RV18 que dans LN15.

Par conséquent, bien qu'équivalents latéralement, ces deux réservoirs ne sont pas chimiquement semblables. Séparés de plusieurs kilomètres, il est très vraisemblable que ces deux faciès correspondent à des chenaux différents dont les alimentations détritiques étaient distinctes.

2. Variations latérales de composition sur le site de Ravenscar

Sur le site de Ravenscar, les variations latérales ont été étudiées sur des réservoirs spécifiques correspondant à des faciès et des formations différentes : grès de *shoreface* de l'Ellerbeck Formation sur RV10 et RV18 ; grès inférieurs de *shoreface* et grès marins de la Scarborough Formation sur RV7, RV15 et RV18 ; grès amalgamés de remplissage de chenal du Sycarham Member sur RV4, RV10, RV17 et RV18. Les plugs ainsi analysés ont été prélevés sur des sondages espacés de quelques centaines de mètres (100 à 500 mètres environ). La distribution spatiale des différents puits peut être appréciée sur la figure II.6.

a. Grès de l'Ellerbeck Formation

Pour les grès d'avant-côte de l'Ellerbeck Formation, les correspondances entre puits sont excellentes, tant pour les variabilités des teneurs en Al_2O_3 et Zr, que pour la signature chimique des minéraux lourds et de la fraction alumineuse (figure III.17). De plus, les caractéristiques minéralogiques (figure III.17) de cette fraction sont également semblables dans les deux puits, avec une dispersion transverse, depuis des compositions potassiques vers des compositions sodiques. Ces réservoirs ont donc des compositions chimiques et minéralogiques particulièrement stables et prédictibles sur plusieurs centaines de mètres.

b. Grès de la Scarborough Formation

Le cas des grès situés à la base de cette formation marine est plus complexe, bien que les faciès soient semblables. En effet, les gammes de teneurs en aluminium sont légèrement différentes dans chacun des puits, les plus fortes teneurs étant rencontrées dans le sondage RV15. Ces différences entre puits pourtant proches peuvent être attribuées à une dilution par le quartz variable latéralement, mais également par une évolution diagénétique différente. En effet, les grès issus du sondage RV15, dont les caractéristiques chimiques des pôles ML et AL s'accordent bien avec celles des grès de RV7 et RV18 (représentation ternaire Al/Zr/Sc de la figure III.18), ont des caractéristiques minéralogiques très différentes de celles de leurs équivalents dans les deux autres puits. La représentation ternaire Al/Na/K (figure III.18) révèle que les grès d'avant-côte des sondages RV7 et RV18 sont caractérisés par un enrichissement en potassium semblable, du fait de l'abondance de feldspath potassique dans la fraction alumineuse, comme nous l'avons noté plus haut. Les grès du sondage RV15 présentent quant à eux une dispersion orientée vers le pôle kaolinite tout à fait superposable à celle constatée pour certains plugs du sondage RV18, à savoir ceux du Sycarham Member (figure III.16). Il en est de même pour la dispersion des échantillons sur un diagramme Al-Na/K/Mg (non représenté ici). On peut donc conclure de cette discussion que la signature chimique caractéristique de la provenance est similaire pour les grès issus des trois sondages, mais que leur évolution postérieure au dépôt, lors de la

diagenèse, a engendré une différenciation chimique et minéralogique. Les grès inférieurs de la Scarborough des sondages RV18 et RV7, sûrement mieux isolés des circulations de fluide, ont été préservés des processus de kaolinitisation et d'albitisation contrairement à ceux du sondage RV15, pourtant situé entre les deux autres puits, espacés de 200 mètres seulement.

c. Grès du Sycarham Member

La variabilité latérale des grès du Sycarham Member, sur les sondages RV4, RV10, RV17 et RV18, est particulièrement intéressante à étudier. Les amplitudes des variations en aluminium et en zirconium sont comparables pour les quatre puits. De plus, les caractéristiques chimiques des composantes AL et ML sont semblables (figure III.19). En particulier, nous avons vu, à travers l'étude des plugs du sondage RV18, que le signal géochimique caractéristique des minéraux lourds et de la fraction alumineuse est variable dans les grès du Sycarham Member (figure III.15) et que l'on peut mettre en évidence deux principaux ensembles (plus quelques points intermédiaires) dont les rapports Cr/Zr (et Sc/Zr) moyen sont très différents. Cette discrimination se retrouve ici pour chacun des quatre sondages étudiés (figure III.19).

Il est intéressant de s'attarder sur la signification de ces ensembles. En effet, il apparaît notamment que, pour chaque sondage, l'ensemble caractérisé par un rapport Cr/Zr élevé concerne un intervalle stratigraphique continu. On peut ainsi définir, par ses caractéristiques chimiques, un véritable réservoir que l'on peut corréliser sur les différents puits. Il faut également souligner que ce réservoir a une épaisseur peu variable latéralement sur de faibles distances, de l'ordre de 100 m, puisqu'il a une puissance de l'ordre de 8 mètres dans les sondages voisins RV4 et RV10 et de l'ordre de 3 m dans les sondages voisins RV17 et RV18. A plus grande échelle, cette puissance est nettement plus variable. De part et d'autre de ce réservoir, les grès sont caractérisés par des rapports Cr/Zr plus élevés. On peut donc diviser l'intervalle gréseux du Sycarham Member en trois réservoirs stratigraphiques, au moins, pour lesquels l'alimentation détritique diffère.

Si les caractéristiques chimiques de la minéralogie primaire des grès sont semblables pour les quatre puits, il semble que la diagenèse a affecté différemment les grès du Sycarham Member, suivant leur localisation. En effet, le diagramme ternaire Al/Na/K de la figure III.19 montre que l'ensemble des grès présente une dispersion vers le pôle Al, mais que les grès issus de chaque sondage ne se superposent pas. La formation de kaolinite ne semble pas avoir été aussi intense dans les grès des sondages RV17 et RV18 que dans ceux des sondages RV4 et RV10. Il est cependant possible qu'une partie de la kaolinite ainsi formée soit le résultat d'un lessivage tardif car les grès du Sycarham Member sont proches de la surface dans ces deux derniers sondages.

Enfin, la distribution du fer, liée aux processus diagénétiques précoces, est particulière. En effet, les teneurs en fer des grès du sondage RV10 sont généralement plus faibles que ceux des autres sondages. Ces grès n'ont visiblement pas été affectés par la cimentation sidéritique. La distribution apparemment très hétérogène de ce ciment peut être appréciée sur l'ensemble des sondages du site de Ravenscar pour les grès du Sycarham Member.

d. Variations latérales de la concentration en fer et distribution spatiale du ciment sidéritique

La concentration en fer des grès peut être estimée de manière indirecte. En effet, nous disposons des données pétrophysiques correspondant aux plugs prélevés sur chacun des 18 sondages. Parmi celles-ci, il est possible d'utiliser les mesures de densité afin de caractériser la variabilité des éléments concernés par la diagenèse précoce (formation de sidérite), à savoir le fer et les éléments qui lui sont corrélés. Ainsi, sur les quatre puits étudiés précédemment, pour les grès du Sycarham Member, il existe une corrélation marquée entre les concentrations en fer et les densités mesurées (figure III.20). Cette relation peut alors être utilisée suivant certaines conditions. Il est nécessaire de ne comparer que des faciès semblables et dont la minéralogie détritique est comparable. En effet, dans le cas contraire, les corrélations obtenues peuvent être différentes, comme c'est le cas pour le Sycarham Member et la Saltwick Formation. Le caractère très homogène, en terme de faciès, des grès du Sycarham Member, est propice à ce type d'estimation. De plus, les mesures de densité doivent être comparables d'un puits à l'autre. Il se trouve effectivement que les valeurs minimales de densité sont semblables au sein d'un même puits mais variables d'un puits à l'autre (on trouve, en fait, deux ensembles, correspondant à des densités minimales de 2,6 et 2,65) (figure III.20). Comme ces différences affectent tous les faciès échantillonnés, on peut raisonnablement supposer que cet écart est un artefact imputable à des conditions de mesure de densité variables. Par conséquent, pour faire correspondre densité et concentration en fer, nous utiliserons l'écart de densité à une valeur de référence (2,6 ou 2,65 suivant le puits), noté $\Delta\rho$ (les densités sont fournies en annexe C). Il apparaît alors que les grandes variations de densité sont étroitement corrélées aux fortes teneurs en fer (RV4, RV17 et RV18) (figure III.20). Les corrélations obtenues peuvent être utilisées pour estimer grossièrement les teneurs en fer pour les 18 puits. Pour les $\Delta\rho$ supérieurs à 0,05, on peut considérer que ces données sont réellement significatives et qu'elles représentent la concentration en fer (supérieure alors à 5% poids, d'après la régression effectuée), et, plus précisément, d'après les observations pétrographiques, l'abondance d'un ciment sidéritique aujourd'hui oxydé. Pour les $\Delta\rho$ inférieurs à 0,05, il est difficile de conclure de manière certaine à l'absence de ce ciment précoce, mais s'il est toutefois présent dans les grès, il ne représente qu'une faible proportion de la roche.

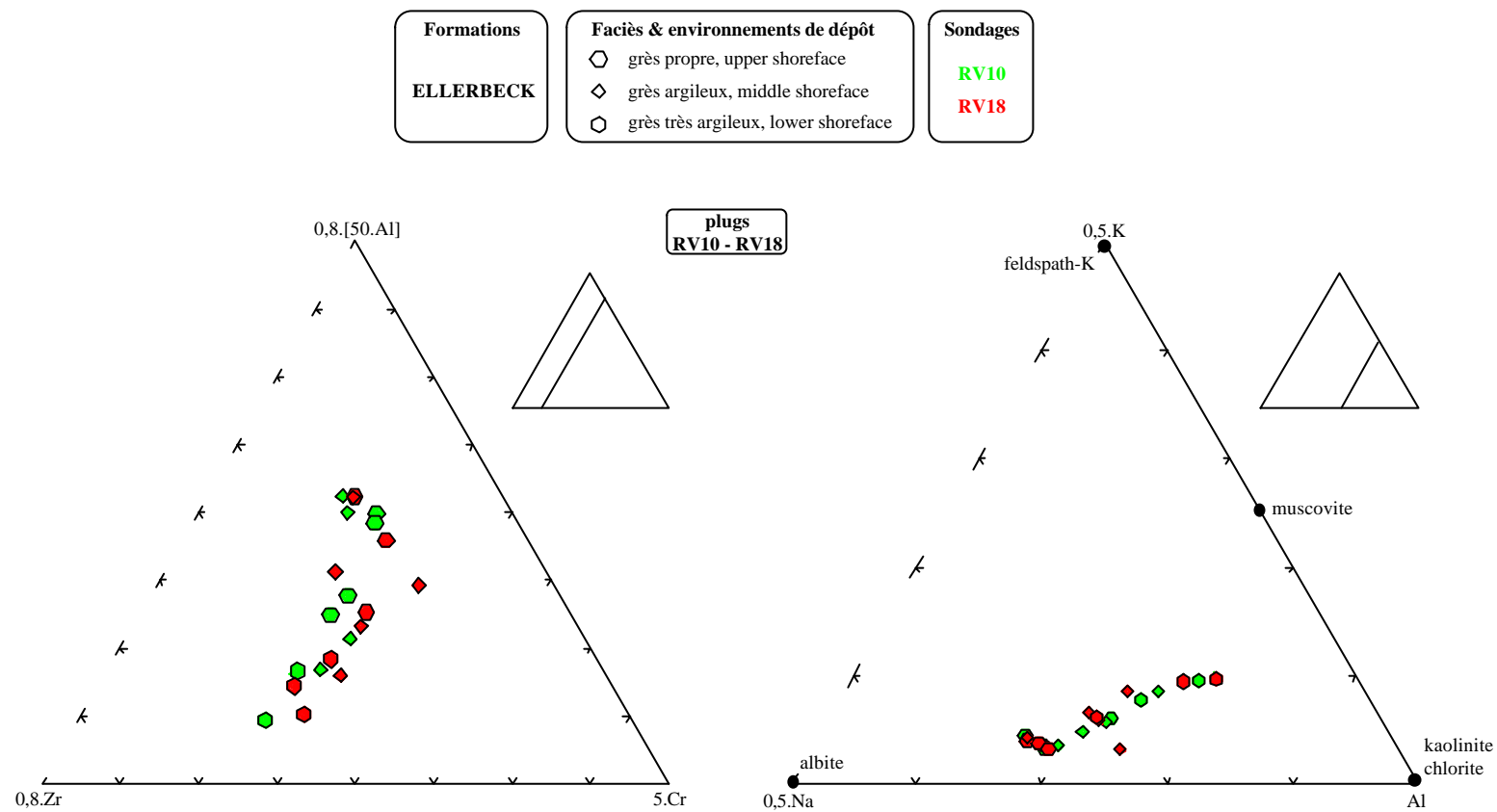


Figure III.17 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs de l'Ellerbeck Formation pour les sondages RV10 et RV18. Ces deux représentations permettent d'apprécier la variabilité latérale au sein de cette formation. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne, tant pour les signatures chimiques des composantes ML et AL que pour le contenu minéralogique de la composante AL.

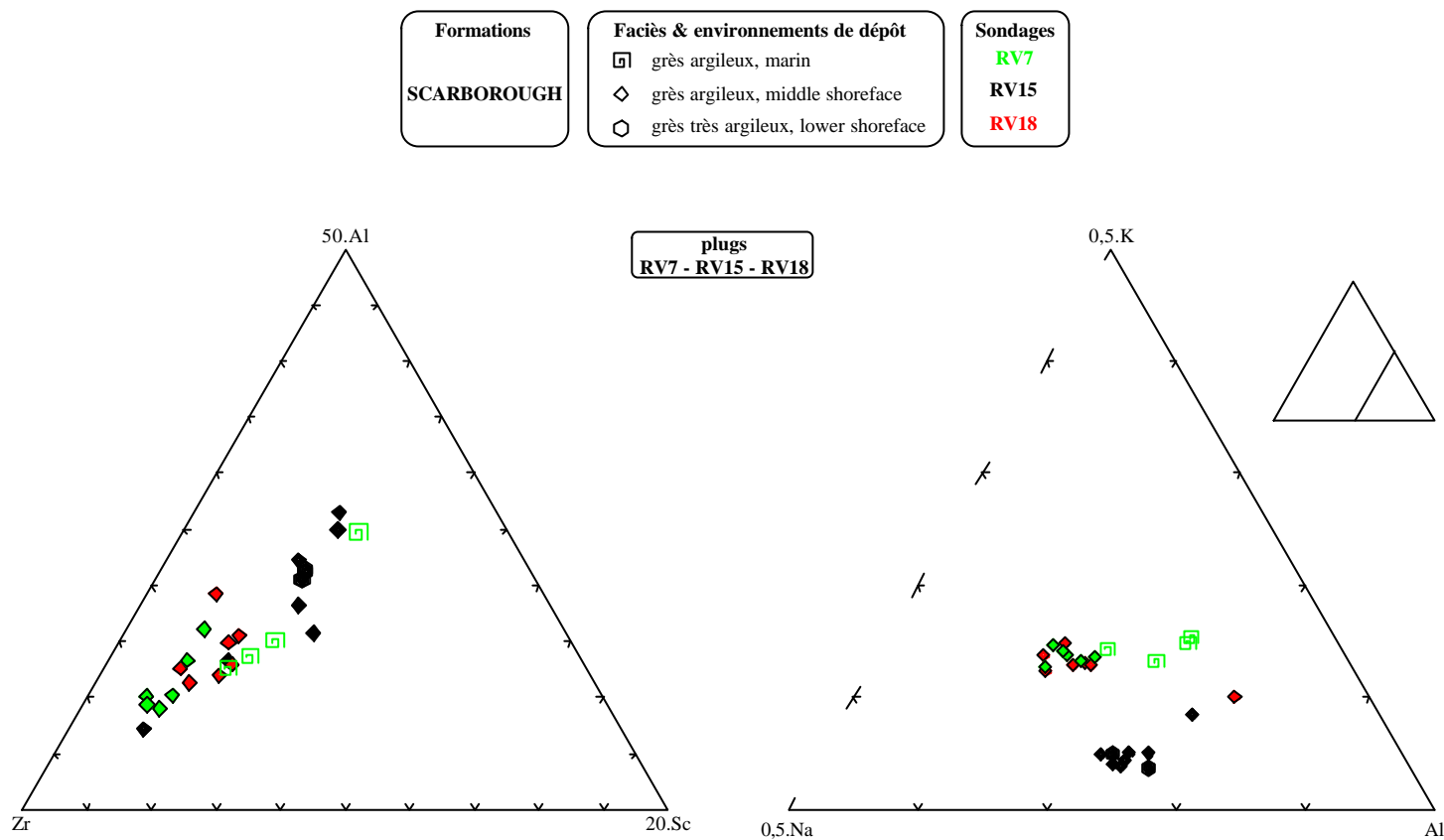


Figure III.18 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs de la Scarborough Formation pour les sondages RV7, RV15 et RV18. Ces deux représentations permettent d'apprécier la variabilité latérale au sein de cette formation. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne pour les signatures chimiques des composantes ML et AL. Le contenu minéralogique de la composante AL est semblable dans les sondages RV7 et RV18. Les plugs du sondage RV15 sont caractérisés par des compositions plus sodiques et alumineuses.

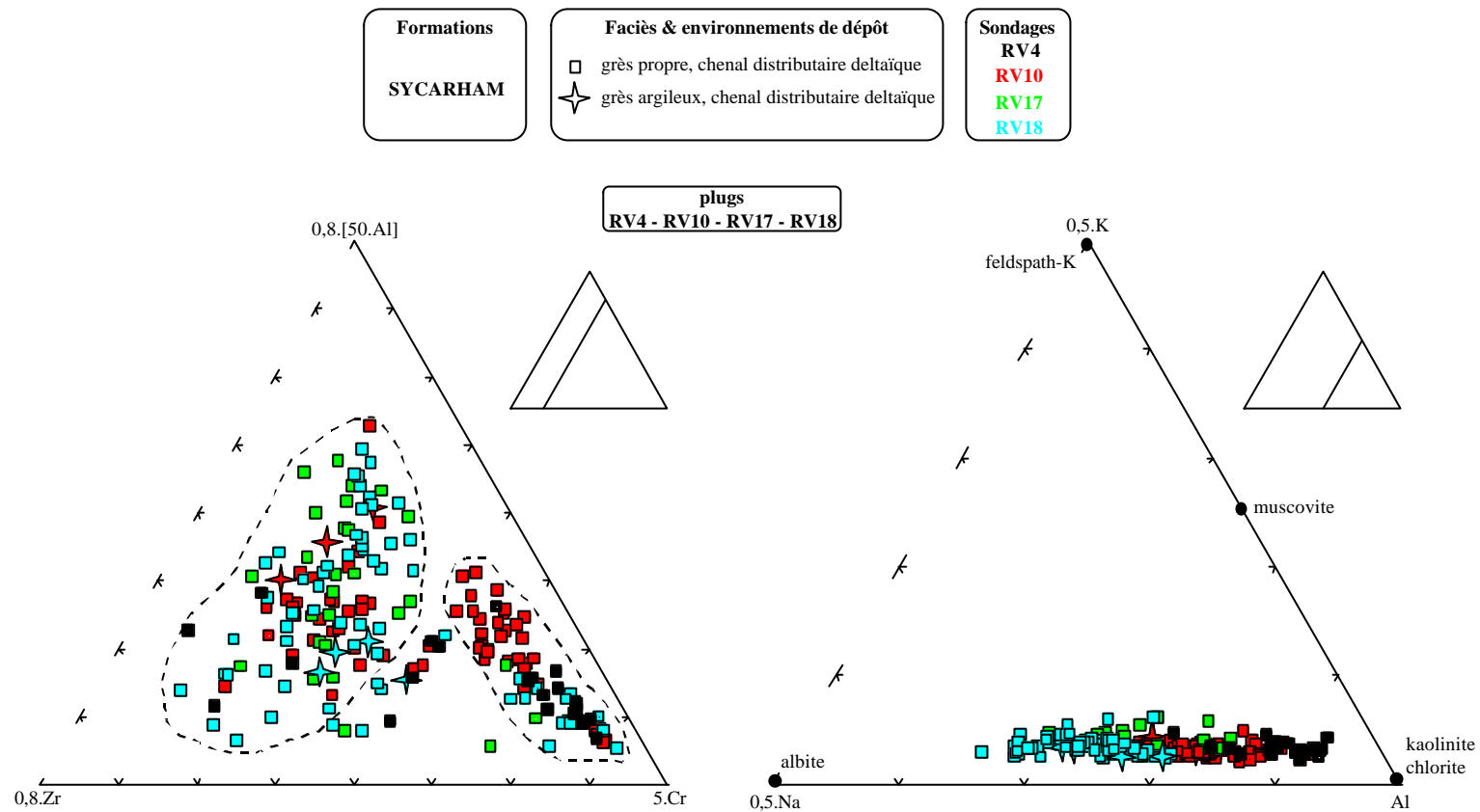
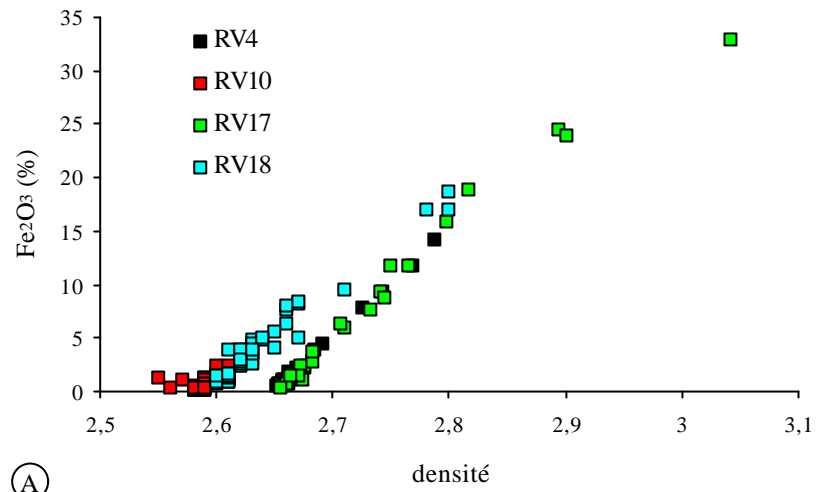
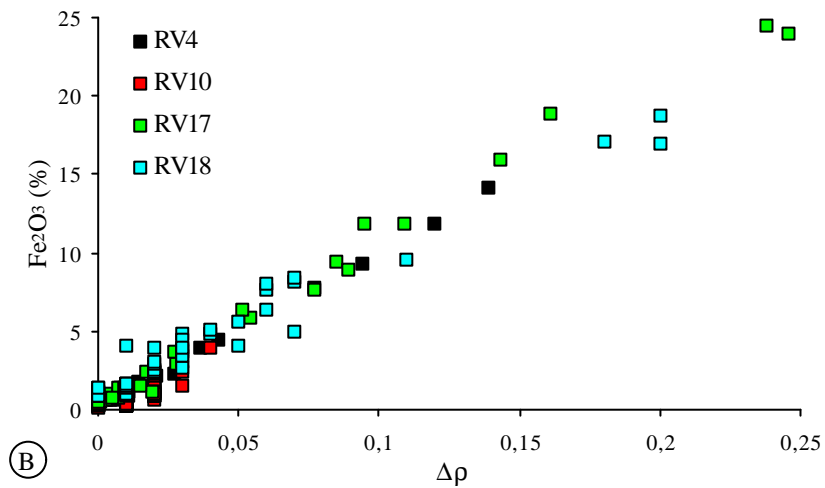


Figure III.19 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs du Sycarham Member pour les sondages RV4, RV10, RV17 et RV18. Ces deux représentations permettent d’apprécier la variabilité latérale au sein de cette unité. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne pour les signatures chimiques des composantes ML et AL. Il apparaît ainsi deux grands ensembles, communs à tous les sondages. Le contenu minéralogique de la composante AL est marqué par une distribution vers le pôle Al. La gamme de proportion relative de kaolinite est toutefois différente d’un puits à l’autre.



(A)



(B)

Figure III.20: Corrélations densité/concentration en fer (A) et $\Delta\rho$ /concentration en fer (B) pour les plugs issus des grès du Sycarham Member des sondages RV4, RV10, RV17 et RV18. Les différences de densité constatées entre sondages ne peuvent être qu'artificielles. L'utilisation des variations de densité, par rapport à une valeur de référence permet de définir une corrélation unique, quel que soit le sondage. La droite de régression ainsi obtenue est : $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = 92,36 \cdot \Delta\rho + 0,71$ ($r^2 = 0,98$).

Les variations de densité, $\Delta\rho$, ont été représentées en fonction de la profondeur pour chaque sondage sur la figure III.21. On peut alors distinguer plusieurs groupes :

- les grès des sondages RV1, RV5, RV7, RV9, RV10 et RV12, présentent des densités très homogènes et ne sont pas enrichis en fer, à l'exception de quelques niveaux de très faible épaisseur (RV12) par exemple ;
- les grès réservoirs des sondages RV2, RV4, RV8, RV16, RV17 et RV18 ont des variations de densité importantes, dont les valeurs les plus élevées sont localisées essentiellement dans la partie inférieure du Sycarham Member ; des niveaux plurimétriques, comme dans RV17 ou RV18, sont alors riches en fer;
- les grès des autres sondages dont les variations de densité existent mais sont de moindre ampleur et/ou moins étendues verticalement que les précédentes.

Si l'on tente de relier ces résultats à la répartition spatiale des puits (figure III.21), il est difficile de comprendre la distribution du fer à cette échelle. Ainsi, par exemple, les sondages RV16, RV17 et RV18, voisins et alignés, sont enrichis en fer dans la partie inférieure du Sycarham Member. On peut alors supposer qu'entre ces puits, le fer suit la même distribution. En fait, rien n'est moins sûr si l'on regarde par exemple les puits RV1, RV2, RV4, RV8, RV9, RV10. Ces puits sont répartis suivant un maillage plus serré que les précédents et pourtant, les teneurs en fer et leur distribution verticale sont très variables d'un sondage à l'autre.

Il apparaît ainsi que la distribution du fer et donc de la sidérite est complexe. Elle peut varier très localement. Il est alors très difficile voire impossible de la prévoir. Ces importantes variations, tant verticales que latérales ont été remarquées par Kantorowicz (1984, 1985, 1990) qui les attribuent à des variations de conditions chimiques des eaux de pores consécutives au dépôt. La distribution du fer (sous forme réduite) et des éléments qui lui sont corrélés ici dépend effectivement de l'évolution des conditions chimiques, notamment rédox, du système eau/sédiment ou eau/roche. La présence du Fer(II) dans les eaux de pore nécessite des conditions réductrices au voisinage de la surface. Ceci n'est possible que si le sédiment a consommé l'oxygène disponible, ce qui implique qu'il soit séparé de la surface et que l'eau soit peu renouvelée, voire stagnante, pour éviter tout nouvel apport d'oxygène. Ces conditions correspondent aux zones marécageuses, où le sol et les sédiments sont toujours saturés en eau, et plus particulièrement les tourbières (*peat swamps*, *peat bogs*), sous un climat chaud et humide, de type tropical. Ces zones sont suffisamment riches en matière organique pour permettre son oxydation et l'oxygène peut être rapidement consommé. La formation de sidérite est ainsi généralement associée à ce type d'environnement continental comme cela a pu être observé dans des sédiments récents (Pye et al., 1990). Plus précisément, la formation de sidérite nécessite des conditions particulières (Garrels & Christ, 1965 ; Berner, 1964 ; figure III.22) : faible activité des sulfures, forte

activité du carbonate, pH plutôt neutre, et rapports Fe^{2+}/Ca^{2+} et Fe^{2+}/Mg^{2+} élevés (sinon formation de calcite et de dolomite : Curtis et al. (1986), Andrews et al., (1991)).

Dans le cas de Ravenscar, Kantorowicz (1990) considère que la sidérite est, dans un premier temps, précipitée sous la forme de sphérolithes, à la suite du maintien prolongé de conditions anoxiques dans la plaine d'inondation et les chenaux abandonnés. La source des carbonates serait complexe au vu de la signature isotopique des sidérites (Kantorowicz, 1990) : le carbone proviendrait d'une part de la décomposition de la matière organique et d'autre part des eaux météoriques. Dans un deuxième temps, les eaux deviennent suboxiques dans les grès et les shales adjacents et les conditions réductrices alors limitées aux zones riches en matière organique se répandent sur l'ensemble du bassin. Les eaux deviennent alors moins sursaturées vis-à-vis de la sidérite et l'on formerait la sidérite rhombique disséminée dans les sédiments. Nous avons vu toutefois, à travers l'exemple des grès du Sycharham Member, que la distribution du fer, liée à la répartition de la sidérite, est complexe. Pour que le point de vue de Kantorowicz soit en accord avec les distributions observées, il faudrait attribuer les zones enrichies en fer aux zones à sphérolithes. En fait, l'observation des lames minces montre qu'il n'en est rien : les niveaux gréseux enrichis en fer sont les niveaux riches en sidérite, tant rhombique que sous la forme de sphérolithes. A l'inverse, les zones dont le contenu en fer est faible contiennent des oxydes peu abondants sur la surface des grains. Il est difficilement envisageable que la distribution actuelle du fer soit héritée de la sédimentation. Ces contrastes de teneur laissent alors supposer un transport du fer plus ou moins important, sous sa forme réduite. Le transport du fer à grande échelle par écoulement de nappe ne peut pas rendre compte de l'absence de corrélations latérales (notamment pour les puits peu espacés) ni des variations verticales observées très localement. Il faut donc envisager un transfert vertical des espèces dissoutes. Un tel mécanisme pourrait engendrer les variations latérales et verticales que l'on observe. Les grès du Sycharham Member surmontent les niveaux, parfois épais, silteux et argileux d'épandages de crevasse et de plaine d'inondation de la Cloughton Formation. Il est possible que ces niveaux ont pu représenter des zones marécageuses restreintes (quelques dizaines ou centaines de mètres) de forte production de matière organique. Les différences de conditions chimiques entre ces argiles et les grès sus-jacents auraient permis la migration verticale d'espèces réduites comme le fer. Cependant, pour les distances observées, la diffusion seule ne suffit pas, une circulation de fluide est également nécessaire. Des zones préférentielles, nécessitant une forte activité des carbonates et un milieu moyennement réducteur (figure III.22) auraient alors fixé le fer(II) sous la forme de sidérite, entraînant les distributions observées. Suivant le point de vue de Curtis & Coleman (1986), ces zones, compatibles avec le climat et l'environnement de dépôt des grès du Ravenscar Group, ont pu fournir, lors de la méthanogenèse, l'alcalinité nécessaire à la formation de sidérite, tant dans les niveaux argileux que dans les niveaux gréseux sus-jacents, après un léger enfouissement. L'origine partiellement bactérienne des isotopes stables du carbone a par ailleurs été reconnue pour les

sidérites étudiées par Curtis et al. (1986) et Kantorowicz (1990). Cet apport local de carbonates aurait pu permettre la fixation du fer qui, autrement, aurait été évacué.

Dans les grès du Sycarham Member, certains pics de concentration en fer, peu étalés, semblent être corrélés entre plusieurs puits (par exemple RV12, RV13, RV14, figure III.21). Ces pics sont présents dans la partie centrale ou supérieure des grès, on ne peut donc pas envisager la présence de niveaux argileux sous-jacents riches en matière organique. Dans ce cas, il est vraisemblable que le fer a migré latéralement des niveaux fins situés en bordure des chenaux vers les grès dans lesquels le fer aurait pu être présent sous sa forme réduite (Postma, 1977). Toutefois, ces conditions ne permettraient pas le développement de sidérite sur plusieurs mètres d'épaisseur.

G. Implications pour l'étude de la diagenèse des aluminosilicates

Les résultats fournis par l'étude pétrographique et l'analyse géochimique permettent de faire quelques commentaires sur les transformations diagénétiques qui ont affecté les grès et qui feront l'objet d'une modélisation par la suite.

Nous avons pu mettre en évidence dans la première partie de ce chapitre que les grès étudiés sont caractérisés par la présence en quantité plus ou moins abondante de kaolinite secondaire précipitée dans les pores. Par ailleurs, la fraction feldspathique des grès propres se résume généralement à l'albite, à l'exception de quelques bancs isolés (Scarborough Formation, Gristhorpe Member). Cette particularité, consolidée par certains indices pétrographiques et chimiques reconnus (Boles, 1984 ; Walker, 1984 ; Saigal et al., 1988 ; Milliken, 1989 ; Morad et al., 1990), suggère fortement que les feldspaths détritiques, plagioclases et alcalins, ont subi une albitisation. Néanmoins, l'absence de feldspaths partiellement albitisés, représentant des étapes intermédiaires, est problématique. De plus, les travaux antérieurs relatifs à l'étude de la diagenèse des grès du Ravenscar Group (Kantorowicz, 1984, 1985 ; Lott & Humphreys, 1992) ne font pas état de cette transformation diagénétique. Malgré tout, ces publications sont particulièrement peu précises sur la distribution des feldspaths dans les divers faciès gréseux.

L'étude géochimique effectuée ici est cohérente avec les conclusions que nous proposons. En effet, les dispersions constatées sur les représentations ternaires du type Al/Na/K et Al-Na/K/Mg (figures III.9 et III.16 à III.19) peuvent représenter des évolutions diagénétiques plus ou moins poussées. Les distributions dirigées vers le pôle Al (ou Al-Na) constatées sur les grès du Moor Grit Member (LN15A et B), de la Scarborough Formation (plugs RV15), du Sycarham Member (section RV18C, plugs des sondages RV4, RV10, RV17, RV18) et de la Saltwick Formation (section RV18F, certains plugs de RV18), montrent que la kaolinitisation est un processus général qui affecte les grès perméables du Ravenscar Group, quels que soient l'unité stratigraphique et le faciès. Dans certains groupes de plugs, il apparaît également une dispersion transversale des compositions sur les diagrammes Al/Na/K entre deux extrêmes : la composition des niveaux argileux d'une part et une composition sodique, voisine de

l'axe Al/Na d'autre part (figures III.16 et III.17). Ces distributions peuvent représenter aussi bien une proportion variable de matériel argileux et/ou de muscovite, ce qui est, en partie, probablement le cas pour les faciès d'épandage de crevasse de la Saltwick Formation, que des variations dans les proportions relatives des feldspaths potassiques et sodiques (Ellerbeck Formation dans les sondages RV10 et RV18 ; Gristhorpe Member) correspondant à une diminution de la quantité de feldspath potassique au profit de l'albite, en raison du caractère négligeable de la fraction argileuse. Pour les compositions les plus sodiques, le potassium est porté par les lithoclastes. Il faut alors déterminer si ces variations relatives entre feldspaths sont primaires ou bien liées à la diagenèse. Plusieurs arguments nous incitent à favoriser la seconde hypothèse. En effet, les textures des feldspaths albitiques suggèrent que ces minéraux dérivent d'anciens feldspaths potassiques. De plus, les grès isolés, très argileux ou peu perméables, ainsi que les shales contiennent du feldspath potassique. Même si le feldspath peut être plus abondant dans certains faciès, notamment les grès de granulométrie fine (Odom et al., 1976), il est difficile de conclure à l'absence totale de feldspath potassique dans les grès propres associés, lors du dépôt. Nous avons également montré que les différents minéraux de la fraction clastique ne sont pas triés lors de la sédimentation, à l'échelle des sections. Par conséquent, dans les grès propres et peu argileux, les dispersions dirigées vers des compositions sodiques représentent une évolution secondaire. Enfin, on peut ajouter que le cortège de minéraux lourds comprend la monazite, caractéristique d'une source granitique contenant, par définition, du feldspath potassique.

Si la répartition en ligne brisée laisse suggérer que la composition de la fraction alumineuse des grès peut résulter des phénomènes diagénétiques de kaolinisation et d'albitisation/dissolution des feldspaths potassiques, elle ne permet pas de proposer une chronologie relative de ces deux événements. L'observation de petits cristaux d'albite dans les agrégats de kaolinite est le seul argument en faveur d'une albitisation postérieure à la néoformation des argiles. Il faut cependant souligner que ces observations pétrographiques sont peu courantes.

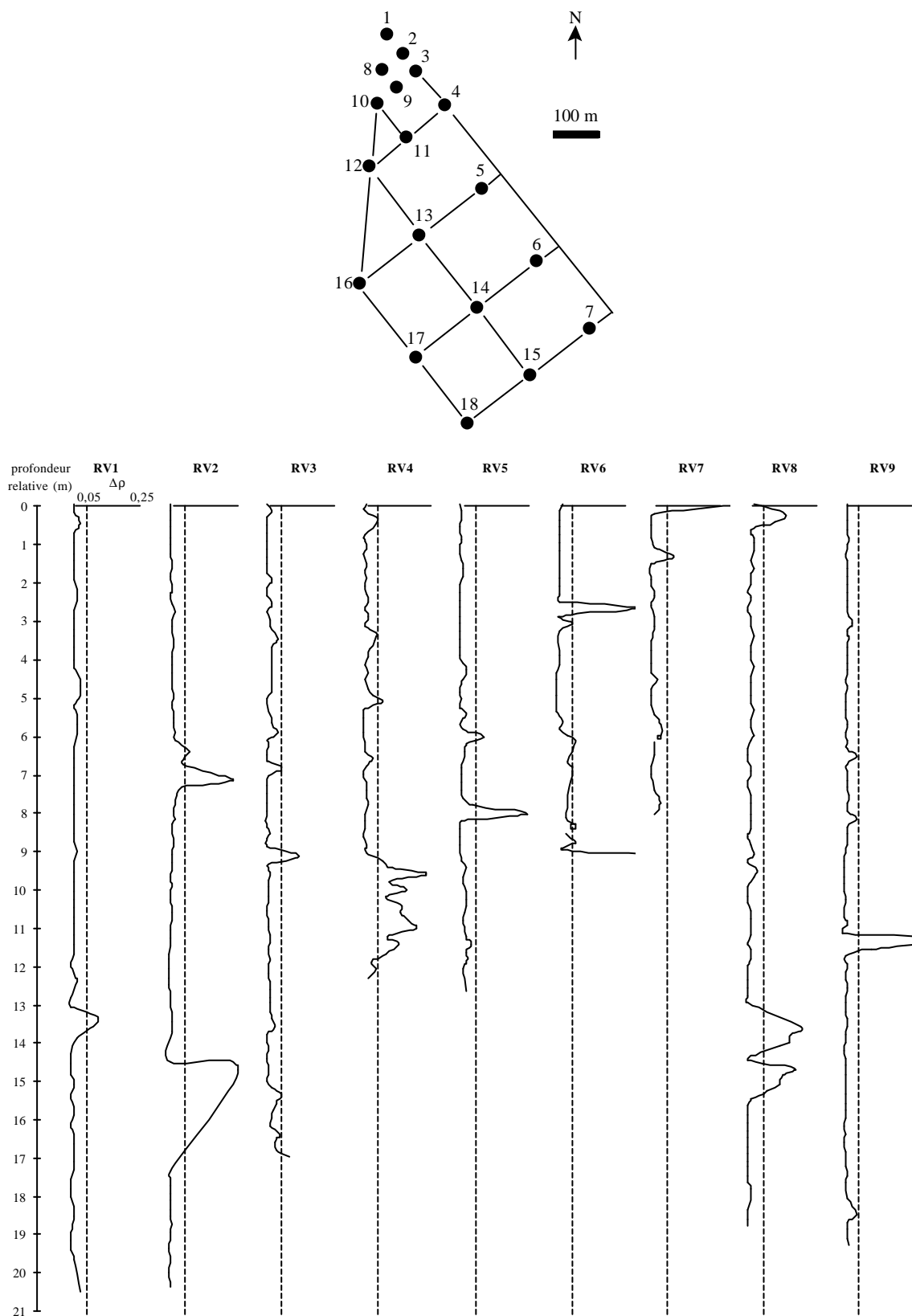


Figure III.21: Profils verticaux des variations de densité ($\Delta\rho$) relatifs aux plugs du Sycarham Member pour l'ensemble des sondages du site de Ravenscar. Au-delà d'un seuil de 0,05, symbolisé par les traits tiretés, les $\Delta\rho$ représentent un enrichissement en fer notable. Pour faciliter la comparaison entre sondages, la répartition spatiale des puits est fournie.

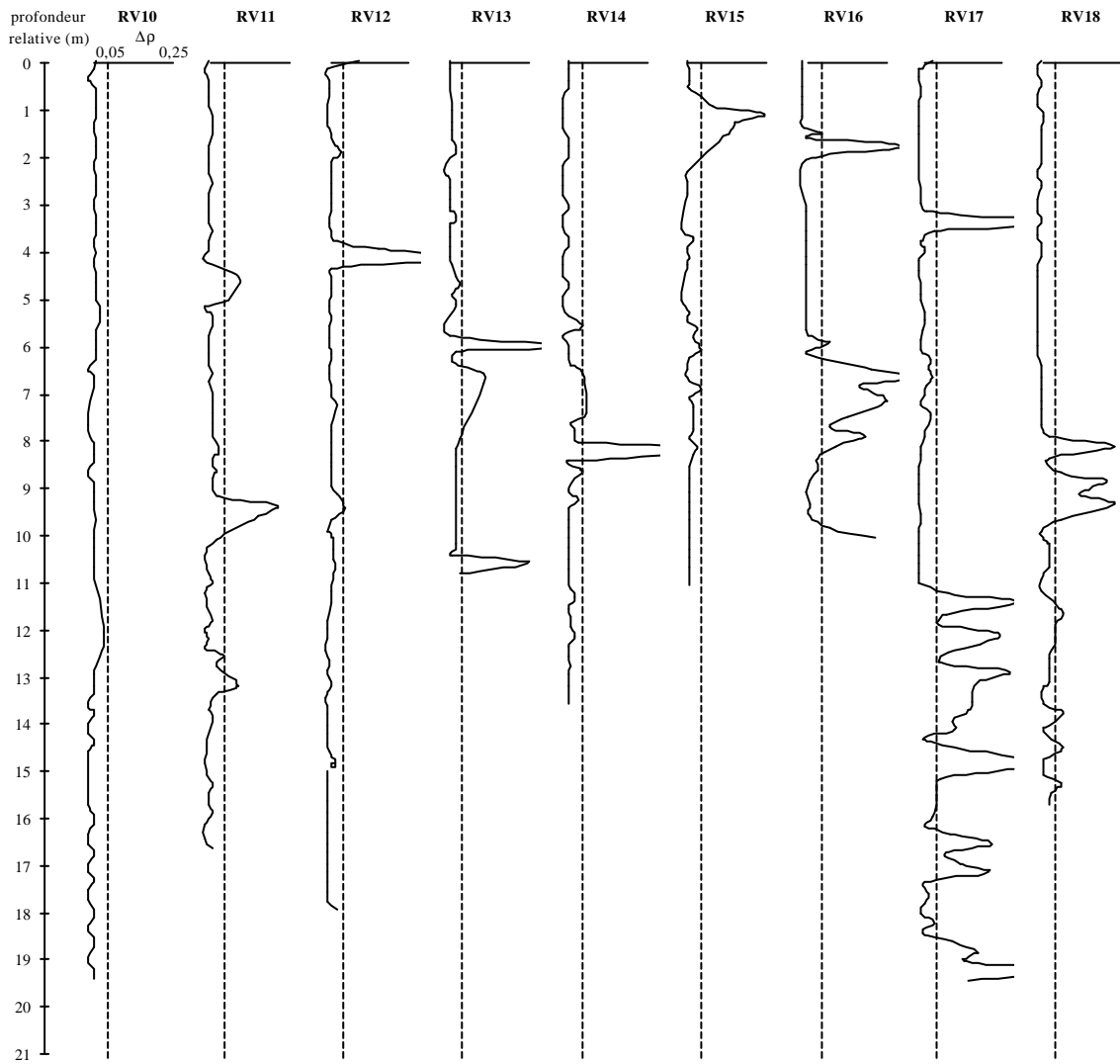
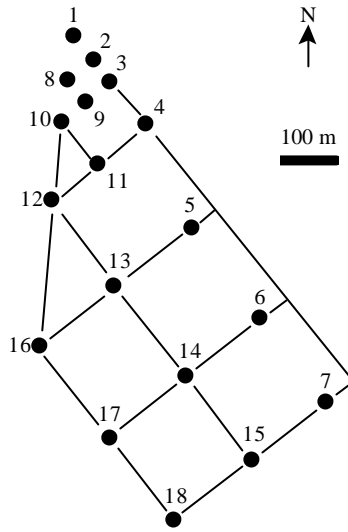


Figure III.21 (suite)

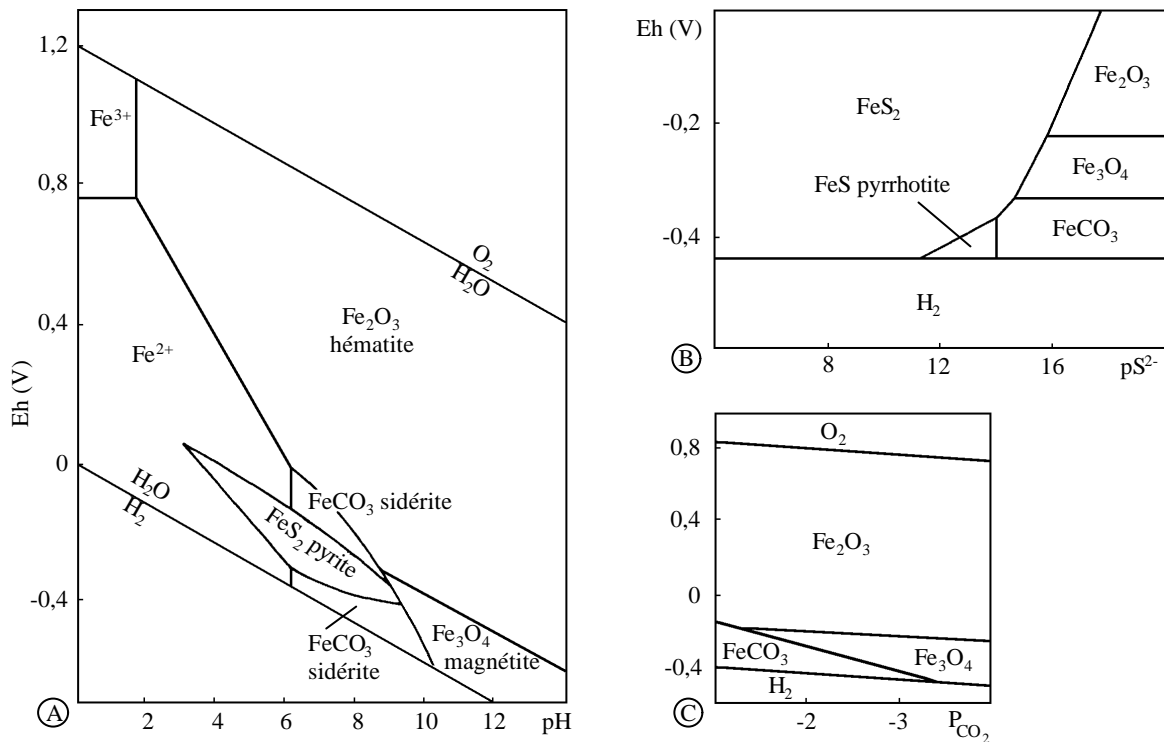


Figure III.22 : Diagrammes pH-Eh, pS^{2-} -Eh et $P(CO_2)$ -Eh illustrant la stabilité du fer ferreux et ferrique et des phases minérales portant le fer (hématite, sidérite, pyrite, magnétite) (d'après Garrels & Christ, 1965 ; Berner, 1964).

- Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction du pH et des conditions rédox, correspondant à des conditions de surface (25°C, 1 bar). La quantité totale de carbone dissous est de 1 mol/kg d'eau, les quantités totales de soufre et de fer dissous sont de 10^{-6} mol/kg d'eau. L'hématite est le minéral stable dans les conditions oxydantes. Les autres minéraux ne peuvent exister que dans des environnements réducteurs. Leur stabilité dépend fortement des activités du soufre et du carbone (voir B et C).
- Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction de l'activité du soufre (représentée par pS^{2-} , i.e. l'opposé du logarithme de l'activité du soufre) et des conditions rédox (25°C, 1 bar, pH = 7,4 et $pCO_2 = 10^{-2}$ bar). L'existence de la pyrite nécessite une forte activité du soufre.
- Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction de la pression partielle de CO_2 et des conditions rédox (25°C, 1 bar, pH = 7,4 et $pS^{2-} < 14$). Le champ de stabilité de la sidérite croît avec la pression partielle de CO_2 .

Conclusion

L'étude de la composition chimique des roches silicoclastiques du Ravenscar Group permet de caractériser les différents faciès par leur composition chimique elle-même ainsi que par la variabilité élémentaire au sein de chacun d'eux. Cette variabilité est le résultat de processus primaires (tri sédimentaire) et secondaires (transformations diagénétiques).

Le tri sédimentaire entre le cortège de minéraux lourds et le reste des grains détritiques d'une part et entre le quartz et la fraction alumineuse d'autre part entraîne des variabilités importantes pour les éléments portés par ces différentes classes de particules détritiques (Zr, Cr, Ti, Y, Sc, V, etc... pour les minéraux lourds et Al, Na, K, Mg pour la fraction clastique alumineuse). Un des résultats remarquables de l'étude des sections est le fait que, dans les grès, aucune des composantes géochimiques ne correspond à la composition des niveaux fins et argileux associés : les variations de teneur en aluminium dans les grès sont liées à un effet de dilution (par le quartz) et non à la présence en proportion variable d'une matrice argileuse.

Les différents processus diagénétiques sont à l'origine d'une diversité de composition chimique variable suivant les éléments concernés et déplacés lors des réactions chimiques. Ainsi, la diagenèse précoce liée à la dégradation de la matière organique a entraîné une variabilité locale très importante des éléments tels que le fer, le phosphore, le manganèse, le zinc. Les autres événements diagénétiques, kaolinisation et albitisation, ont engendré des variations de compositions plus ténues au sein de la fraction alumineuse.

Le recours à un échantillonnage important et diversifié (sections, plugs sur plusieurs sondages) est un moyen de juger de la cohérence et de la pertinence des résultats à plusieurs échelles. Pour les caractéristiques primaires des roches, on a ainsi pu mettre en évidence les aspects suivants :

- la signature chimique des niveaux argileux (abstraction faite de la dilution engendrée par le quartz et par les éléments liés à la diagenèse précoce) est particulièrement stable, à l'échelle de la formation ;
- les caractéristiques chimiques du cortège des minéraux lourds, à savoir les rapports tels que Cr/Zr, Ti/Zr, Sc/Zr et autres, définies à l'échelle du banc sont valables à une échelle supérieure (plusieurs mètres) ; elles permettent par ailleurs de discriminer les sources du matériel détritique et de corréliser les réservoirs entre sondages ;

- les signatures chimiques de la fraction clastique alumineuse, accessibles par les rapport Cr/Al, Ti/Al, Sc/Al et autres ou les ordonnées à l'origine des diagrammes élément/Zr, caractérisent les différents réservoirs ;
- les grès argileux voire très argileux ont des caractéristiques chimiques intermédiaires entre grès propres et shales et très variable à petite échelle du fait de l'abondance variable de la matrice.

L'évolution diagénétique des roches est à l'origine des caractéristiques secondaires suivantes :

- au sein d'un réservoir gréseux, les éléments déplacés par la diagenèse sont les mêmes ;
- les proportions des différents minéraux, primaires et secondaires sont cependant variables à l'échelle du réservoir.

Enfin, à l'exception de la distribution des éléments déplacés par la diagenèse précoce, les variabilités observées d'origine primaire ou secondaire sont conservées latéralement sur plusieurs centaines de mètres.

CHAPITRE IV

Variabilité chimique et minéralogique des Grès d'Annot

Introduction

Les Grès d'Annot constituent une série sédimentaire très différente du Ravenscar Group. En effet, hormis, bien sûr, leur âge et leur localisation, les contrastes les plus notables concernent les environnements de dépôt, l'évolution des grès lors de la diagenèse ainsi que la minéralogie, primaire ou secondaire. L'étude de ces grès est donc l'occasion de compléter, de conforter ou d'infirmer les conclusions proposées dans le chapitre précédent. Nous procéderons alors de la même façon, en détaillant la pétrographie des Grès d'Annot avant de présenter et de discuter leur composition élémentaire ainsi que leur variabilité chimique et minéralogique. Les techniques de caractérisation et les conditions d'analyse, identiques à celles relatives aux grès du Ravenscar Group, sont reportées en annexe A. Les résultats des analyses chimiques constituent l'annexe D. Enfin, le lecteur pourra se reporter au chapitre II pour la description des faciès échantillonnés.

I. Description pétrographique

La description proposée ici est centrée essentiellement sur les grès et les niveaux argileux associés de la formation des Grès d'Annot, même si quelques échantillons proviennent des Marnes Bleues et des deux *debris-flows* dont la composition peut être, par nature, extrêmement variable. Pour ces deux types de roche, nous reprendrons essentiellement les descriptions fournies respectivement dans les articles de Besson et al. (1972) et Jean et al. (1985). De plus, les observations microscopiques ont été limitées aux prélèvements issus d'un nombre de sites restreints, à savoir Braux, Annot et Col de la Moutière. Néanmoins, les caractérisations effectuées par DRX (tableau IV.1) et les travaux publiés par ailleurs (Stanley, 1963 ; Jean et al., 1985) suggèrent que la composition minérale des grès est peu variable à l'échelle du bassin.

A. Aspect général

Les Grès d'Annot sont immatures et caractérisés par un contenu feldspathique important, de l'ordre de 40 % selon Jean et al. (1985). Selon la classification de Folk (1974), ces grès constituent des arkoses et des subarkoses. Leurs propriétés pétrophysiques sont généralement très mauvaises, en raison de la présence d'un ciment carbonaté qui réduit souvent à néant la porosité intergranulaire.

Les divers faciès sédimentaires gréseux sont constitués d'un cortège minéralogique relativement peu variable. Les principaux minéraux présents sont le quartz, les feldspaths, les micas et une quantité variable de minéraux argileux que nous détaillerons par la suite. D'autres constituants tels que les fragments de roches et les minéraux lourds sont également présents mais accessoires.

Les niveaux argileux (*shales*) et argilo-silteux présentent une composition minéralogique semblable avec un contenu en argiles nettement plus important et sont généralement carbonatés.

B. Pétrographie des grès

1. Fraction grossière

De par leur immaturité, les grès sont constitués, grossièrement, d'une proportion semblable de quartz et de feldspaths. La taille de ces minéraux est évidemment variable suivant le faciès (des grès très grossiers aux grès silteux). Toutefois, il apparaît que les minéraux feldspathiques sont plus gros que les grains de quartz, en particulier dans les niveaux grossiers. Par ailleurs, on trouve des fragments de roche constitués de plusieurs feldspaths. Il faut également souligner que les grains de quartz et de feldspath détritiques sont particulièrement anguleux. Tous ces éléments ont conduit Jean et al. (1985) à conclure que les sédiments proviennent du démantèlement de roches endogènes et qu'ils se sont déposés après un transport limité.

Les grains de quartz sont parfois nourris, mais les surcroissances sont généralement peu abondantes. Les feldspaths présents dans les grès sont toujours de deux types, d'après les observations en lame mince et les caractérisations en DRX (tableau IV.1) : alcalins et plagioclases. Les feldspaths plagioclases sont souvent altérés : la partie calcique est alors dissoute et le feldspath résiduel est de l'albite pure, donnant au grain une texture vacuolaire, ainsi que nous avons pu l'observer dans les grès du Ravenscar Group. En revanche, les feldspaths alcalins paraissent tout à fait stables. Ces grains peuvent être constitués de plages d'albite et de feldspath potassique ou être tout à fait homogènes, sous la forme de feldspaths potassiques. Ces derniers ont parfois des bordures très nettes qui font penser à des surcroissances.

2. Argiles et micas

Les micas détritiques sont toujours présents dans les grès et deviennent plus abondants dans les niveaux moyens à fins (Stanley, 1963). Le principal mica observé est la biotite qui apparaît souvent altérée et transformée en chlorite. On trouve également en moindre quantité des micas potassiques, contenant toutefois du fer et du magnésium.

Les minéraux argileux sont présents en quantité variable dans les grès. Ils sont très peu abondants dans les niveaux grossiers mais plus courants dans les niveaux moyens à fins. Il s'agit essentiellement d'illite et de chlorite primaires (tableaux IV.1 et IV.2). Le cortège des minéraux argileux comprend également des interstratifiés illite/smectite mais ceux-ci ne représentent qu'une faible proportion de la fraction granulométrique fine. Enfin, la kaolinite a été identifiée, mais demeure un constituant peu courant. Comme pour les grès du Ravenscar Group, on la trouve en agrégat, précipitée dans les pores.

3. Minéraux lourds

La nature des minéraux lourds a été examinée au MEB, sur des lames minces provenant des grès du faciès hétérolithique dans les secteurs d'Annot et du Col de la Moutière. De même que dans les grès du Ravenscar Group, les minéraux lourds tendent à être regroupés dans des lits très minces, résultant probablement du déplacement par traction des particules de plus grande taille. Dans ces lits, on trouve l'association des minéraux suivants :

- le zircon, abondant ;
- l'apatite, également abondante ;
- diverses sortes de grenat ;
- des oxydes de titane, sous deux formes, en grains arrondis et homogènes, correspondant au rutilé ou en association avec la chlorite dans un assemblage qui représente très probablement d'anciennes ilménites détritiques ;
- des monazites, plus rares, de type CePO_4 , contenant également les terres rares La, Nd, Th.

Par ailleurs, on remarque la présence fréquente de tourmaline en grains isolés, i.e. non concentrée dans les lits enrichis en minéraux lourds. Il faut également noter que, dans les grès très homogènes, tels que les barres, les minéraux lourds sont dispersés et peu abondants.

Il est possible de discuter de la source des Grès d'Annot à partir de ces observations. En effet, la taille et la forme globuleuse des apatites est typique des granitoïdes. De plus la composition chimique des grenats, évaluée par EDS-X et par microsonde électronique permet également de préciser les caractéristiques de l'alimentation détritique. D'une part, on trouve abondamment des grenats pauvres, voire dépourvus, de calcium, d'origine vraisemblablement granitique. Ces grenats, riches en Mn,

correspondent aux grenats des leucogranites issus de séries calco-alcalines potassiques hercyniennes. Parmi ces grenats, certains présentent des teneurs en manganèse supérieures à celles du fer et sont également riches en Y. Ils sont probablement issus d'aplitites. D'autre part, des grenats à inclusions de quartz, calciques, ferrifères et légèrement magnésiens, sont également présents et indiquent une origine typiquement métamorphique.

Ces deux types de source sont tout à fait cohérentes avec celles proposées par Jean et al. (1985) à partir de l'étude des fragments de roche et des zircons.

4. Minéraux carbonatés

Les carbonates sont souvent présents dans les grès. Toutefois, comme le montrent les diffractogrammes (tableau IV.1) et les observations en microscopie, les niveaux les plus grossiers ont un contenu en carbonates faible, voire nul. Les minéraux carbonatés, d'après les analyses effectuées en EDS-X et à la microsonde électronique, sont presque exclusivement de la calcite. Leur contenu en magnésium est très faible et la dolomite a été très rarement observée.

Le statut de la calcite dans les grès est clairement secondaire. En effet, elle remplit et obstrue tous les pores existant dans les grès. Il est possible, par ailleurs, d'établir une chronologie relative des transformations diagénétiques. Les rares agrégats de kaolinite sont généralement pris dans le ciment carbonaté. De plus, les surcroissances de quartz et de feldspath, vraisemblablement, ont pu se développer avant l'occlusion des pores par la calcite. Ainsi, la formation des carbonates semble être non seulement l'événement diagénétique majeur de ces grès mais également le plus récent. On ne peut toutefois pas exclure plusieurs phases de cimentation carbonatée.

C. Pétrographie des niveaux argileux

La pétrographie des niveaux fins et argileux a été étudiée essentiellement par DRX. Par conséquent, il est difficile d'apprécier la texture des différents constituants de ces bancs. La fraction grossière des niveaux fins est constituée de quartz et de feldspaths, plagioclase et potassique.

Le cortège des minéraux argileux, dans la fraction inférieure à 2 microns, est constitué d'illite (et de micas) principalement, de chlorite et d'interstratifiés illite/smectite en moindre quantité. La kaolinite a été rarement identifiée. Il est remarquable de constater que les proportions relatives de ces minéraux sont peu variables, quelle que soit la localisation des bancs échantillonnés (tableau IV.2).

La calcite est une composante majeure de certains niveaux argileux (tableau IV.1). Elle peut correspondre à la recristallisation de détritiques biogéniques (fragments de tests et de coquilles) ou à des carbonates d'origine pélagique.

D. Composition minérale des Marnes Bleues

Les Marnes Bleues ont été échantillonnées à la base des Grès d'Annot uniquement. Elles sont évidemment caractérisées par un contenu important en calcite d'origine biogénique. C'est toutefois le seul minéral carbonaté identifié en DRX. On trouve également une proportion non négligeable de quartz (tableau IV.1). La présence de quartz n'est pas étonnante. Besson et al. (1972) ont ainsi constaté l'augmentation graduelle de l'abondance de particules détritiques telles que le quartz vers le sommet des Marnes Bleues et dans les passées marneuses situées à la base des Grès d'Annot.

D'après les quelques diffractogrammes réalisés à partir des séparations granulométriques inférieures à 2 microns, les minéraux argileux issus des Marnes Bleues et leurs proportions relatives sont semblables à ceux observés dans les niveaux fins de la formation des Grès d'Annot (tableau IV.2).

E. Composition minérale des *debris-flows*

Caractériser la minéralogie des deux niveaux repères de coulées de débris n'est pas simple, du fait de la diversité et de l'hétérogénéité, en terme de taille, des éléments qui les composent. Toutefois, cet effort de caractérisation a été effectué par Jean et al. (1985), notamment dans le secteur du Col de la Moutière. Il a porté essentiellement sur la pétrographie des galets et fragments de roche de taille supérieure au centimètre, qui constituent le matériel pris dans une matrice grésopélimitique et qui représentent 20 % des constituants des *debris-flows* (Jean et al., 1985). Ces fragments de roche sont essentiellement issus de roches endogènes et principalement de granites et d'aplites. Les fragments d'origine sédimentaire, tels que les grès et les calcaires représentent environ 20 % de la population des galets, selon Jean et al. (1985).

Pour notre part, nous avons étudié la composition de la matrice par DRX. Il en ressort que le contenu minéralogique, tant sur roche totale que sur la fraction inférieure à 2 microns, est voisin de celui des grès (tableaux IV.1 et IV.2, comparer les résultats relatifs au site du Col de la Moutière).

site	échantillon	lithologie	quartz	feldspath K	plagioclase	illite/mica	chlorite	calcite
Annot	E3A	grès grossier	+++++	+	++			++
Annot	E7C	grès moyen	+++++	+	++	tr	tr	+
Annot	E9	banc argileux	+++++	tr	++	+	+	++
Braux	BR1	grès grossier	+++++	++	++	tr	tr	
Braux	BR4E	grès moyen	+++++	++	++	tr	tr	+
Braux	BR5B	grès fin laminé	+	+		tr	tr	++++
Braux	BR9	banc argileux	+		+	+	+	++++
Braux	BR19	Marnes Bleues	+++		tr	tr	tr	++++
Cime Dieu de Delfy	CDDB	matrice DBF2	+++++	+	++	tr	tr	+
Cime Dieu de Delfy	CDD4	grès fin	+++++	tr	++	++	tr	++
Cime Dieu de Delfy	CDD12	banc argileux	+++++		++	++	++	++
Cime Dieu de Delfy	CDD14	matrice DBF1	+++++	++	+	tr	tr	+
Cime Dieu de Delfy	CDD16	grès grossier	+++++	++	++	tr	tr	+
Cime Dieu de Delfy	CDD32	Marnes Bleues	+++		tr	+	+	+++
Moutière 3	CM12A3B	grès moyen à fin	+++++	+	++	tr	tr	++
Moutière 3	CM13A	banc argileux	+++++		+	+	+	+
Moutière 3	CM15	matrice DBF1	+++++	++	++	tr	tr	+
Moutière 1	CM11F	banc argileux	+++++	tr	+	+	+	
Moutière 1	CM14A	grès très grossier	+++++	++	++	tr	tr	+
Barre de la Mauvaise Côte	BMCA1	banc argileux	+++++		+	+	+	+++
Barre de la Mauvaise Côte	BMCA2	grès grossier	+++++	+++	++	tr		
Barre de la Mauvaise Côte	BMCA6	grès moyen	+++++	++	+++	tr	tr	++
Barre de la Mauvaise Côte	BMCA12	grès fin	+++++	++	++	tr	tr	+

Tableau IV.1 : Evaluation qualitative de l'abondance des principales phases minérales présentes dans les grès et shales de la formation des Grès d'Annot et dans les Marnes Bleues sous-jacentes, obtenue par DRX sur poudre de roche totale non orientée. Cette abondance est représentée par le symbole +. Sur les diffractogrammes, les micas ne sont pas différenciés de l'illite. Légende : tr, traces.

site	échantillon	lithologie	quartz	feldspath k	plagioclase	kaolinite	illite/mica	interstratifiés illite/smectite	chlorite
Annot	D0	Marnes Bleues				tr	75	tr	25
Annot	E2	banc argileux		tr	tr	20	45	15	20
Braux	BR4A	grès moyen	++	+	+	25	40	10	25
Braux	BR9	banc argileux	+	tr	tr	10	60	10	15
Braux	BR20	Marnes Bleues	+	tr	tr	tr	70	10	20
Braux	BR23	banc argileux	+		tr	5	65	10	15
Cime Dieu de Delfy	CDD19	banc argileux	+				65	20	10
Cime Dieu de Delfy	CDD32	Marnes Bleues	+				65	10	25
Moutière 3	CM12A3B	grès moyen à fin	+++	tr	+	tr	50	20	25
Moutière 3	CM13A	banc argileux				tr	50	20	25
Moutière 3	CM15	matrice DBF1	+++	+	+	tr	50	20	25
Barre de la Mauvaise Côte	BMCA1	banc argileux	+			tr	65	15	20
Cime de la Blanche	BL2A	banc argileux	+		tr		50	10	40
Chalufy	CH4L	banc argileux				tr	70	tr	30

Tableau IV.2 : Estimation semi-quantitative (erreur absolue de +/- 5 %) des proportions relatives des différents argiles dans les grès et shales de la formation des Grès d'Annot et des Marnes Bleues par DRX des fractions granulométriques inférieures à 2 µm, sur pâte orientée. Les séparations ont été préalablement décarbonatées. Les proportions sont exprimées en pourcentages de la quantité totale d'argiles dans la fraction fine. La présence d'autres minéraux tels que quartz ou feldspaths est signalée par le symbole x. Illite et mica, caractérisés par une réflexion basale à 10 Å ne sont pas différenciés. Légende : tr, traces.

II. Variabilité chimique des Grès d'Annot

A. Variabilité à l'échelle des sections

Avant d'étudier plus en détail la distribution des éléments chimiques, il convient de préciser le sens de l'échantillonnage des Grès d'Annot sous la forme de sections. En effet, le pas de prélèvement varie suivant les faciès échantillonnés. Pour les grès d'apparence homogène, tels que les faciès de remplissage de chenal, les barres et les bancs, les sections représentent un échantillonnage régulier, avec un pas de prélèvement vertical de l'ordre de 30 cm. C'est le cas pour les sections AN-D, AN-SS. Pour les autres faciès (hétérolithique, turbidites), nous avons procédé à un échantillonnage sous forme de sections en tout point identique à celui réalisé sur les grès du Ravenscar Group, à savoir que la périodicité verticale des prélèvements est de quelques centimètres. Cette procédure a été respectée pour les sections AN-F, BR-A, CM-A5, CM-B3, BL-A, BL-B et CH4-E.

1. Généralités

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'importance des variations de composition élémentaire peut être appréciée sur des profils verticaux de concentration (figure IV.1) ainsi que sur les représentations binaires interéléments (figures IV.2 à IV.4). Il apparaît ainsi que l'amplitude des variations de composition chimique diffère essentiellement suivant les éléments dosés et les faciès analysés, comme dans le cas des grès du Ravenscar Group.

Les représentations interéléments des figures IV.2 à IV.4 montrent que les éléments qui présentent la plus grande variabilité sont d'une part le calcium (figure IV.2) et d'autre part le zirconium, ainsi que les éléments qui lui sont fortement corrélés, tels que les éléments traces Th, La, Ce (figures IV.3). L'aluminium et le silicium sont également très variables (figure IV.2), mais leur dispersion résulte simplement de l'effet de bouclage des éléments majeurs. Les autres éléments majeurs, tels que le sodium ou le potassium, présentent des compositions plus homogènes (figure IV.4). Parmi les faciès échantillonnés par section, on peut différencier deux grands ensembles. Les faciès gréseux de remplissage de chenal, ainsi que les barres et les bancs, ont des compositions chimiques relativement peu variables, quel que soit le site. A l'inverse, les faciès correspondant aux grès de l'hétérolithique et aux turbidites engendrent les variabilités les plus importantes.

Les profils géochimiques verticaux nous permettent de mieux caractériser ces variations. Ainsi, la composition chimique des grès de remplissage de chenal, AN-D, (coupe de la Chambre du Roi, secteur d'Annot) est particulièrement homogène pour tous les constituants à l'échelle métrique (figure IV.1). Il en est de même pour les barres et les bancs (AN-SS et BL-B). La séquence de dépôt de turbidite de haute densité de la coupe de Braux (BR-A) présente une évolution verticale différente (figure IV.1) : les compositions des constituants majeurs, à l'exception du calcium, évoluent de manière monotone, avec un enrichissement vers le sommet en Al, Fe, Mg, Ti, qui sont concentrés dans les niveaux fins et argileux. Enfin, les alternances grés-argileuses de l'hétérolithique (AN-F) montrent une variabilité chimique locale très importante, notamment en zirconium et en calcium (figure IV.1).

2. Composantes géochimiques identifiées

Nous suivons la démarche utilisée précédemment qui consiste à analyser les variations observées comme le résultat de mélanges en proportions variables entre plusieurs pôles de composition chimique définie, mais inconnue *a priori*. Nous allons dénombrer et caractériser chimiquement et minéralogiquement ces pôles (ou composantes géochimiques), à partir de la répartition des échantillons des sections sur les représentations binaires des figures IV.2 à IV.4.

a. Composante carbonates

La plupart des faciès des Grès d'Annot sont carbonatés, ainsi que le montrent les résultats de DRX présentés dans le tableau IV.1. Ces carbonates sont presque exclusivement calcitiques. La distribution des carbonates apparaît clairement sur les diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 de la figure IV.2. Les échantillons se répartissent dans un triangle entre un pôle gréseux, de teneur en aluminium de l'ordre de 10 % et pauvre en CaO, un pôle argileux, de teneur en aluminium supérieure à 20 % et également pauvre en CaO et un pôle carbonaté légèrement siliceux. Mis à part les Marnes Bleues (non représentées ici), les échantillons les plus riches en carbonates sont systématiquement les turbidites distales, de basse densité, échantillonnées au Col de la Moutière (CM-B3), à la Cime de la Blanche (BL-A) ainsi qu'à Chalufy (CH4-E). Ces dernières se présentent essentiellement comme des mélanges de carbonates et de matériel argileux dans lesquels la proportion de matériel gréseux est peu variable. La partie sommitale (argileuse) de la turbidite de haute densité de la coupe de Braux (BR-A) se présente également comme un mélange entre argiles et carbonates, donc comme une turbidite de basse densité. En revanche, la partie basale de cette séquence est beaucoup moins carbonatée, et sa composition est voisine de celle des faciès massifs (grès de remplissage de chenal, AN-D, et barres gréseuses, AN-SS).

Les grès provenant des niveaux hétérolithiques (CM-A5 et AN-F) contiennent une proportion variable de carbonate, avec des teneurs en calcium de 0 à 10 %, et sont généralement pauvres en matériel argileux. On trouve également des compositions très alumineuses, correspondant aux niveaux argileux associés prélevés dans ces sections. Cependant, dans les niveaux hétérolithiques, il est remarquable de constater peu de compositions intermédiaires entre grès et *shales*, d'autant que celles-ci correspondent aux échantillons de type grès à interlits argileux qui s'apparentent donc à des mélanges « artificiels ».

b. Composante minéraux lourds

La teneur en Zr des échantillons correspondant, en première approximation, à l'abondance du zircon ($ZrSiO_4$), il est possible d'identifier facilement les constituants chimiques qui entrent dans le cortège des minéraux lourds en comparant leur distribution à celle de Zr. Ceci a été fait sur les représentations de la figure IV.3, pour lesquelles les concentrations ont été normalisées à 15 % d' Al_2O_3 , ce qui permet de soustraire la dilution engendrée par l'abondance variable des carbonates et de comparer directement ces distributions avec celles obtenues pour les grès du Ravenscar Group. On remarque alors que les variations de Ce (et également Ti, P, Y, Th) sont étroitement corrélées à celles de Zr, en particulier dans les grès de l'hétérolithique (AN-F et CM-A5) ; par contre, les teneurs en Cr (ou V) ne montrent pas cette tendance et sont faiblement corrélés au zirconium. Ces corrélations s'interprètent aisément en considérant que les compositions des grès sont des mélanges en proportions variables entre deux pôles de composition chimique distincte correspondant aux minéraux lourds, d'une part, et au reste de la fraction détritique (quartz, feldspaths, fragments lithiques...) d'autre part, ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent. L'existence de ces corrélations implique alors que les minéraux porteurs de Zr, Ti, Th (et Ce), à savoir, respectivement, le zircon, les oxydes de titane (rutile, anatase, brookite) et la monazite sont présents dans le cortège de minéraux lourds en proportions relativement constante au sein d'un même banc, même si leur abondance varie dans des proportions considérables d'un échantillon à l'autre. On peut noter également que la magnétite est un constituant présent en faible quantité dans la population des minéraux, ce qui entraîne des pentes faibles des corrélations entre Zr et des éléments tels que Cr, Sc ou bien V.

Toutefois, cette dispersion caractéristique est essentiellement mise en évidence dans les grès de l'hétérolithique. En effet, les niveaux gréseux correspondant aux faciès massifs et généralement grossiers (AN-SS), ont des teneurs en ces éléments caractéristiques des minéraux lourds relativement faibles et dont les variabilités sont très limitées (figures IV.1 et IV.3). Nous verrons plus loin que cette distribution permet de discriminer clairement les faciès et qu'elle peut s'interpréter en terme de processus de sédimentation.

c. Composantes fraction grossière (grès) et fraction argileuse

La présence des carbonates perturbe quelque peu les variations d'abondance des constituants qui nous intéressent ici. On introduit alors un indice de dilution, DI, défini ainsi :

$$DI = \frac{100}{100 - CaO - PF}, \text{ où PF représente la perte au feu.}$$

Les teneurs multipliées par cet indice DI correspondent alors au matériel décarbonaté et anhydre. Ce sont ces concentrations normalisées qui sont présentées sur la figure IV.4. Dans l'ensemble, la composition des Grès d'Annot en constituants majeurs tels que Na, K, Fe ou Mg, est très homogène (figures IV.4). Par ailleurs, on n'observe pas de dispersion nette en direction de l'origine. Ceci implique alors que les proportions entre le quartz et les autres constituants détritiques (feldspaths, lithoclastes) ne varient pas beaucoup. Cette caractéristique générale diffère grandement de ce que l'on observe dans les dépôts fluviodeltaïques du Ravenscar Group, où la ségrégation locale entre le quartz et le reste de la fraction détritique est nettement marquée et donne lieu à d'importantes variations locales de la proportion relative d'Al₂O₃. Ici, la plupart des compositions des grès se regroupe remarquablement autour d'une teneur corrigée moyenne de 10 %. Les ségrégations au sein de la fraction grossière n'apparaissent réellement que dans les grès de l'hétérolithique (CM-A5). En effet, dans ces alternances, le tri se fait essentiellement entre deux pôles qui diffèrent par leur rapport K/Al (figure IV.4) : un pôle plus alumineux et aussi plus riche en feldspath potassique (K/Al élevé) et en albite ; un pôle visiblement plus riche en quartz et en mica ou en argiles, du fait d'un rapport K/Al plus bas. Ces deux pôles correspondent probablement à des fractions granulométriques différentes, les plus gros lithoclastes ayant, en moyenne, une composition plus granitique que le reste (*cf. infra*).

Finalement, les variations chimiques les plus apparentes dans les Grès d'Annot se font en direction de la composition du matériel argileux, riche en aluminium et en potassium et appauvri en sodium, et concerne les parties sommitales des turbidites (BR-A, CM-B3, BL-A sur la figure IV.4). On retrouve ici la ségrégation entre la fraction grossière et la fraction fine, souvent mise en évidence en géochimie (Wyborn & Chappel, 1983 ; Sawyer, 1986 ; Argast & Donnelly, 1987 ; Bloch & Hutcheon, 1992 ; Fralick & Kronberg, 1997).

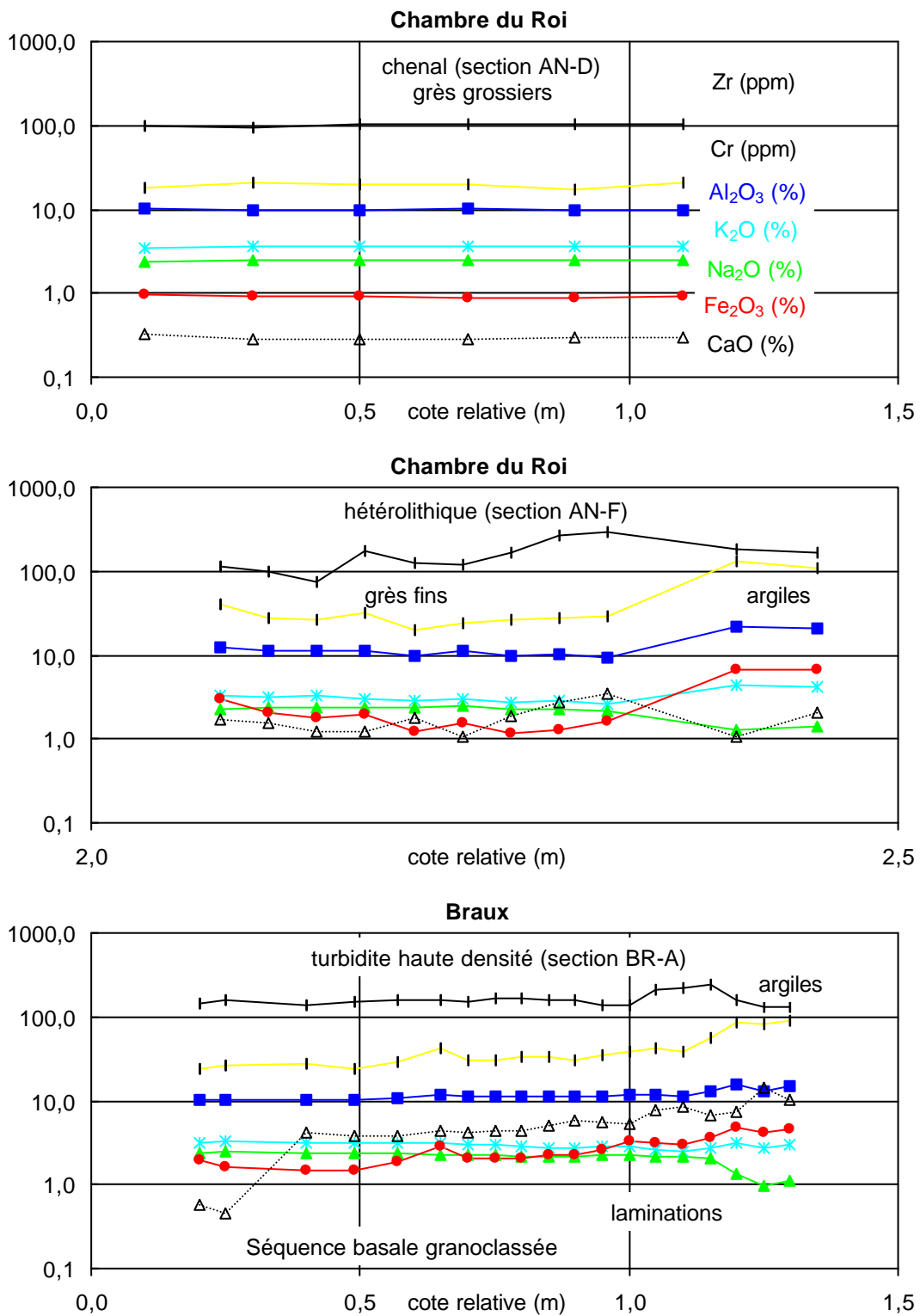


Figure IV.1 : Profils composition/profondeur permettant d'apprécier la variabilité verticale pour divers faciès gréseux. La légende est fournie sur le profil de la section AN-D sur la coupe de la Chambre du Roi. L'amplitude des variations dépend de l'élément et du faciès considérés.

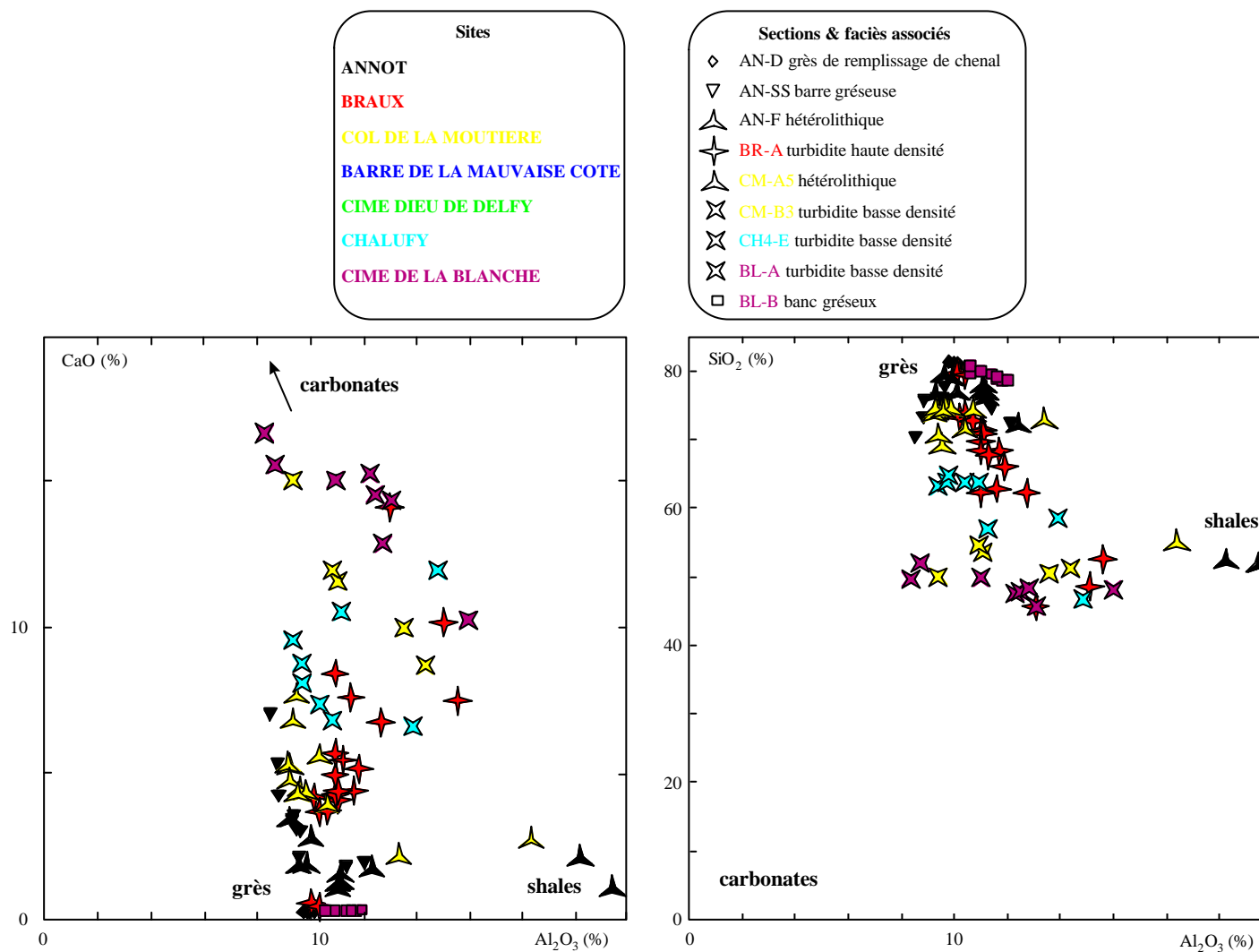


Figure IV.2 : Diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 relatifs aux sections. La répartition des échantillons permet de définir trois composantes : carbonate (CaO élevé), grès et shales (Al_2O_3 élevé). Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les sites de prélèvement, de telle sorte que toutes les sections représentées sont différenciées.

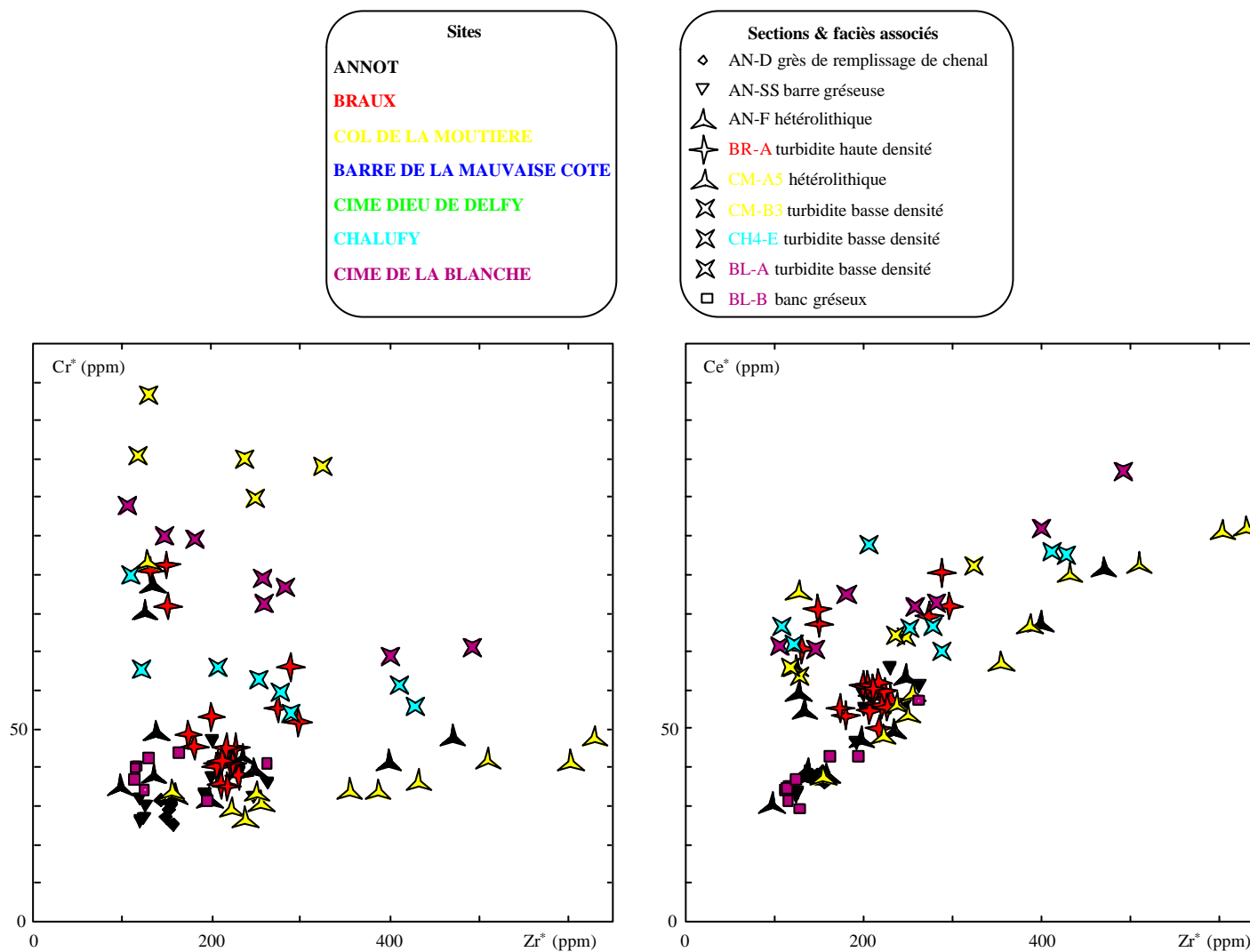


Figure IV.3 : Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* relatifs aux sections. Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 . Les distribution linéaires qui caractérisent les grès sur le diagramme Zr^*/Ce^* permettent de mettre en évidence l'existence d'une composante minéraux lourds (voir le texte pour les explications). Le chrome apparaît, quant à lui, peu dépendant du zirconium.

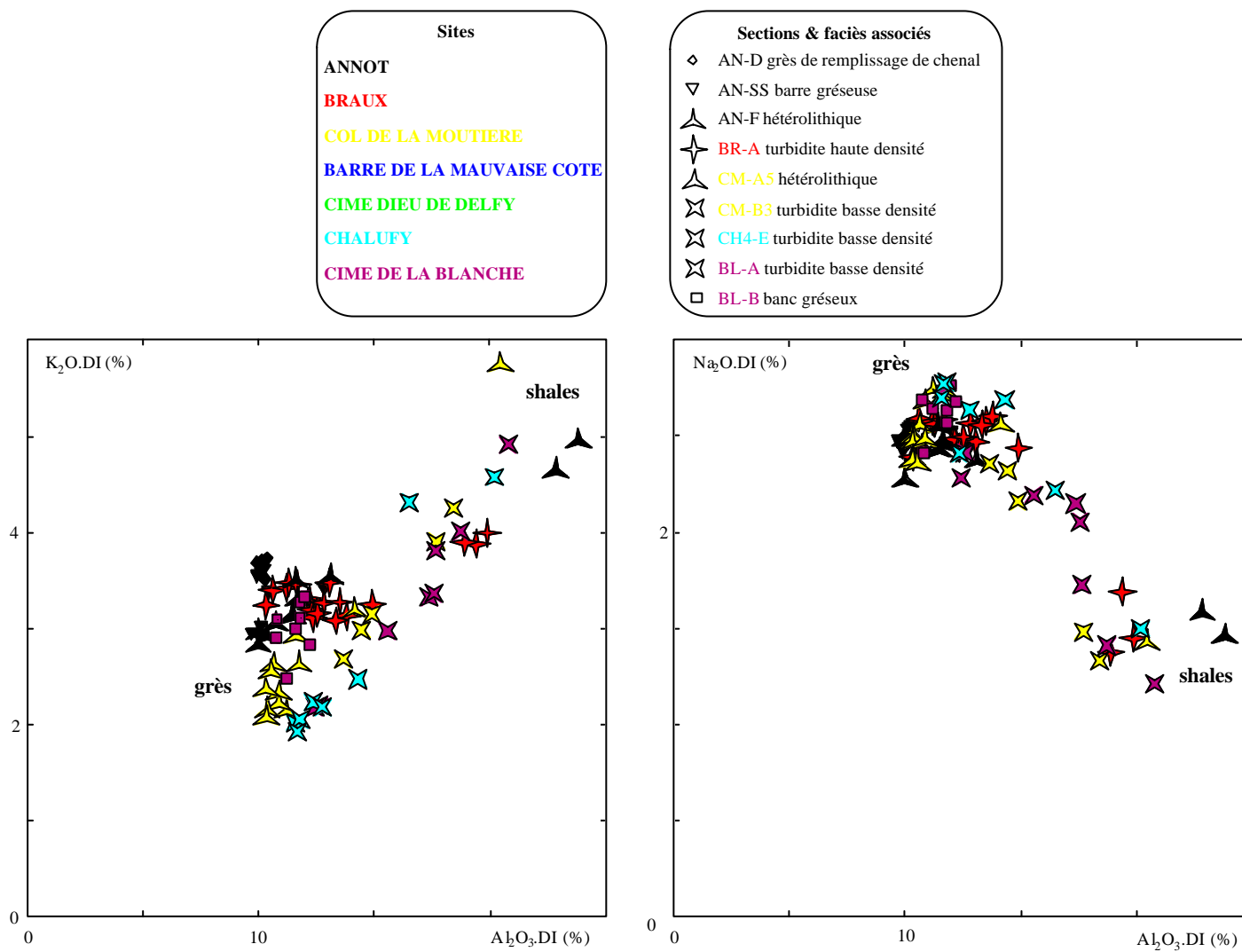


Figure IV.4 : Diagrammes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$, relatifs aux sections. Les teneurs sont normalisées à l'aide d'un indice de dilution, DI, défini dans le texte. On peut noter que les compositions des grès sont peu variables.

B. Changement d'échelle, variabilité latérale et régionale

Après avoir caractérisé les variabilités à petite échelle, à travers l'étude des sections, il est intéressant de s'attarder sur la répartition des éléments dans l'espace de composition pour l'ensemble des échantillons prélevés, telle qu'elle est présentée sur les figures IV.5 à IV.7. Ceci nous permet de discuter des variations latérale et régionale et d'introduire également les compositions des Marnes Bleues et de la matrice des *debris-flows*.

1. Variabilité latérale

La variabilité latérale des compositions a pu être appréciée sur deux sites.

- Sur la Barre de la Mauvaise Côte, nous avons échantillonné la partie basale d'un grès de remplissage de chenal. Deux sections ont été effectuées à 100 m de distance dans le même niveau stratigraphique, avec un pas de prélèvement vertical de 30 cm. Les deux sections ne montrent aucune différence chimique notable (figures IV.5 à IV.7). On retrouve ici, les types de dispersion identifiés sur les sections AN-D et AN-SS. Ces faciès sont donc caractérisés par une grande homogénéité de composition verticalement sur quelques mètres, et latéralement sur plusieurs centaines de mètres.
- Au Col de la Moutière, nous avons étudié un niveau gréseux de l'hétérolithique. Ce niveau, continu sur une distance importante mais d'épaisseur variable (10 cm à 50 cm) a été échantillonné sur 3 coupes distantes de 500 m (Moutière 3, 1 et 8) et analysé en détail sous la forme de sections (figure II.14d). Les compositions sont très variables dans le détail et comparables aux dispersions relatives aux sections étudiées précédemment (CM-A5, AN-F). Néanmoins, les trois sections forment des ensembles parfaitement superposables sur les différentes représentations, et ne peuvent donc pas être distinguées par la géochimie (figures IV.5 à IV.7).

2. Variabilité régionale

Les figures IV.5 et IV.7 montrent clairement que les compositions chimiques des grès en éléments majeurs, à l'exception des teneurs en calcium, sont peu variables et se superposent relativement bien, quel que soit le site étudié. Par conséquent, la fraction détritique est très homogène à une échelle régionale et dans les différentes dépressions comblées par les grès. Il faut également ajouter que les dispersions linéaires constatées sur la représentation Zr^*/Ce^* (ou Zr^*/Th^* , Zr^*/TiO_2^*) de la figure IV.6, essentiellement fournies par les faciès de l'hétérolithique, sont identiques pour tous les sites, ne permettant pas de discriminer plusieurs alimentations détritiques (*cf. infra*).

Nous pouvons noter également que la matrice des *debris-flows* est caractérisée par une composition chimique tout à fait comparable à celle des mélanges grès/argiles et relativement peu variable à l'échelle régionale (figures IV.5 et IV.7).

Enfin, sur les diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 (figure IV.5), la distribution des échantillons correspondant aux Marnes Bleues est linéaire et représente un mélange entre un pôle carbonates et un pôle argiles, de composition élevée en aluminium. Cette dispersion traduit clairement la proportion variable de matériel détritique aluminosilicaté, principalement sous la forme de minéraux argileux, au sein des Marnes Bleues. La composante détritique alumineuse de ces échantillons est caractérisée par un rapport K/Al relativement constant et des teneurs en sodium faibles et variables (figure IV.7).

Les Grès d'Annot sont donc remarquables par leur homogénéité à l'échelle régionale, ainsi que le laisse entendre Stanley (1963). Il est vraisemblable que les modes de dépôt de ces grès (transport gravitaire et resédimentation) ont fortement conditionné l'uniformité des distributions observées.

C. Discussion et interprétations des distributions élémentaires

1. Types de variabilité et faciès

Nous venons de voir que les compositions des Grès d'Annot échantillonnés peuvent être interprétées comme des mélanges en proportions variables entre quatre pôles géochimiques dont les compositions sont invariables, carbonates, minéraux lourds, grès et *shales*. Ainsi, dans les représentations binaires interéléments telles que celles des figures IV.5 et IV.6, l'ensemble des compositions des grès est inscrite dans un triangle. Néanmoins, les compositions des divers faciès occupent des positions bien caractéristiques dans ce triangle. Par exemple, sur une représentation Zr^*/Cr^* (concentrations normalisées à 15 % d' Al_2O_3), il est possible de discriminer les faciès non seulement par leurs teneurs en ces éléments mais aussi par leur variabilité (figure IV.8) :

- les grès grossiers et massifs (grès de remplissage de chenal et barres), homogènes et pauvres en minéraux lourds, sont positionnés au voisinage de l'origine ;
- les grès de l'hétérolithique, propres et bien triés, sont dispersés sur une ligne qui constitue la base du triangle ; ces grès présentent la plus forte variabilité en éléments portés par les minéraux lourds ; elle se caractérise par une évolution des concentrations en Cr^* croissante avec Zr^* ;
- la matrice des *debris-flows* a une composition peu variable et s'apparente à un mélange de grès très grossier (très pauvre en minéraux lourds) et de matrice argileuse ;
- les turbidites de haute densité correspondent à des mélanges entre un grès grossier à moyen et une faible quantité de matrice argileuse (dans leur partie basale), puis comme des turbidites distales dans leur partie supérieure ;

- les turbidites distales correspondent à des mélanges entre grès fins (riches en Zr) et matrice argileuse ; il s'ensuit une évolution des concentrations en Cr* décroissante lorsque Zr* augmente ;
- enfin, les *shales* sont relativement homogènes (abstraction faite du carbonate) et caractérisés par de faibles teneurs en Zr et des concentrations élevées en éléments tels que Cr, Ti, V, Ce, etc...

Une telle répartition des différents faciès est générale pour les projections associant les concentrations normalisées de Zr et des éléments portés par les minéraux lourds (Ti, Cr, V, Ce, Th, etc...). Elle ne fait que traduire des différences de comportement de cette classe de minéraux lors de la sédimentation des divers faciès, ainsi que nous le verrons par la suite. Le caractère inerte de ces constituants permet de conserver le signal géochimique après le dépôt.

2. Informations sur la provenance

a. Signature chimique des minéraux lourds

Comme dans le cas des grès du Ravenscar Group, il existe une corrélation forte entre le zirconium et les éléments portés préférentiellement par les minéraux lourds. La pente des corrélations dérivées de la variabilité de composition des grès de l'hétérolithique sur les représentations Zr^*/Ce^* , Zr^*/Th^* , etc... (figure IV.6) peut alors être utilisée pour caractériser les proportions entre les différents minéraux lourds et donc la source du sédiment. En l'occurrence, les pentes fortes pour Th, Ce, Y et P, modérée pour TiO_2 et très faible pour V et Cr indiquent une source principalement granitique, conforme à la nature des fragments lithiques que l'on observe en lame mince ainsi qu'aux indications de provenance proposées dans la littérature (Jean et al., 1985).

Cependant, ces corrélations sont identiques quel que soit le niveau stratigraphique et le site étudiés. Les grès d'Annot sont donc remarquables pour le caractère très homogène de leur population de minéraux lourds, probablement du fait d'un brassage important du matériel détritique lors du transport. Il n'est donc pas possible d'utiliser le signal porté par la composante minéraux lourds pour discriminer d'éventuelles alimentations multiples.

b. Signature chimique particulière des turbidites de basse densité

Le pôle carbonates (ou calcite) a probablement un statut différent suivant les faciès. Dans les faciès gréseux de l'hétérolithique, ces carbonates sont clairement secondaires d'après l'étude pétrographique. Les variabilités constatées représentent alors la répartition hétérogène de ce ciment.

Dans les turbidites distales (de moyenne à faible densité) formant les premiers dépôts gréseux sur les Marnes Bleues (Chalufy, Cime de la Blanche) ou intercalées dans l'hétérolithique (Col de la Moutière), la fraction gréseuse est riche en matrice argileuse et en carbonates, chimiquement comparables aux Marnes Bleues. Le contraste de teneur en carbonates entre les niveaux argileux de l'hétérolithique et

ceux associés aux turbidites distales (figure IV.5) est très intéressant : il indique que ces dernières ne correspondent pas à un équivalent distal du matériel qui fournit l'essentiel du matériel sédimentaire et alimente (probablement latéralement) l'hétérolithique. Le carbonate présent dans les turbidites distales doit provenir d'une partie du bassin qui n'est pas balayée en permanence par ces décharges, contrairement aux zones de dépôt de l'hétérolithique. Une telle situation peut permettre l'accumulation d'une quantité appréciable de carbonate pélagique sur le fond qui sera repris lors des bouffées turbiditiques de faible énergie et finalement resédimenté au sein des turbidites distales.

3. Processus de sédimentation

a. Chenaux et barres gréseuses

Les chenaux et les barres montrent une partie basale très homogène d'un point de vue chimique : les compositions chimiques sont similaires pour tous les constituants sur une coupe verticale de plusieurs mètres. Cette situation est très différente de celle qui prévalait dans le Yorkshire : dans ces faciès, le matériel détritique a été homogénéisé durant le transport gravitaire et s'est déposé sans tri sur une épaisseur pouvant atteindre plusieurs mètres. En effet, on peut raisonnablement penser que le dépôt brutal d'une suspension concentrée ne provoque pas (ou bien peu) de fractionnement entre les différents minéraux et donc que les teneurs élémentaires varient très peu d'un échantillon à l'autre. Cet argument est conforté par la distribution des éléments dans la séquence de dépôt turbiditique de haute densité sur la coupe de Braux, BR-A (figure IV.1) : la partie basale a une composition chimique peu variable, à la différence des intervalles à laminations parallèles où il apparaît des variations très rapides des teneurs en Zr, TiO₂ et en d'autres éléments traces qui suggèrent fortement que cette partie du dépôt a été remaniée. Cette variabilité est d'ailleurs généralisable à l'ensemble des niveaux qui présentent des laminations, comme la partie supérieure des chenaux ou des barres.

b. Faciès de l'hétérolithique

En revanche, les grès de l'hétérolithique présentent des variations de composition importantes, notamment pour les éléments caractéristiques du cortège des minéraux lourds (figure IV.6). Ces variations sont analogues à celles relatives aux grès de remplissage de chenal fluviatile ou deltaïque du Ravenscar Group. De la même façon, ces variations sont imputables à une ségrégation par *entrainment sorting* qui sépare, par traction sur le fond, les particules grossières des minéraux lourds, plus petits. Ce type de tri implique un transport sélectif sur le fond et est caractéristique des grès propres, i.e. dépourvus de matrice argileuse. Il faut donc concevoir les grès de l'hétérolithique comme des dépôts remaniés qui se produisent dans des zones de débordement, en bordure des chenaux où circule la masse principale des décharges turbiditiques, sous l'effet des courants induits en périphérie de ces décharges. Les fines de hétérolithique peuvent correspondre, quant à elles, au dépôt tardif de la partie haute des nuages turbiditiques, l'essentiel du matériel étant probablement évacué vers l'aval.

Cette discussion montre ainsi que les intervalles suspensifs des séquences de dépôt se distinguent aisément des intervalles tractifs par le fait qu'ils présentent une très grande homogénéité de composition à petite échelle, en particulier pour les teneurs en Zr, qui est le constituant le plus sensible au remaniement par traction.

c. Turbidites

Les variations de composition en éléments majeurs (figures IV.4 et IV.7) des turbidites (tant la turbidite de haute densité de Braux, BR-A, que les turbidites distales, de basse densité) représentent une évolution progressive depuis la composition des grès vers celle des *shales*. Ce style de variation est la traduction géochimique du granoclassement bien visible sur ces faciès particuliers, avec une base relativement grossière et une diminution de la taille des grains vers le sommet, constitué alors d'argiles. Toutefois, la turbidite de haute densité de Braux, BR-A, a une variabilité chimique que l'on ne peut pas réduire strictement à un granoclassement (figures IV.1, IV.2 et IV.3). La base de la turbidite est homogène, ce qui est conforme avec un dépôt suspensif. Puis, dans la partie supérieure, le profil de teneur en Zr montre un enrichissement très net dans l'intervalle gréseux à laminations parallèles, lié à l'abondance de minéraux lourds. Cette variation est imputable non seulement au tri par traction sur le fond, ainsi que nous l'avons vu précédemment, mais également à une diminution de la granulométrie (voir le paragraphe suivant). Enfin, au sommet, la composition chimique est typique des *shales*, du fait de l'abondance de la matrice argileuse.

4. Informations granulométriques et minéralogiques

Les teneurs en Zr fournissent une information sur la granulométrie des grès. Ceci est particulièrement vrai pour les intervalles suspensifs des dépôts. En effet, les faciès de type remplissage de chenal et barres gréseuses sont relativement pauvres en Zr et donc en minéraux lourds (figure IV.6). Il s'agit, en partie, d'un effet de granulométrie. Ces minéraux accessoires sont plus abondants dans les grès moyens et fins que dans les grès grossiers, comme le montre la figure IV.9. Enfin, du fait de leur densité, ils sont relativement rares dans les niveaux argileux. La distribution observée ici, en fonction de la granulométrie, est comparable à celle relative aux grès du Ravenscar Group.

La distribution des compositions en éléments majeurs des différents faciès échantillonnés est également liée à la granulométrie. Ainsi, sur le diagramme Al/Na/K, elle est caractérisée par une ligne brisée que l'on retrouve pour tous les sites (figure IV.10). Cette répartition correspond grossièrement à trois pôles de composition correspondant à des granulométries différentes, grossière, moyenne et fine (*shales*). Malgré l'existence de ces trois pôles, la répartition entre deux segments montre qu'il n'existe pas ou peu de compositions intermédiaires entre les pôles extrêmes, à savoir grès grossier et *shales*, conformément aux observations pétrographiques. Finalement, les ségrégations observées au sein de la fraction alumineuse des Grès d'Annot sont donc le résultat des processus de transport et de dépôt, ce qui contraste avec la distribution de cette même fraction observée pour les grès du Ravenscar Group, liée aux transformations diagénétiques.

Les variations de composition en éléments majeurs nous permettent également de discuter des variations granulométriques et minéralogiques au sein de la fraction détritique alumineuse et non argileuse. En effet, les grès grossiers et massifs (remplissage de chenal et barres gréseuses) sont systématiquement plus riches en K (et Rb) que les grès associés et plus fins provenant de l'hétérolithique pour un site donné (figures IV.7 et IV.10). Ces différences s'interprètent par une concentration préférentielle du feldspath potassique, ou des fragments lithiques riches en ce minéral, préférentiellement dans les faciès les plus grossiers, c'est-à-dire essentiellement les grès de remplissage de chenal et les barres gréseuses. En effet, les observations pétrographiques faites sur ces grès dans notre étude et dans les travaux de Jean et al. (1985) font état de feldspaths potassiques et de fragments lithiques particulièrement gros, de taille supérieure à celle des grains de quartz. Ceci est lié au caractère immature de la source des grès et aux caractéristiques du transport. Lorsque ce dernier est bref, la désagrégation des lithoclastes et des feldspaths en particules plus petites sera très limitée (Ethridge, 1977 ; Kairo et al., 1993), comme c'est vraisemblablement le cas ici (Jean et al., 1985). Ces conclusions sont à relier aux résultats issus de l'étude géochimique des grès du Ravenscar Group. En effet, nous avons mis en évidence un tri entre le quartz et les autres particules clastiques des grès, feldspaths et lithoclastes, qui s'apparente à un tri granulométrique. Dans ces grès très matures, le quartz est la particule détritique la plus grosse. Inversement, pour les grès d'Annot, particulièrement immatures, les particules les plus grosses sont les feldspaths potassiques et certains fragments lithiques. Cette comparaison nous permet de conclure à un tri granulométrique du même type au sein de la fraction clastique, dans les deux contextes. Néanmoins, le degré de maturité des grès impose le contenu des différentes classes granulométriques (quartz ou feldspath potassique) et donc les éléments chimiques pour lesquels il en découlera des variations de composition.

Cependant, les variations de composition en éléments majeurs caractéristiques de la fraction alumineuse clastique ne sont pas imputables uniquement à la distribution du feldspath potassique. Par exemple, les grès de l'hétérolithique du Col de la Moutière sont plus alumineux que leurs homologues massifs et grossiers. Les représentations ternaires Al/Na/K (figure IV.10) montrent que cette différence n'est pas liée à la proportion variable de feldspath potassique. En effet, si tel était le cas, on observerait une dispersion dirigée vers le pôle feldspath K. En fait, on observe une distribution grossièrement parallèle au joint Al-K, i.e. à Na constant, ce qui suggère un tri entre deux populations distinctes de clastes dont l'une est plutôt riche en K et peu alumineuse et l'autre pauvre en potassium et enrichie en Al. La première population pourrait correspondre aux fragments de granites différenciés, difficilement altérables et formant des particules de grande taille. La seconde population pourrait provenir de roches moins évoluées, telles que les diorites ou des faciès volcaniques, par exemple, contenant un plagioclase plus calcique, donc plus altérables (Grant, 1963 ; Nesbitt et al., 1980 ; Van de Kamp & Leake, 1994) qui formeraient, après altération, des particules de plus petite taille et plus alumineuses.

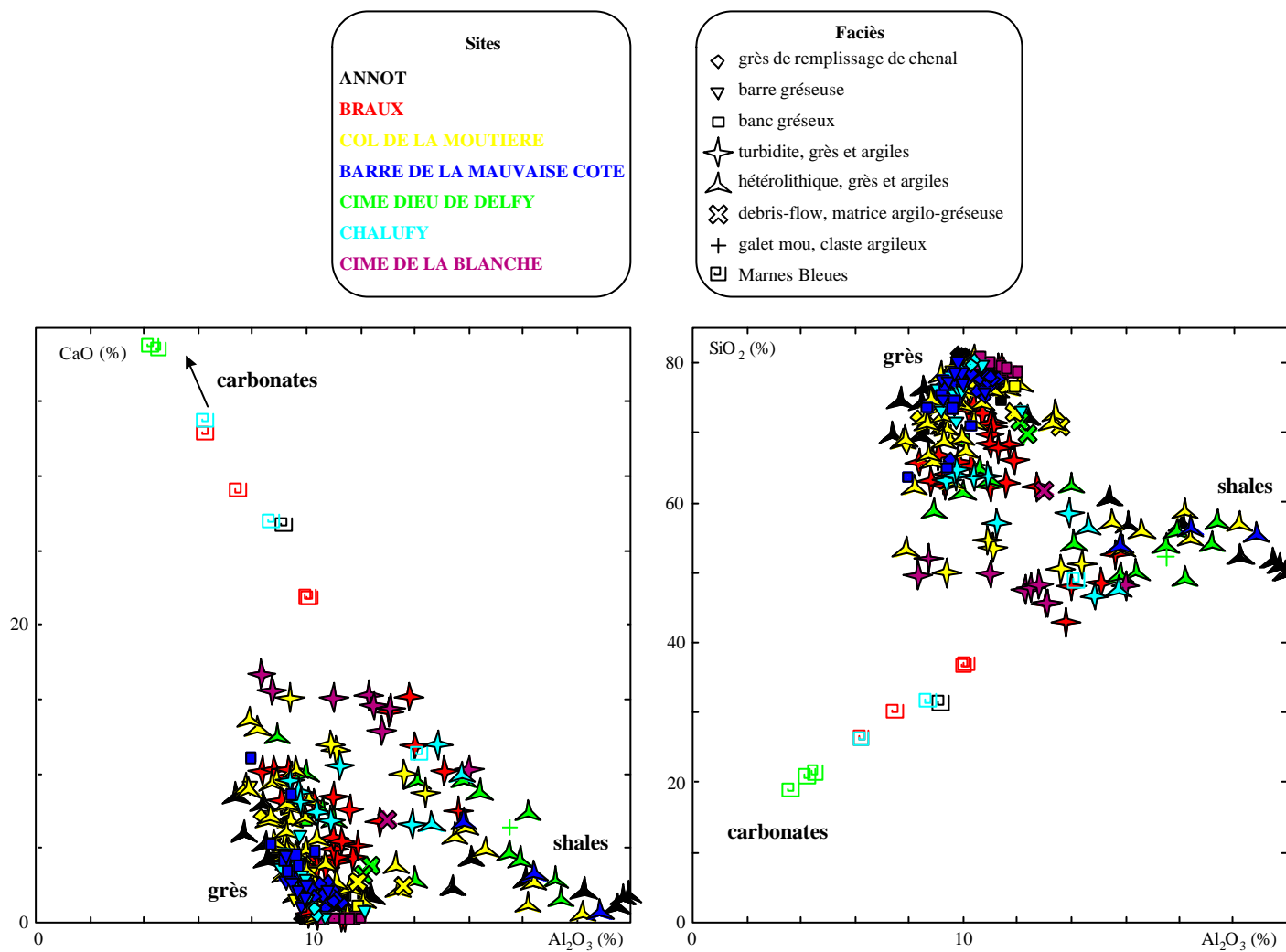


Figure IV.5 : Diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 relatifs à l'ensemble des échantillons. Nous retrouvons les trois composantes identifiées lors de l'étude des sections. Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les sites de prélèvement.

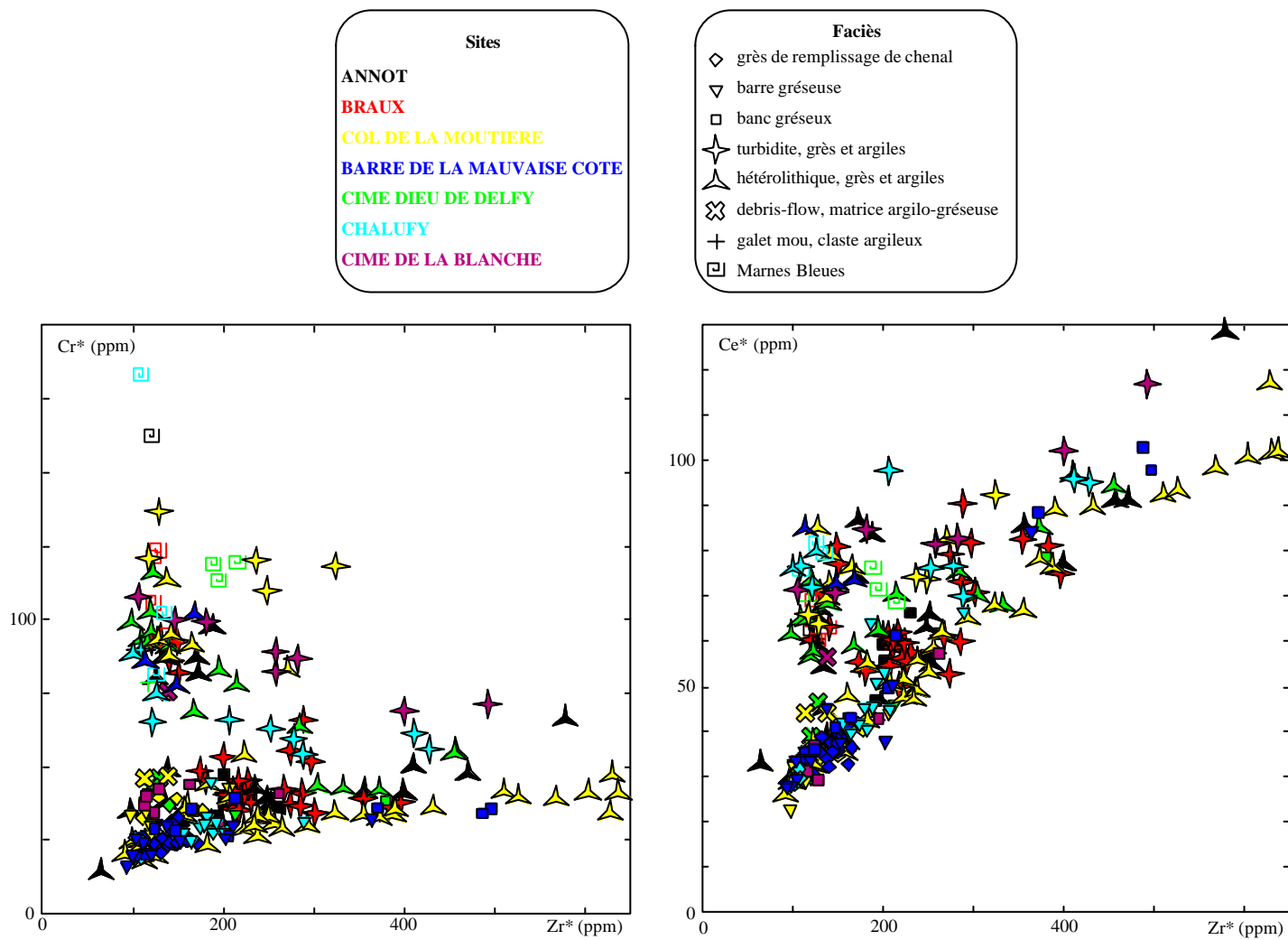


Figure IV.6 : Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* relatifs à l'ensemble des échantillons. Les remarques de la figure IV.3 restent valables.

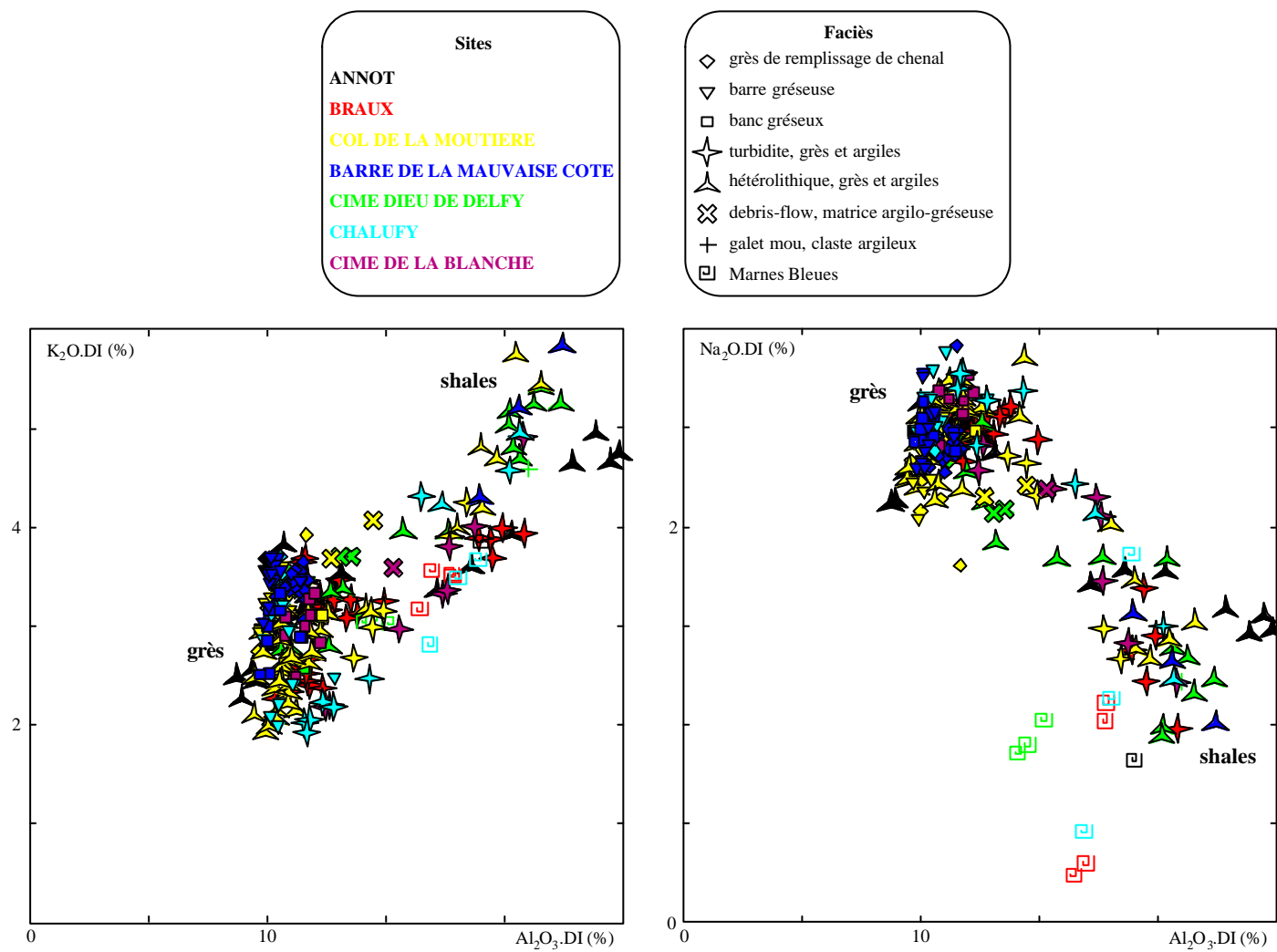


Figure IV.7 : Diagrammes Al_2O_3/K_2O et Al_2O_3/Na_2O , relatifs à l'ensemble des échantillons. Les teneurs sont normalisées à l'aide d'un indice de dilution, DI, défini dans le texte. On peut noter que les compositions des grès sont toujours peu variables.

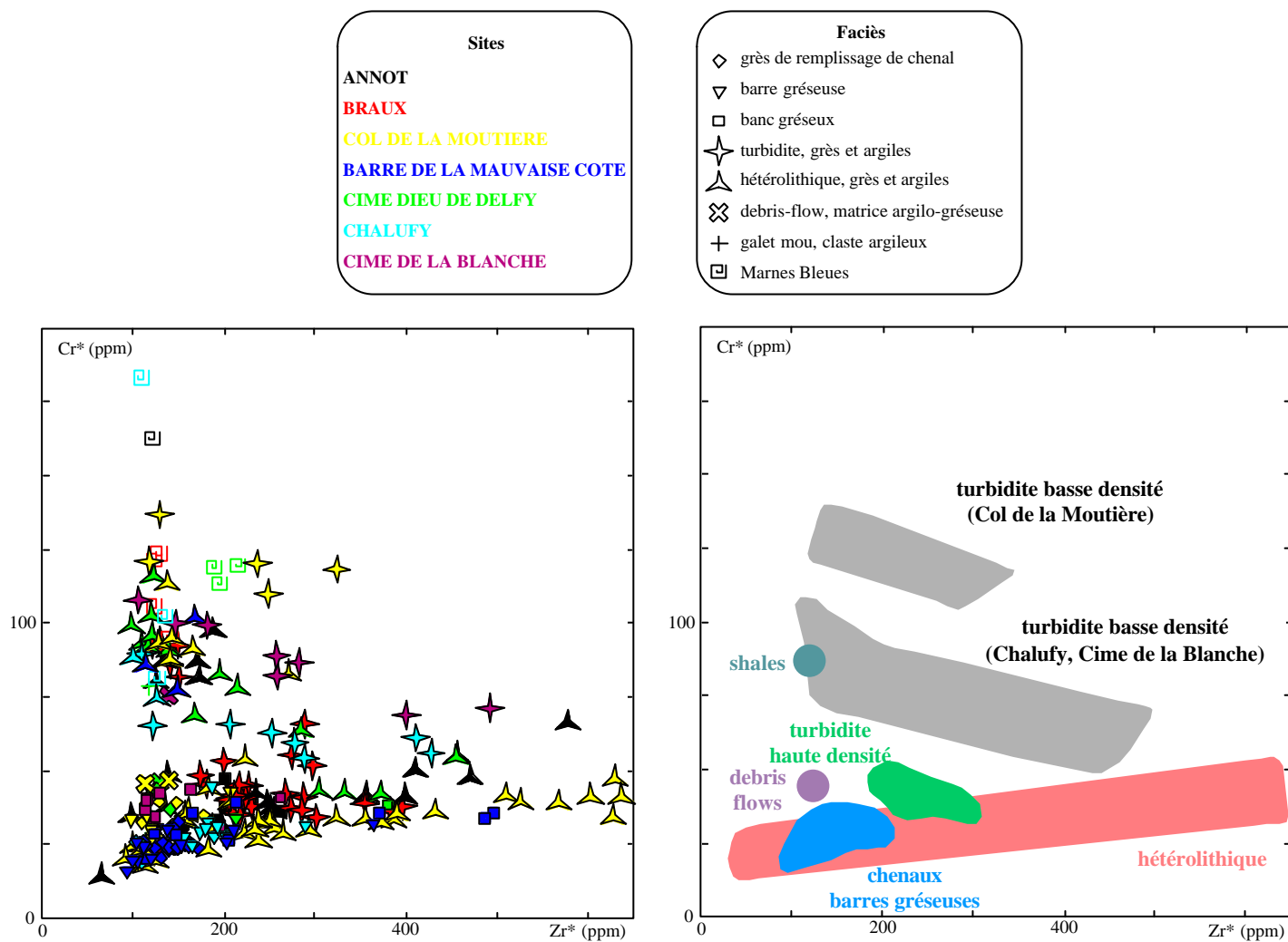


Figure IV.8 : Diagrammes Zr*/Cr* relatifs à l'ensemble des échantillons. La lecture de cette représentation met en évidence les caractéristiques des différents faciès en terme de gamme de composition et de type de variabilité (diagramme de droite). Ces propriétés peuvent alors être utilisées pour discriminer les grès sur le plan sédimentologique.

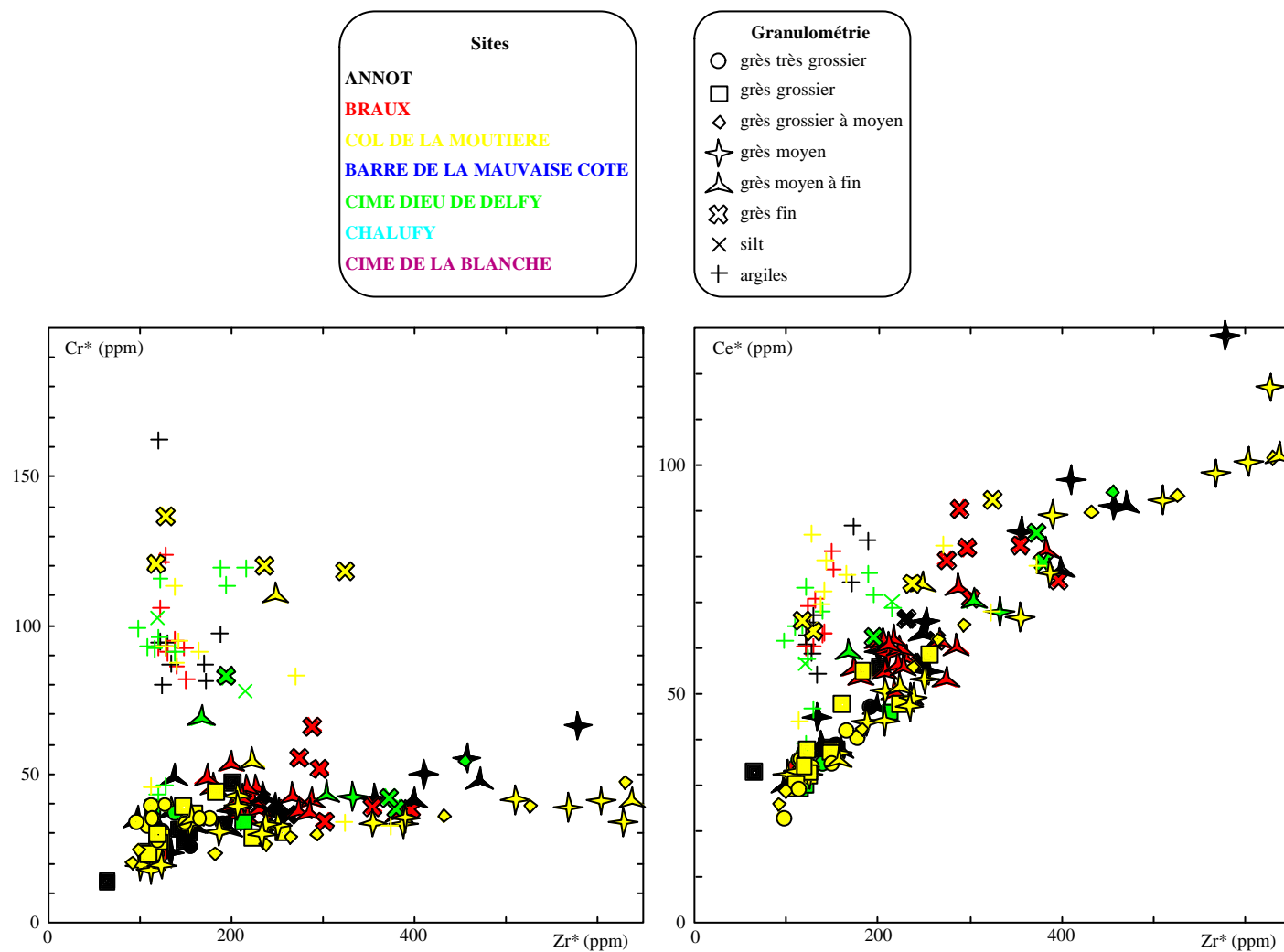


Figure IV.9: Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* . Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 . Les échantillons sont représentés en fonction de leur site de prélèvement, identifié par une couleur et de la granulométrie, identifiée par un symbole. Il apparaît ainsi que les niveaux grossiers sont appauvris en minéraux lourds à la différence des niveaux gréseux moyens et fins. Par ailleurs, la composition des shales est relativement peu variable et différente de celle des grès.

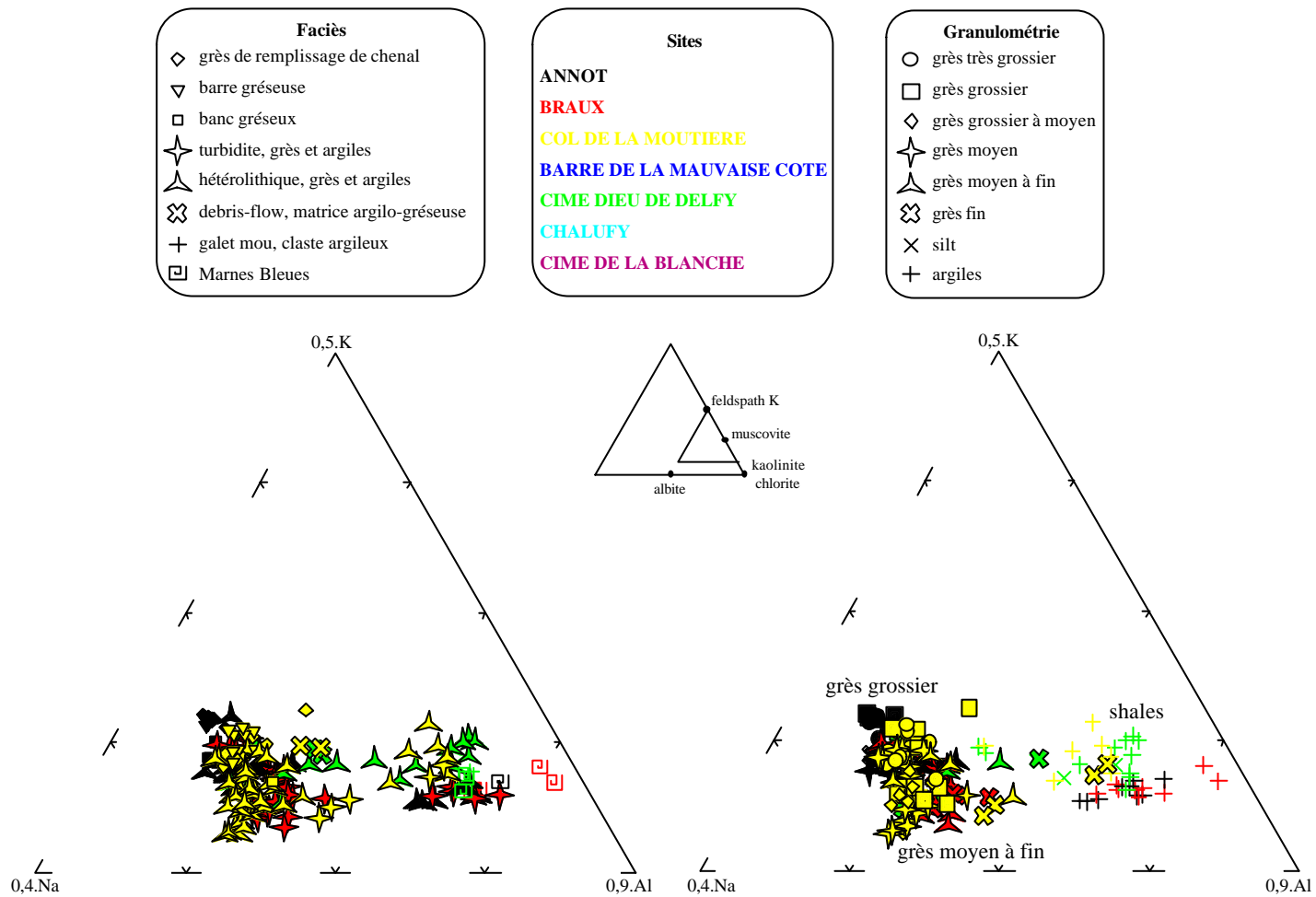


Figure IV.10 : Diagrammes ternaires Al/Na/K (en proportions molaires). La discrimination des échantillons est proposée par faciès (symbole) et par site de prélèvement (couleur) sur le diagramme de gauche et par taille de grain (symbole) et site de prélèvement (couleur) sur le diagramme de droite. Il apparaît alors que la distribution en ligne brisée résulte essentiellement des variations de granulométrie au sein des grès.

Conclusion

L'analyse de la composition chimique des dépôts turbiditiques de la formation des Grès d'Annot constitue un complément intéressant à l'étude menée sur les grès du Ravenscar Group. Ce travail confirme certains résultats de portée générale. La diversité des compositions chimiques peut être assimilée à un mélange entre trois ou quatre composantes géochimiques qu'il est possible de préciser minéralogiquement. Cette répartition des éléments entre divers pôles chimiques est le résultat de processus primaires (tris sédimentaires à diverses échelles) et secondaires (cimentation calcitique inégalement répartie).

Ainsi, sur le plan sédimentologique, l'utilisation de la géochimie permet de discriminer les différents faciès sédimentaires. Chacun d'eux est caractérisé par un type de variabilité chimique particulier, lié au processus de sédimentation. Nous retrouvons notamment la ségrégation entre le cortège de minéraux lourds et le reste de la roche qui entraîne des variabilités importantes pour les éléments portés par ces différentes classes de particules détritiques (Zr, Ti, Y, Ce, Th, etc... pour les minéraux lourds et Al, Na, K, Mg pour la fraction clastique alumineuse), en particulier dans les faciès gréseux de l'hétérolithique. La géochimie permet également d'identifier un tri granulométrique au sein de la fraction clastique. Ce résultat est similaire à ce que l'on a pu observer sur les grès du Ravenscar Group, à une échelle différente cependant. Une ségrégation s'opère entre les particules les plus grosses, dont la nature dépend de la maturité du grès, et les autres grains au sein du sédiment.

Sur le plan stratigraphique, pour les corrélations et les études de provenance, le signal géochimique porté par les éléments traces, sous la forme des rapports interéléments Zr^*/Cr^* , Zr^*/Ce^* , etc... ainsi que nous les avons définis, est utilisable et fiable, car objectif et robuste aux processus diagénétiques, du fait du caractère inerte des éléments considérés. Néanmoins, les Grès d'Annot ont la particularité de présenter une grande homogénéité de composition minérale et chimique à l'échelle régionale, probablement liée au type de dépôt, qui ne permet pas d'utiliser pleinement l'outil géochimique.

Cette homogénéité se traduit par les propriétés suivantes :

- la signature chimique des niveaux argileux, abstraction faite de la dilution engendrée par la calcite, est particulièrement stable ;
- les caractéristiques chimiques du cortège des minéraux lourds, à savoir les rapports tels que Ce^*/Zr^* , Th^*/Zr^* et autres, sont identiques sur tout le bassin, ce qui implique un seul type d'alimentation détritique ou une grande homogénéisation des sources avant le dépôt ;
- les compositions chimiques des grès en éléments majeurs sont peu variables, ce qui permet de conclure à une faible variation des proportions des phases minérales principales.

CHAPITRE V

Cadre de la modélisation numérique : outils, contexte et données utilisées

Introduction

Ce chapitre a pour but de préciser la manière dont a été conduite la modélisation numérique de deux processus diagénétiques majeurs qui ont affecté les grès fluviodeltaïques du Yorkshire, à savoir la précipitation de la kaolinite et l'albitisation des feldspaths. Nous présenterons dans un premier temps les outils et le code de calcul, DIAPHORE, utilisé dans le cadre de cette étude. Nous rappellerons ainsi les fondements chimiques (thermodynamiques et cinétiques) et physiques sur lesquels repose le modèle et les particularités du code. Dans un deuxième temps, une revue bibliographique permettra de caractériser les paramètres qui sont supposés jouer un rôle dans les transformations diagénétiques étudiées et de mettre en place, pour la modélisation, un cadre qui soit compatible avec l'exemple des grès du Ravenscar Group. Nous pourrons alors préciser les paramètres qui seront utilisés dans les simulations.

I. Les outils de la modélisation

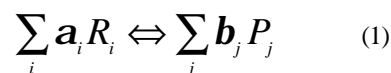
A. Principes fondamentaux et phénomènes considérés

1. Définition du système géochimique

Les systèmes considérés ici se définissent comme un ensemble de phases, ayant chacune des propriétés physiques et chimiques propres. En géochimie, ces phases sont les minéraux constitutifs de la roche ainsi que les fluides tels que l'eau et les gaz. Chaque phase de ce système peut être décrite par un ensemble d'espèces chimiques que l'on appelle constituants. Deux phases différentes peuvent ainsi avoir les mêmes constituants.

2. Principes de thermodynamique et notion d'équilibre

La thermodynamique permet de caractériser l'état énergétique d'un système. Les réactions se produisent afin de parvenir à un minimum, appelé état d'équilibre. A pression et température fixées, la grandeur caractérisant cet état est l'enthalpie libre de Gibbs, G , ou énergie libre selon la terminologie anglaise. Pour toute réaction chimique impliquant les réactants R_i et les produits P_j , de la forme :



on définit l'enthalpie libre de la réaction, ΔG_r , par la relation :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{\prod_j a_{P_j}^{b_j}}{\prod_i a_{R_i}^{a_i}} \right) \quad (2)$$

où ΔG_r^0 représente l'enthalpie libre de Gibbs molaire standard de la réaction, R la constante des gaz parfaits, T la température, et a_i l'activité de l'espèce chimique i. Lorsque le système a atteint l'équilibre, G est minimale et sa variation est nulle. Pour la réaction (1), on a alors la relation :

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln \left(\frac{\prod_j a_{P_j}^{b_j}}{\prod_i a_{R_i}^{a_i}} \right)_{\text{équilibre}} \quad (3).$$

En définissant la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$, par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \left(\frac{\prod_j a_{P_j}^{b_j}}{\prod_i a_{R_i}^{a_i}} \right)_{\text{équilibre}} \quad (4)$$

relation qui est appelée loi d'action de masse, et en combinant (3) et (4), on aboutit à :

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln(K_{\text{éq}}) \quad (5).$$

On peut donc déterminer la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ à toute température à partir de la relation (5).

Lorsque l'équilibre n'est pas réalisé, la composition d'une roche évolue sous l'action de l'eau et des gaz qui se trouvent à son contact. Les réactions qui se produisent alors entraînent des variations de composition de la roche, du fluide et des gaz. Ces réactions sont de deux types :

- réactions en phase homogène, principalement les réactions réversibles et rapides qui se produisent dans l'eau ;
- réactions en phases hétérogènes, essentiellement les réactions à l'interface eau/roche (dissolution et précipitation des minéraux).

a. Equilibres en phase aqueuse, spéciation

Les éléments dissous dans l'eau se répartissent entre différentes espèces, ions simples, ions complexes ou molécules neutres. Cette répartition, appelée spéciation, est régie par la loi d'action de masse. En reprenant l'équilibre (1) et en supposant que les R_i et les P_j sont des espèces en solution, la loi d'action de masse (4) est valable avec des activités qui s'écrivent sous la forme :

$$a_i = g_i \cdot [i] \quad (6)$$

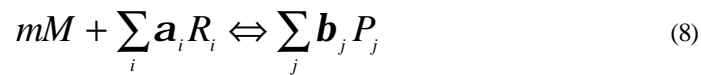
où $[i]$ représente la concentration (molalité) de l'espèce i en solution et γ_i son coefficient d'activité. Le coefficient d'activité représente l'écart à l'idéalité de la solution. Il dépend de la force ionique I de la solution définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot [R_i] \quad (7)$$

où z_i représente la charge ionique de l'espèce aqueuse R_i . La loi utilisée pour le calcul du coefficient d'activité est celle de Debye-Hückel étendue (Helgeson, 1969), valable pour des solutions relativement diluées dont la force ionique est inférieure à l'unité.

b. Equilibres hétérogènes eau/minéraux et saturation

La dissolution (ou la précipitation) des minéraux peut être représentée simplement par une réaction du type :



où M est un minéral et R_i (réactants) et P_j (produits) sont des espèces aqueuses (α_i et β_j sont des nombres positifs).

La constante d'équilibre K_{eq} de cette réaction est définie par la relation (9), conformément à la loi d'action de masse (4) :

$$K_{eq} = \left(\frac{\prod_j a_{P_j}^{b_j}}{\prod_i a_{R_i}^{a_i}} \right)_{\text{équilibre}} \quad (9)$$

étant donné que l'activité d'un solide pur est, par définition, égale à l'unité. D'après l'égalité (5), la constante d'équilibre varie en fonction de la température. Pour les aluminosilicates et le quartz, celle-ci augmente généralement avec T , i.e. la mise en solution est favorisée à haute température. A l'inverse, pour un minéral tel que la calcite, la stabilité du solide est renforcée à température croissante.

Connaissant les concentrations des espèces R_i et P_j d'une solution donnée, on peut définir le produit d'activité ionique, Q , par la relation (10) :

$$Q = \left(\frac{\prod_j a_{P_j}^{b_j}}{\prod_i a_{R_i}^{a_i}} \right) \quad (10).$$

L'indice de saturation défini comme le rapport entre le produit d'activité et la constante d'équilibre (Q/K) représente l'écart à l'équilibre d'une telle solution avec le minéral M .

Si $\frac{Q}{K_{eq}} > 1$ (ou $\log\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) > 0$), la solution est dite sursaturée vis-à-vis du minéral M et peut précipiter celui-ci.

Si $\frac{Q}{K_{\text{éq}}} = 1$, la solution est équilibrée avec le minéral M.

Si $\frac{Q}{K_{\text{éq}}} < 1$, la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral M, celui-ci peut se dissoudre.

3. Formalisme cinétique

L'approche purement thermodynamique permet de caractériser l'état d'équilibre ou de déséquilibre d'un système et de déterminer les réactions susceptibles d'intervenir pour atteindre l'équilibre. Seul le saut de l'état initial (quelconque) à l'état final (à l'équilibre) est accessible par la thermodynamique. Le chemin parcouru lors de ce passage n'est pas envisagé. En revanche, la cinétique peut fournir des éléments quant au mécanisme même des réactions et à la durée de celles-ci. Dans les systèmes géochimiques associant l'eau et la roche, les réactions homogènes en phase aqueuse sont très rapides à l'échelle des temps géologiques (exception faite cependant des réactions d'oxydoréduction). A l'opposé, pour les interactions eau/roche, les durées des transformations sont lentes. C'est donc pour ce type de réaction que les principes de cinétique sont introduits dans le modèle.

Les réactions qui se produisent à l'interface solide/liquide se déroulent en plusieurs étapes, dont deux peuvent être lentes (elles sont alors qualifiées d'étapes limitantes). Celles-ci contrôlent alors la cinétique globale de la réaction. Il s'agit d'une part de la diffusion moléculaire des réactants en phase liquide vers la surface du minéral ou des produits depuis le minéral vers la solution et d'autre part des réactions à la surface du minéral. Selon que la réaction globale est contrôlée par les mécanismes de diffusion ou par les réactions de surface, l'expression de la vitesse de réaction n'est pas la même. Pour les conditions de température utilisées ici ($< 200^\circ\text{C}$) et les minéraux considérés (essentiellement les aluminosilicates), les phénomènes de surface contrôlent la réaction globale (Madé, 1991 ; Madé et al., 1994). Les lois cinétiques des réactions élémentaires de dissolution ou de précipitation des minéraux découlent de la théorie de l'état transitoire (*TST, transition state theory*, Lasaga, 1981 ; Aagaard & Helgeson, 1982) et de la thermodynamique des processus irréversibles (Prigogine, 1968). Toutefois, l'application de ces principes ne peut se faire que suivant des hypothèses limitantes qui ne sont pas toujours valides. C'est pourquoi les lois cinétiques introduites dans le modèle sont dérivées d'expressions empiriques et applicables aux résultats expérimentaux (Helgeson et al., 1984 ; Lasaga, 1984 ; Madé, 1991).

Dans le cas présent, la loi cinétique de dissolution d'un minéral, contrôlée par les réactions de surface, est (Bildstein, 1998 ; Cassou, 2000) :

$$v_{dm} = \frac{dN_m}{dt} = -k_{dm} \cdot S_m^r \cdot f(a_{H^+}, a_{OH^-}) \cdot \left(1 - \frac{Q}{K_{\text{éq}}}\right) \quad (11)$$

où v_{dm} est la vitesse de dissolution du minéral m (exprimée en nombre de moles par unité de temps, $[m][T^{-1}]$), N_m le nombre de moles du minéral, k_{dm} la constante cinétique intrinsèque ($[m][L^{-2}][T^{-1}]$), S_m^r la surface réactive du minéral ($[L^2]$), f , une fonction de l'activité de l'espèce H^+ ou OH^- , suivant que l'on se trouve respectivement en milieu acide ou basique (dans le domaine neutre, cette fonction vaut 1). La constante intrinsèque k_{dm} est une fonction, généralement croissante, de la température, suivant la loi d'Arrhénius :

$$k_{dm} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

où E_a représente l'énergie d'activation. Cette constante, ainsi que la fonction f , dépend du pH, pour un minéral donné. Trois domaines, acide, neutre, basique, sont généralement définis pour choisir k_0 et $f(a_{H^+}, a_{OH^-})$. Toutefois, il est difficile de prendre en compte ces différences car les domaines de pH évoluent avec la température et les valeurs de k_0 ainsi que les expressions de la fonction f diffèrent suivant les auteurs (voir par exemple pour la cinétique de dissolution de l'albite, Helgeson et al., 1984 ; Chou & Wollast, 1985 ; Knauss & Wolery, 1986 ; Hellmann, 1994).

Récemment, d'autres formalismes, inspirés de travaux expérimentaux, ont été proposés. Ils font intervenir l'activité de l'aluminium dans les lois cinétiques de dissolution des aluminosilicates (Oelkers et al., 1994 ; Gautier et al., 1994 ; Devidal et al., 1997). Bien que, par ce biais, la spéciation de l'aluminium puisse jouer un rôle important dans les interactions eau/roche et leur modélisation (Gérard et al., 1998), ces lois n'ont pas été introduites dans le modèle utilisé.

La loi cinétique de précipitation d'un minéral, dans le cas où les réactions de surface sont limitantes est du type (Madé, 1991 ; Bildstein, 1998 ; Cassou, 2000) :

$$v_{pm} = \frac{dN_m}{dt} = k_{pm} \cdot S_m^r \cdot \left(1 - \left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)^a\right)^b \quad (13)$$

où v_{pm} est la vitesse de précipitation du minéral m (exprimée en nombre de moles par unité de temps, $[m][T^{-1}]$), N_m le nombre de moles du minéral, k_{pm} la constante cinétique intrinsèque ($[m][L^{-2}][T^{-1}]$), S_m^r la surface réactive du minéral ($[L^2]$). La constante k_{pm} dépend de la température suivant une relation semblable à (12). Les exposants α et β sont des coefficients empiriques souvent fixés à 1, du fait de la rareté de données publiées.

La précipitation d'un minéral ne se produit pas nécessairement dès que la solution est sursaturée. En effet, une étape de germination précède la phase de précipitation proprement dite. La croissance réelle des minéraux n'est effective que si le nombre de germes est suffisamment important. Cette limite a été introduite sous la forme d'une sursaturation critique, S^* (Madé, 1991 ; Madé et al., 1994). Tant que cette sursaturation n'est pas atteinte, le minéral est strictement inactif.

4. Phénomènes physiques : écoulement en milieu poreux et transport des solutés

La description proposée ci-dessus s'intègre dans le modèle de représentation macroscopique du milieu poreux et perméable. Les lois énoncées sont valables pour un volume dit « élémentaire représentatif » (VER) qui doit être à la fois suffisamment grand pour pouvoir y définir des propriétés moyennes globales et suffisamment petit pour que les variations des propriétés d'un domaine à l'autre puissent être approchées par des fonctions continues.

a. Ecoulement

L'écoulement d'un fluide au sein d'un milieu poreux, pour un VER, est régi par deux équations (De Marsily, 1981) :

$$\bullet \text{ la loi de Darcy: } \vec{U} = -\frac{\overline{k}}{m} \cdot [\vec{\nabla} \cdot p + \mathbf{rg} \cdot \vec{\nabla} \cdot z] \quad (14)$$

où \vec{U} est la vitesse de Darcy ou de filtration, exprimée en fonction de μ la viscosité du fluide ($[M][L^{-1}][T^{-1}]$), ρ sa masse volumique ($[M][L^{-3}]$), \overline{k} le tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux ($[L^2]$), g l'accélération de la pesanteur ($[L][T^{-2}]$), p la pression ($[M][L^{-1}][T^2]$) et z l'altitude ($[L]$). Pour les fluides incompressibles tels que l'eau cette loi prend une forme plus simple :

$$\vec{U} = -\overline{K} \cdot \vec{\nabla} \cdot h \quad (15)$$

où \overline{K} est le tenseur de perméabilité des hydrogéologues ($[L][T^{-1}]$) et h le potentiel (ou charge) hydraulique défini ainsi :

$$h = \frac{p}{\mathbf{rg}} + z \quad (16)$$

- la conservation de la masse du fluide :

$$\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}\vec{U}) + \frac{\mathcal{I}(\mathbf{fr})}{\mathcal{I}t} + q = 0 \quad (17)$$

où Φ est la porosité et q un terme source, à savoir un débit volumique pouvant représenter une injection ou une extraction d'eau par un puits ou une réaction chimique.

b. Transport d'éléments en solution

Les éléments en solution se déplacent lors de l'écoulement suivant un parcours relativement complexe, d'une part du fait de la diffusion des éléments dissous et d'autre part du fait de la structure particulière, généralement non régulière, du milieu poreux. Le flux total d'un élément donné résulte de la somme de trois flux :

- le flux diffusif, régi par la loi de Fick :

$$\mathbf{J}_{diff} = -\mathbf{fr} \cdot \overline{\overline{D_{diff}}} \cdot \vec{\nabla} \cdot C \quad (18)$$

où C est la concentration de l'élément et $\overline{\overline{D_{diff}}}$ le tenseur de diffusivité moléculaire ($[L^2][T^{-1}]$).

- le flux dispersif suivant l'expression :

$$\mathbf{J}_{disp} = -\mathbf{r} \cdot \|\vec{U}\| \cdot \overline{\overline{D_{disp}}} \cdot \vec{\nabla} \cdot C \quad (19)$$

où $\overline{\overline{D_{disp}}}$ est le tenseur de dispersivité ($[L^2][T^{-1}]$), rendant compte de l'étalement de l'élément dans le milieu poreux. Ce tenseur est diagonal et ses coefficients dépendent du degré d'hétérogénéité du milieu poreux et de l'échelle à laquelle le transport est étudié (Giles, 1997).

- le flux de convection pure, $\mathbf{J}_{conv} = \mathbf{r} \cdot \vec{U} \cdot C \quad (20).$

La loi de conservation de la masse d'un élément, appelée également équation de dispersivité, s'écrit alors :

$$\frac{\mathcal{I}(\mathbf{fr} \cdot C)}{\mathcal{I}t} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{conv} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{diff} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_{disp} + q = 0 \quad (21)$$

où q est un terme source, représentant soit l'injection ou l'extraction de l'élément dissous *via* un puits, soit sa consommation ou sa production lors des interactions eau/roche.

B. Le modèle DIAPHORE

1. Historique et spécificité du code DIAPHORE

Depuis trois décennies, à la suite des travaux sur les échanges et les transferts de masse dans les systèmes eau/roche, de nombreux modèles numériques (ou codes de calcul) d'interaction eau/roche, toujours plus sophistiqués, ont été développés. Ces modèles peuvent être classés dans plusieurs catégories.

Un certain nombre d'entre eux, notamment les plus anciens, sont des modèles utilisant le concept de *reaction-path* ou s'appliquent à des systèmes fermés (PATH CALC : Helgeson et al., 1970 ; PHREEQE : Parkhurst et al., 1980 ; DISSOL & THERMAL : Fritz, 1981 ; EQ3/6 : Wolery et al., 1990 ; KINDISP : Madé et al., 1994 ; REACT : Bethke, 1996). Dans ce type de modèle, le système eau/roche est adimensionnel, représenté par une boîte. L'évolution du fluide (en place ou percolant) et/ou de la roche est suivie au cours de l'avancement des réactions chimiques. Ces calculs, dans un premier temps purement thermodynamiques, ont intégré par la suite les phénomènes cinétiques.

Le second type de modèles, développés récemment, introduit le couplage des processus de réactions chimiques et de transport des éléments en solution, avec la prise en compte d'une ou plusieurs dimensions spatiales (STELE : Coudrain-Ribstein, 1988 ; Lichtner, 1992, 1996 ; Steefel & Lasaga, 1992, 1994 ; DIAPHORE : Le Gallo et al., 1998). L'introduction d'une géométrie dans ces modèles permet de créer des hétérogénéités de composition minérale et de paragenèse au sein de la roche (par exemple Brosse et al., 2000). Ces modèles prennent généralement en compte le formalisme cinétique.

Cependant, certains travaux relatifs au couplage réaction-transport ne font pas appel à cette formulation et reposent sur la notion d'équilibre local (Klein et al., 1967 ; Walsh et al., 1984 ; Bryant et al., 1986 ; Guy, 1993 ; Sedqui, 1998). Les modèles qui en découlent sont dits chromatographiques.

DIAPHORE est un code numérique de la seconde catégorie, développé à l'IFP (Institut Français du Pétrole) ; il prend en considération les principes thermodynamiques, le formalisme cinétique des réactions chimiques, l'écoulement, le transport des éléments dissous ainsi que les variations de texture de la roche. Tout ceci est appliqué à un maillage en volumes finis d'un modèle géométrique en 1D, 2D ou 3D (Le Gallo et al., 1998). Le modèle résulte du couplage d'un code de transport, SARIP (Le Thiez & Lemonnier, 1990) et d'un code de réaction chimique, ARCHI, mis en place par Cassou (2000). ARCHI reprend et complète le modèle de calcul de réactions thermocinétiques NEWKIN, développé par Bildstein (1998) et utilisant le formalisme ainsi que les bases de données de KINDISP (Madé, 1991 ; Madé et al., 1994). Les applications habituelles de DIAPHORE concernent la simulation des effets des transformations diagénétiques sur les propriétés d'un réservoir (composition minérale, porosité, perméabilité), sur quelques millions d'années (Brosse et al., 2000). Cependant, d'autres systèmes, comme les dispositifs expérimentaux, peuvent être étudiés avec ce code. Une des

particularités de la version développée par Cassou (2000) est l'introduction d'un gradient de température entre l'amont et l'aval d'un réservoir, ce qui permet d'étudier des situations géologiques particulières et de tester l'influence de la température sur les transformations diagénétiques. Toutefois, la convection thermique et les variations de porosité/perméabilité engendrées par la compaction mécanique ne sont pas prises en compte. De ce fait, les simulations réalisées avec le code DIAPHORE sont plutôt adaptées à l'étude d'un épisode diagénétique relativement court, de quelques millions d'années.

2. Modélisation de la texture et des propriétés pétrophysiques de la roche

Le code DIAPHORE comprend un module de texture qui permet, d'une part, de calculer la perméabilité en fonction de la porosité, après chaque calcul de réaction eau/roche, et d'autre part, de déterminer la surface de contact eau/minéraux, essentielle pour l'utilisation des lois cinétiques (11) et (13).

a. Surface réactive des minéraux

La modélisation de la surface réactive des minéraux repose sur une représentation de la roche comme un empilement de grains aux formes idéales et variables, telles que sphères ou plaquettes (Michau, 1997). La surface totale du minéral est donc aisément calculée à partir de sa configuration géométrique. Dans le code DIAPHORE, le modèle de grain adopté est celui dit des « sphères flottantes » (Bildstein, 1998). Suivant ce modèle, les minéraux sont assimilés à des sphères, non jointives, i.e. totalement en contact avec le fluide, ce qui conduit à une surestimation de la surface réactive du minéral. De ce fait, un coefficient modérateur, le facteur de réactivité, peut être introduit par l'utilisateur pour traduire le fait qu'en réalité seule une fraction de la surface de contact eau/minéral est réactive. Connaissant la fraction volumique du minéral dans la roche totale et le diamètre moyen de celui-ci, on peut déterminer la surface de contact eau/minéral suivant le modèle de sphères flottantes.

Lors des réactions de précipitation ou de dissolution, l'évolution de la texture diffère suivant le type de minéraux. Ainsi, pour des minéraux tels que le quartz ou les feldspaths, qui constituent le squelette détritique (*framework grains*) d'un grès, les interactions avec le fluide entraînent une variation de la taille des grains (surcroissances de quartz par exemple). A l'inverse, pour des minéraux tels que les argiles secondaires (kaolinite, illite) qui se développent sur les surfaces des grains (*pore-lining*) ou qui remplissent les pores (*pore-filling*), les dimensions des minéraux restent relativement constantes et homogènes ; c'est la quantité de minéraux qui varie. Cette différence d'évolution texturale peut être spécifiée dans le modèle DIAPHORE. En effet, à la suite des réactions de dissolution et précipitation, la variation de quantité d'un minéral est prise en compte en modifiant soit le rayon des sphères, soit le nombre de sphères, selon le choix de l'utilisateur.

b. Evolution de la porosité et de la perméabilité

L'impact des interactions fluide/roche sur les propriétés pétrophysiques d'un réservoir peut être important. Les cimentations de quartz ou de calcite peuvent considérablement réduire la porosité et la perméabilité. La précipitation de minéraux comme l'illite, au détriment d'autres phases, peut engendrer une augmentation de la porosité (Bjorlykke et al., 1992) tout en réduisant la perméabilité (Thomas, 1986 ; Giles et al., 1992 ; Le Gallo et al., 1998). Par conséquent, les lois permettant de relier la perméabilité à la porosité ne sont pas nécessairement simples et peuvent varier suivant le cas étudié. Ainsi, plusieurs modèles de perméabilité (Carman-Kozeny, Brinkman, Fair-Hatch), fondés sur une approche macroscopique et un modèle de géométrie sphérique, sont disponibles dans DIAPHORE. Les différents modèles de porosité-perméabilité sont décrits de manière détaillée par Le Gallo et al. (1998).

3. Déroulement des calculs

Avant le premier pas de temps, un calcul de spéciation initiale, consistant à déterminer les molalités de toutes les espèces aqueuses en solution, est effectué. Ce calcul suppose que le fluide est initialement à l'équilibre thermodynamique. La détermination de la molalité de chaque espèce aqueuse est obtenue par résolution d'un système d'équations reposant sur les lois d'action de masse (4), les lois de conservation des éléments et la concentration totale en éléments fournie par l'utilisateur, et l'électroneutralité (Cassou, 2000).

Par la suite, à chaque pas de temps, les champs de pression et de vitesse sont calculés à partir de la résolution des équations d'écoulement (14) et (17). Au cours d'un pas de temps, les fractions volumiques des minéraux évoluent lentement et n'entraînent que de faibles variations de porosité/perméabilité. Par conséquent, l'influence des réactions sur l'écoulement est faible pour un pas de temps. C'est pourquoi l'actualisation de l'écoulement est découplée du reste et effectuée de manière explicite. A la suite du calcul de l'écoulement, les compositions du fluide et de la roche sont déterminées à partir d'un même système d'équations incluant les lois d'action de masse (4) et (9), les lois cinétiques (11) et (13), et les lois de conservation des éléments (21), sur un volume élémentaire représentatif.

4. Système géochimique et degrés de liberté

Lorsque l'on définit le système chimique, il est important de déterminer si le problème posé admet une solution. Ainsi, pour le type de simulations que nous traitons, nous sommes généralement amenés à déterminer s'il existe une composition du fluide en équilibre avec un assemblage de phases minérales donné. Il faut alors calculer la variance ou le nombre de degrés de liberté, L , du système chimique, i.e. le nombre de paramètres qu'il est nécessaire de fixer pour contraindre totalement le système, à température et pression fixées. Le nombre de degrés de liberté est tel que :

$$L = \sum \text{inconnues} - \sum \text{relations} \quad (22).$$

Le système géochimique que l'on considère comprend un nombre E d'éléments chimiques répartis entre N_f espèces aqueuses, N_m minéraux et l'eau. Dénombrons les inconnues et les relations relatives à notre problème. Le système est totalement déterminé par la connaissance de la molalité de toutes les espèces aqueuses. Celles-ci constituent donc N_f inconnues. Chaque phase impose une contrainte sur le système : aux N_m minéraux correspondent les N_m lois d'action de masse relatives aux équilibres eau/minéraux et impliquant les espèces aqueuses. La relation d'électroneutralité impose également une contrainte. Enfin, les N_f espèces aqueuses ne sont pas indépendantes mais liées par les réactions de spéciation. En appelant N_e le nombre d'espèces aqueuses indépendantes, le nombre de relations issues des réactions de spéciation entre les espèces aqueuses est $N_f - N_e$. Nous avons alors $N_f - N_e + 1 + N_m$ relations. De plus, il est possible que certains éléments n'interviennent pas dans les équilibres hétérogènes (cas du chlore, élément majeur des eaux naturelles salées, par exemple, si le système géochimique ne contient pas de sel comme phase solide) ou sont tels que l'on considère que l'on peut fixer l'activité à une valeur donnée (c'est le cas lorsque l'on impose une pression partielle de CO_2 dans le système). De tels éléments sont dits mobiles. Dans ces conditions, imposer N_v pressions partielles revient à introduire N_v équilibres eau/gaz et donc N_v relations supplémentaires. Pour les éléments dissous mobiles, leur molalité est fixée. Ceci implique l'introduction de nouvelles contraintes, les lois de conservation de ces éléments (en molalité) : la molalité, fixée, d'un tel élément est une combinaison linéaire des molalités des espèces aqueuses contenant cet élément. Ainsi, si le système comprend N_e' éléments mobiles, il faut ajouter N_e' relations.

Ceci conduit au résultat :

$$L = N_f - (N_f - N_e + N_m + 1 + N_v + N_{e'}) = N_e - N_{e'} - N_v + N_m + 1 \quad (23).$$

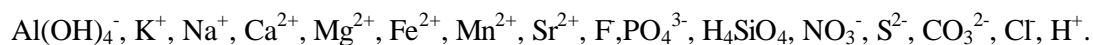
Si $L > 0$, le système est sous-déterminé, il admet une infinité de solutions. Pour obtenir une solution, il est nécessaire de se prononcer sur L inconnues.

Si $L = 0$, le système est totalement contraint, il admet une solution unique.

Si $L < 0$, le système est surdéterminé ; il n'admet pas de solution compatible avec le système chimique choisi : soit une (ou plusieurs) phase(s) doit (doivent) disparaître pour autoriser un équilibre entre la solution et l'assemblage de phases minérales, soit il faut revoir le nombre de contraintes imposées sur le système (notamment sur les éléments mobiles).

Le concept d'espèces de base introduit dans les modèles numériques géochimiques (Fritz, 1981 ; Parkhurst et al., 1980 ; Coudrain-Ribstein, 1988 ; Madé, 1991 ; Bethke, 1996), qui permet de déterminer les activités et molalités des espèces aqueuses en fonction d'un nombre réduit d'espèces strictement indépendantes par l'intermédiaire des lois d'action de masse, peut s'avérer un moyen simple de déterminer N_e . Les espèces aqueuses indépendantes du problème traité sont un sous-groupe de l'ensemble des espèces de base.

Dans DIAPHORE, les espèces de base comprennent notamment :



Ces espèces permettent de traiter un très grand nombre de configurations. Quelques exemples de calcul du nombre de degrés de liberté relatifs à certains systèmes sont présentés ci-dessous.

Exemples de calcul des degrés de liberté : (principalement inspirés des résultats présentés dans le chapitre VI)

1. Système : Quartz-Kaolinite-Albite-Anorthite-Feldspath K-Calcite + eau, $N_m = 6$.

Eléments : Si, Al, Na, Ca, K, C, Fe, Mg, Cl, O, H, soit 11 éléments.

Espèces aqueuses indépendantes : Al(OH)_4^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} , H^+ impliqués dans les équilibres hétérogènes et Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl mobiles soit 7+3 espèces, $N_e = 10$ et $N_e' = 3$.

La $p\text{CO}_2$ est imposée, $N_v = 1$.

$L = 10 - 3 - (1 + 6 + 1) = -1$. Le système est surdéterminé. Le système contient une phase de trop. Ainsi, dans nos simulations l'anorthite est dissoute en système fermé.

2. Système : Quartz-Kaolinite-Albite-Anorthite-Feldspath K-Calcite + eau, $N_m = 6$.

Eléments : Si, Al, Na, Ca, K, C, Fe, Mg, Cl, O, H, soit 11 éléments.

Espèces aqueuses indépendantes : Al(OH)_4^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} , H^+ impliqués dans les équilibres hétérogènes et Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl mobiles soit 7+3 espèces, $N_e = 10$ et $N_e' = 3$.

Pas de pression partielle imposée, $N_v = 0$.

$L = 10 - 3 - (0 + 6 + 1) = 0$. Le système est déterminé. Les simulations montrent que l'anorthite est stable en système fermé. Il existe une seule composition d'eau en équilibre avec l'assemblage minéralogique considéré.

3. Système : Quartz-Kaolinite-Albite-Anorthite-Feldspath K-Muscovite-Calcite + eau, $N_m = 7$.

Eléments : Si, Al, Na, Ca, K, C, Fe, Mg, Cl, O, H, soit 11 éléments.

Espèces aqueuses indépendantes : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} , H^+ impliqués dans les équilibres hétérogènes et Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl mobiles soit 7+3 espèces, $N_e = 10$ et $N_{e'} = 3$.

Pas de pression partielle imposée, $N_v = 0$.

$L = 10 - 3 - (0 + 7 + 1) = -1$. Le système est surdéterminé. Comme dans l'exemple 1, une phase doit disparaître. Dans nos simulations, la muscovite est dissoute en système fermé.

4. Système : Quartz-Kaolinite-Albite-Anorthite-Feldspath K-Phengite-Calcite + eau, $N_m = 7$.

(La phengite est un mica potassique, contenant Mg, Fe).

Eléments : Si, Al, Na, Ca, K, C, Fe, Mg, Cl, O, H, soit 11 éléments.

Espèces aqueuses indépendantes : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , H_4SiO_4 , CO_3^{2-} , H^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} impliqués dans les équilibres hétérogènes et Cl mobile soit 10 espèces, $N_e = 10$ et $N_{e'} = 1$.

Pas de pression partielle imposée, $N_v = 0$.

$L = 10 - 1 - (0 + 7 + 1) = 1$. Le système est sous-déterminé. Le mica considéré introduit un degré de liberté dans le système. Un des éléments Fe ou Mg n'est pas contrôlé par l'équilibre eau/roche. Les simulations montrent que la phengite est stable en système fermé.

5. Système : Calcite + Dolomite + Magnésite + eau, $N_m = 3$.

Eléments : Si, Al, Na, Ca, K, C, Fe, Mg, Cl, O, H, soit 11 éléments.

Espèces aqueuses indépendantes : Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} impliqués dans les équilibres hétérogènes et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, K^+ , Na^+ , H_4SiO_4 , H^+ , Fe^{2+} , Cl mobiles soit 10 espèces, $N_e = 10$ et $N_{e'} = 7$.

Pas de pression partielle imposée, $N_v = 0$.

$L = 10 - 7 - (0 + 3 + 1) = -1$. Le système est surdéterminé. Une des phases carbonatées est détruite au profit des deux autres.

Ces exemples montrent que le calcul d'une composition d'eau à l'équilibre avec un assemblage de phases minérales, à P et T fixées, n'est possible que si le nombre d'espèces aqueuses indépendantes, hormis H^+ , est égal au nombre de phases minérales, à la condition que ces dernières soient indépendantes (i.e. qu'aucun des minéraux ne résulte d'une réaction entre les autres), conformément aux conclusions de Michard (1989) déduites de l'application de la règle des phases de Gibbs. En effet, dans l'exemple 3 (respectivement 5), les minéraux ne sont pas indépendants entre eux, il existe une relation entre muscovite, feldspath K, kaolinite et quartz (respectivement entre calcite, dolomite et magnésite) et le système est surdéterminé.

II. Modélisation envisagée

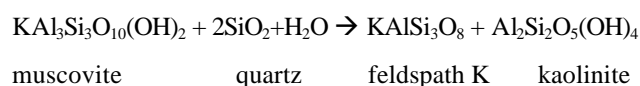
L'étude pétrographique et géochimique des grès du Ravenscar Group a montré que deux processus diagénétiques majeurs, dont on ignore le degré de dépendance et la chronologie relative, ont affecté la roche, la précipitation de kaolinite dans les pores et la transformation des feldspaths, simplement dissous ou albitisés. Nous présentons dans cette partie une revue bibliographique de ces deux processus diagénétiques couramment rencontrés dans les grès réservoirs et abondamment décrits, avant de préciser le cadre géologique de la modélisation, compatible avec les connaissances sur les transformations diagénétiques et le contexte géologique des grès du Jurassique Moyen du Yorkshire.

A. Néof ormation de la kaolinite

Le phénomène de kaolinitisation des grès a été abondamment décrit lors de l'étude des grès réservoirs de Mer du Nord septentrionale, notamment les grès du Brent, dès les premières publications se référant à des carottes provenant de sondages de champs pétroliers dans ce bassin (Blanche & Whitaker, 1978 ; Hancock & Taylor, 1978 ; Sommer, 1978). Ces auteurs proposaient alors un mécanisme de formation par lessivage des micas et des feldspaths, par des eaux acides et météoriques infiltrées dans les grès lors de la surrection du bassin à la fin du Jurassique (phase tectonique Cimmérienne). De nombreuses études récentes ont permis d'argumenter ces points de vue et de mieux cerner les processus de kaolinitisation, à partir de deux sources potentielles d'aluminium : les micas et les feldspaths.

1. Altération des micas

La kaolinite peut résulter de l'altération des micas, alors pseudomorphosés (Kantorowicz, 1984 ; Glassman et al., 1989b ; MacAulay et al., 1994 ; Osborne et al., 1994). Pour Bjorkum & Gjelsvik (1988), l'altération des micas se fait à faible température (< 50°C) selon une réaction isochimique :



Cette réaction permet la formation de kaolinite et de surcroissances sur les feldspaths potassiques, visibles sur certains grès de Mer du Nord (Glasmann et al., 1989b ; Hassouta, 1999). Le lessivage de la muscovite et son remplacement par la kaolinite sont généralement considérés comme un événement diagénétique précoce, réalisé à faible température et avant la compaction mécanique (Glasmann et al., 1989b), favorisé par des eaux de surface météoriques et plutôt acides. Le caractère acide des eaux apparaît plus ou moins marqué suivant les auteurs. Pour Curtis (1977), Kantorowicz (1984, 1985), les eaux responsables de la kaolinitisation des micas sont modifiées et acidifiées par oxydation de la

matière organique. Pour Bjorlykke (1998), il n'est pas nécessaire d'avoir des eaux franchement acides pour attaquer le mica. Cette transformation diagénétique est toutefois considérée comme insuffisante pour rendre compte de la quantité d'argile secondaire couramment observée dans les grès (MacAulay et al., 1993).

2. Altération des feldspaths

La kaolinite, remplissant et cimentant les pores, serait un produit de la dissolution des feldspaths (Greenwood, 1994 ; MacAulay et al., 1994 ; Osborne et al., 1994 ; Bjorlykke, 1998). L'altération partielle ou complète des feldspaths et la formation de kaolinite néoformée dans les pores sont des observations pétrographiques très souvent associées (par exemple : Boles, 1984 ; Lundegard & Trevena, 1990 ; Hayes & Boles, 1992 ; Houseknecht & Ross, 1992). Cependant, la kaolinite ne remplace pas le feldspath *in situ* (à la différence des micas), mais précipite dans des pores voisins, ce qui implique une mobilité de l'aluminium à l'échelle de quelques grains au moins (Boles, 1984).

Plusieurs facteurs semblent contrôler la néoformation de la kaolinite. Le développement de cette argile est souvent abondant dans des grès massifs, très perméables et connectés (Sullivan & McBride, 1991 ; Osborne et al., 1994), soulignant l'importance du flux d'eau dans la transformation. Pour Bjorlykke & Aagaard (1992) et Bjorlykke (1994, 1998), la formation de kaolinite est contrôlée par le faciès sédimentaire et le climat. La kaolinite précipitée dans les pores est surtout caractéristique des faciès fluviaux et marins peu profonds pour lesquels l'infiltration d'eau météorique est aisée, à la différence des faciès marins distaux et/ou profonds, souvent moins perméables, tels que ceux des formations turbiditiques. Cette différence a été soulignée par d'autres auteurs : Hurst & Irwin (1982) qui considèrent d'après leurs observations que seuls des grès marins connectés entre eux peuvent permettre le développement de kaolinite ; Houseknecht & Ross (1992) qui montrent que la dissolution des feldspaths et la formation de kaolinite sont des phénomènes mineurs dans les grès marins profonds. Ainsi que le soulignent Bjorlykke et al. (1989), le degré de communication entre les corps gréseux semble exercer une influence notable sur l'importance de l'altération des feldspaths et de la formation de kaolinite secondaire.

La formation de la kaolinite secondaire associée à la dissolution des feldspaths a, pour bon nombre d'auteurs, une origine météorique (eau diluée, légèrement acide). Pour les grès exploités en Mer du Nord, et notamment ceux du Brent, l'infiltration d'eau météorique pourrait résulter de la surrection Cimmérienne des formations gréseuses et de leur exposition à la surface (Emery et al., 1990). Seuls des flux de surface seraient compatibles avec la quantité de kaolinite observée (Bjorlykke & Aagaard, 1992 ; Osborne et al., 1994 ; Bjorlykke, 1998). La réaction serait intense dans les premières centaines de mètres, puis limitée (Bjorlykke, 1994). La profondeur maximale estimée pour cette transformation est de l'ordre de 1500 à 2000 m (soit une température maximale de 80 °C). L'influence météorique (ou

le mélange eau météorique/eau marine) ainsi que ces conditions de profondeur/température sont également reconnues par Trevena & Clark (1986), Glassman et al. (1989a ; 1989b), MacAulay et al. (1994), Osborne et al. (1994), Stewart et al. (1994).

Pour d'autres auteurs, l'altération des feldspaths et la formation de kaolinite authigène résulteraient de l'infiltration d'eaux acides issues des niveaux argileux adjacents aux grès (Curtis, 1983a, 1983b ; Kantorowicz, 1984 ; Scotchman et al., 1989 ; Ehrenberg, 1991 ; Gaupp et al., 1993 ; MacAulay et al., 1993 ; Greenwood et al., 1994). La décarboxylation de la matière organique et la production d'acides organiques fournit une eau acide qui diffuserait dans les grès et attaquerait les feldspaths. Ce modèle a été notamment renforcé par les points de vue de certains auteurs sur la mobilité de l'alumine (Surdam et al., 1984, 1989) : la présence de certains acides organiques dans l'eau permet un accroissement de la solubilité de l'alumine. A la suite d'une variation de pH, la solubilité peut considérablement chuter et permettre le dépôt de phases alumineuses telles que la kaolinite. Cependant, l'importance de ce phénomène et la mobilité de l'aluminium par complexation avec les acides organiques a été contestée par Giles & Marshall (1986), Bjorlykke et al. (1989) et Giles & de Boer (1990) notamment.

Une solution intermédiaire entre les deux types d'eaux réactives est préconisée par quelques auteurs : dans les formations fluviatiles, l'influence météorique serait nette, et dans les formations marines, une contribution de l'eau expulsée des niveaux argileux permettrait la kaolinitisation (Stonecipher et al., 1984 ; Hayes & Boles, 1992).

Notons enfin que Ben Baccar et Fritz (1993) ont réalisé des simulations numériques de l'interaction entre un grès et une eau de mer à diverses températures. Il en résulte la formation de kaolinite à 25 et 40 °C au détriment des feldspaths (plagioclases et potassique), ce qui contraste avec les points de vue développés dans la littérature.

B. Diagenèse des feldspaths : dissolution/albitisation

Les réactions diagénétiques affectant les feldspaths concernent aussi bien les plagioclases que les variétés alcalines. A faible température (surface et subsurface), seuls les pôles purs sont véritablement stables (Kastner & Siever, 1979). Les feldspaths détritiques d'origine magmatique ou métamorphique sont métastables dans ces conditions et donc plus aptes à réagir. Les transformations diagénétiques ont été largement décrites (Land & Milliken, 1981 ; Boles, 1982 ; Kaiser, 1984 ; Milliken, 1988 , 1992), notamment sur les grès de la Frio formation (Gulf Coast) qui présentent l'avantage d'être échantillonnables depuis la surface jusqu'à une profondeur de l'ordre de 5000 m, et d'avoir subi des transformations d'ampleur variable. Bien que semblables, les transformations qui affectent les deux types de feldspaths nécessitent des conditions légèrement différentes.

1. Diagenèse des feldspaths plagioclases

Les plagioclases sont souvent décrits comme ayant subi des réactions de dissolution et, parfois d'albitisation. Les arguments pétrographiques et chimiques avancés pour supposer ces transformations sont presque toujours semblables, quelle que soit la formation gréseuse étudiée (Merino, 1975 ; Boles, 1984 ; Gold, 1987 ; Milliken, 1989 ; Fisher & Boles, 1990 ; Morad et al., 1990). Les plagioclases sont partiellement dissous, préférentiellement le long des clivages, au niveau des microfractures et de la microporosité. L'albite peut se former à l'intérieur du grain résiduel. Dans certains cas, la dissolution du plagioclase peut entraîner la formation d'albite directement dans les pores primaires (Gold, 1987 ; Milliken, 1989). Quelle que soit la texture de l'albite formée, celle-ci est chimiquement presque pure, Ab_{99-100} .

Les observations réalisées sur des échantillons provenant de diverses profondeurs montrent que les transformations subies par les plagioclases (dissolution ou albitisation) et leur intensité dépendent de la température. Trevena & Clark (1986) et Lundegard & Trevena (1990) font état, sur les grès Miocène du Golfe de Pattani (Thaïlande), d'une dissolution accrue des plagioclases avec la profondeur : très légèrement altérés en deçà de 1200 m, les plagioclases présentent en revanche des pores intragranulaires bien développés entre 1200 et 2750 m, ; au-delà de 2750 m, la dissolution du feldspath plagioclase est totale. L'albitisation présente les mêmes caractéristiques. La teneur en anorthite des plagioclases diminue avec la profondeur (Boles, 1982 ; Land et al., 1987), et, au-delà d'un certain enfouissement, l'albitisation est complète (Land & Milliken, 1981 ; Gold, 1987 ; Morad et al., 1990). Cet échelonnement dans la transformation des feldspaths permet de préciser la gamme de température propice à l'albitisation. Cette gamme est légèrement variable selon les auteurs : entre 100 et 130°C, pour Boles (1982) et Gold (1987) et entre 75 et 100°C pour Morad et al. (1990).

Plusieurs réactions-bilans ont été proposées pour rendre compte des transformations diagénétiques qui affectent les feldspaths (Land & Milliken, 1981 ; Boles, 1982 ; Morad et al., 1990). Ces bilans reposent sur les observations pétrographiques et la quantification de la proportion des minéraux interprétés comme réactifs. Le comportement isochimique ou allochimique d'un élément impliqué dans la transformation dépend alors du bilan proposé. Ainsi, pour Land & Milliken (1981), l'albitisation nécessite une source externe de sodium (dissolution de la halite, réaction illite/smectite \rightarrow illite, eaux connées dérivées de l'eau de mer). Pour Walker (1984) et Morad et al. (1990), l'apport de sodium au système n'est pas nécessaire, si l'on considère que le processus diagénétique concerne des plagioclases intermédiaires.

Cette approche consistant à proposer des réactions globales à partir de l'observation des minéraux qui paraissent réactifs présente le défaut de ne considérer qu'une partie du système géochimique. Les formulations sont incomplètes ; elles ne rendent pas compte de l'ensemble des réactions eau/roche qui se produisent ni ne permettent de préciser le moteur des réactions. L'introduction de la calcite dans le système géochimique, par exemple, peut être un facteur important de déstabilisation du plagioclase (Land & Dutton, 1979), bien que, du fait de sa réactivité, le minéral carbonaté puisse être absent de la paragenèse observée. Le recours à la modélisation numérique, par l'appréhension d'un système chimique plus «complet » peut être un moyen de mieux cerner les réactions impliquées dans les transformations diagénétiques observées.

2. Diagenèse des feldspaths potassiques

Les observations relatives à la dissolution et à l'albitisation des feldspaths potassiques sont moins abondantes que celles concernant le plagioclase. Il semble par ailleurs que la transformation des plagioclases en albite est généralement plus aisée que celle du feldspath-K, ce dernier étant souvent simplement dissous (Fisher & Land, 1986 ; Land et al., 1987). Les feldspaths peuvent être partiellement dissous, préférentiellement le long des clivages, mais ce n'est pas le mode le plus courant. Souvent, un grain partiellement ou totalement albitisé peut apparaître sans traces de dissolution, suggérant une pseudomorphose du feldspath initial. Sur le plan chimique, l'albite formée est, dans ce cas également, presque pure (Land & Milliken, 1981 ; Saigal et al., 1988).

Les réactions de dissolution et/ou d'albitisation du feldspath potassique sont fonction de la température. Cette dépendance peut être comparée à celle des plagioclases. Trevena & Clark (1986) et Lundegard & Trevena (1990) montrent que le lessivage du feldspath potassique commence à une profondeur d'enfouissement plus importante que pour le plagioclase. Cependant, cette dissolution est plus intense puisque le feldspath potassique est totalement dissous pour des températures plus faibles que celles correspondant à la disparition totale du plagioclase. La dépendance de la stabilité du feldspath potassique avec la température a été également mise en évidence par Kaiser (1984), Gold (1987), Land et al. (1987) et Milliken (1988). Cependant, les températures d'albitisation du feldspath potassique proposées par divers auteurs sont moins concordantes que dans le cas des plagioclases. Glassman et al. (1989) estiment la température de dissolution du feldspath potassique à 120-130°C. Pour Kaiser (1984), l'albitisation débute entre 50 et 85°C. Pour Saigal et al. (1988), Bjorlykke et al. (1989) et Aagaard et al. (1990), cette réaction débute vers 65°C et se poursuivrait jusque 150 °C.

Ces différences sont liées au fait que le paramètre « température » T cache d'autres variables auxquelles la stabilité du feldspath potassique est sensible. Sur un diagramme $\log ((\text{Na}^+)/(\text{K}^+))$ en fonction de la température, le champ de stabilité de l'albite croît avec T (Kaiser, 1984 ; Aagaard et al., 1990 ; Ben Baccar et al., 1993 et figure V.1). L'enfouissement croissant favorise donc l'albite,

toutes choses restant en l'état par ailleurs. Les eaux de surface (météorique ou marine) se trouvent dans le champ de stabilité du feldspath potassique. Lorsque la température augmente, la composition de ces eaux peut correspondre à l'équilibre feldspath potassique/albite, ou tomber dans le champ de stabilité de l'albite (figure V.2). Cependant, le rapport Na/K de l'eau interstitielle n'est pas une condition suffisante pour albitiser le feldspath. C'est d'ailleurs ce que l'on observe pour les grès Miocène du Golfe de Pattani (Lundegard & Trevena, 1990) : il n'y a pas d'albitisation des feldspaths, ceux-ci sont simplement dissous ; les eaux de formation de ces grès sont très diluées, donc pauvres en sodium. De plus, la conversion illite/smectite → illite dans les shales ou la réaction d'illitisation de la kaolinite et du feldspath potassique dans les grès, nécessitant une source de potassium, peut être un facteur essentiel de dissolution et/ou d'albitisation du feldspath potassique (Gold, 1987 ; Saigal et al., 1988 ; Aagaard et al., 1990 ; Morad et al., 1990 ; Ehrenberg, 1991 ; Glasmann, 1992 ; Awwiller, 1993). La plage de température des réactions diagénétiques des feldspaths potassiques est d'ailleurs compatible avec celle de la formation des illites. Il apparaît alors que le système géochimique dans lequel s'intègre le processus d'albitisation peut être relativement complexe, faisant intervenir des minéraux tels que la kaolinite, l'illite et la muscovite ou d'autres micas, en plus des feldspaths potassiques et sodiques.

Enfin, Milliken (1992) a montré, en comparant l'état des feldspaths dans les niveaux argileux (shales) et dans les grès, que les feldspaths potassiques des shales étaient, à profondeur égale, moins altérés que ceux des grès adjacents. La circulation de fluide favoriserait donc l'altération des feldspaths potassiques. A l'inverse, il n'est pas apparu de différences entre grès et shales adjacents quant à l'évolution des plagioclases, laissant supposer que la réaction d'albitisation des plagioclases est moins sensible à l'ouverture du système et à la circulation des fluides.

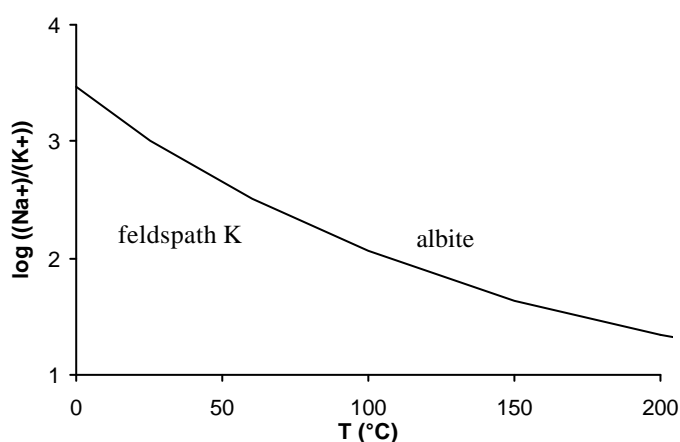


Figure V.1 : Equilibre feldspath K/albite en fonction de la température, d'après la base de données de DIAPHORE. L'augmentation de température entraîne un accroissement du champ de stabilité de l'albite.

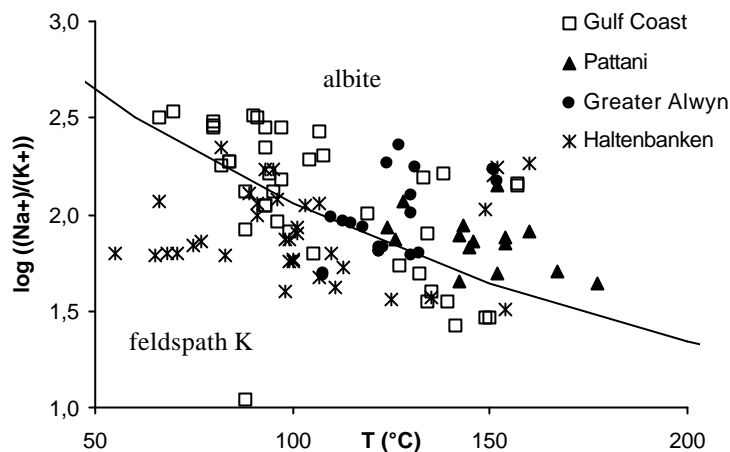


Figure V.2 : Composition d'eaux de formations sur le diagramme de stabilité $\log ((\text{Na}^+)/(\text{K}^+))$ en fonction de T. Presque toutes les eaux échantillonnées sur le Bassin de Pattani (Thaïlande) et sur le Greater Alwyn (Mer du Nord) ont des compositions correspondant à l'équilibre feldspath K-albite ou tombent dans le champ de stabilité de l'albite. Pour Haltenbanken (Norvège) et la Gulf Coast (Etats-Unis), la situation est plus contrastée. (Sources : Gulf Coast, Frio formation, McPherson (1992) ; Pattani, grès Miocène, Lundegard & Trevena (1990) ; Greater Alwyn, grès du Brent Group, Bazin et al. (1998) ; Haltenbanken, grès du Trias et du Jurassique, Egeberg & Aagaard (1989)).

C. Cadre de la modélisation de la diagenèse des grès du Ravenscar Group

Nous venons de passer en revue les facteurs pouvant jouer un rôle dans les processus diagénétiques qui nous intéressent. Toutefois, les publications sur ce sujet ne traitent qu'une partie du problème et certaines questions restent en suspens. En particulier, de nombreuses réactions sont proposées sans que le moteur des transformations soit réellement contraint. La modélisation que nous entreprenons est un moyen de discuter les différents points de vue avancés dans les articles en les confrontant avec les résultats des simulations numériques. Nous pourrions alors caractériser l'influence de paramètres tels que la température, l'infiltration d'eau et l'ouverture du système, le système géochimique concerné par les interactions eau/roche, la composition du fluide et de la roche, le déséquilibre initial entre l'eau et le réservoir, et comprendre dans quelle mesure ces variables autorisent ou non la néoformation de la kaolinite et l'albitisation des feldspaths.

Nous appliquerons ceci sur l'exemple des Grès du Ravenscar Group, pour lesquels ces deux transformations ont été observées et caractérisées pétrographiquement et chimiquement (voir chapitre III). Des réservoirs comme les grès de la Saltwick Formation ou ceux du Sycarham Member peuvent être pris comme références. Il convient alors de proposer des contextes compatibles avec la géologie et les observations relatives à ces grès. Par ailleurs, les contextes doivent faire référence à divers moteurs de transformations minérales, tels que l'introduction d'eau en déséquilibre avec le réservoir ou les variations de température au sein du grès. Le cadre des simulations doit donc être précisé en terme de température, de régime hydrodynamique (circulation de fluide), et de

composition de l'eau et du réservoir gréseux simulé. La formation de kaolinite est généralement considérée comme précoce, pour des températures inférieures à 80°C, et nécessiterait une infiltration d'eau météorique depuis la surface. La diagenèse des feldspaths apparaît très sensible à la température et nous avons vu que le flux d'eau pourrait avoir une influence sur l'importance des transformations diagénétiques. Deux contextes géologiques compatibles avec les grès du Ravenscar Group peuvent alors être proposés :

- Le réservoir est à faible profondeur, dans une situation de bas niveau marin (figure V.3). Des eaux de surface peuvent alors s'infiltrer en traversant les couches superficielles. La température du réservoir est peu élevée et constante.
- Le contexte géologique est fortement conditionné par le régime tectonique, avec la mise en place d'un système de graben (Fossé de Peak, voir chapitre II et figure V.4). Le réservoir gréseux est incliné, en situation d'ennoyage, depuis le voisinage de la surface, jusqu'à une profondeur de l'ordre de 2500 m et est soumis à un gradient de température. La circulation des eaux superficielles, engendrée par gravité (*gravity-driven flow*), au sein du réservoir est forcée par la présence de niveaux argileux de part et d'autre du grès. Les eaux subissent alors des variations de température.

La température maximale du grès simulé est, dans tous les cas (système à température constante ou système à gradient de température), inférieure à 100°C, conformément aux conclusions relatives à l'enfouissement des grès présentées dans le chapitre II.

Les contextes géologiques possibles permettent d'envisager un régime hydrodynamique soutenu, avec une infiltration d'eau sur de courtes périodes à l'échelle des temps géologiques, de 1 à 10 millions d'années environ. Ces eaux, injectées dans le réservoir, ont une origine superficielle. La composition de l'eau peut donc être dérivée de celle des eaux présentes à la surface du globe. On peut donc envisager des eaux de salinité et de composition très variables : eaux marines, dont la composition est relativement homogène ; eaux de pluies, très diluées et aux caractéristiques chimiques très contrastées (Meybeck, 1984 ; Krauskopf & Bird, 1995) ; eaux de surface, modifiées lors de la traversée des sols et des couches superficielles ; eaux de nappe, généralement assimilées aux eaux météoriques.

Le système géochimique doit comprendre les éléments que l'on retrouve dans les minéraux constitutifs du grès, quartz, feldspaths (plagioclases et alcalins), kaolinite, micas, illite et carbonates, à savoir Si, Al, Na, K, Ca, O, H, Mg, Fe, C.

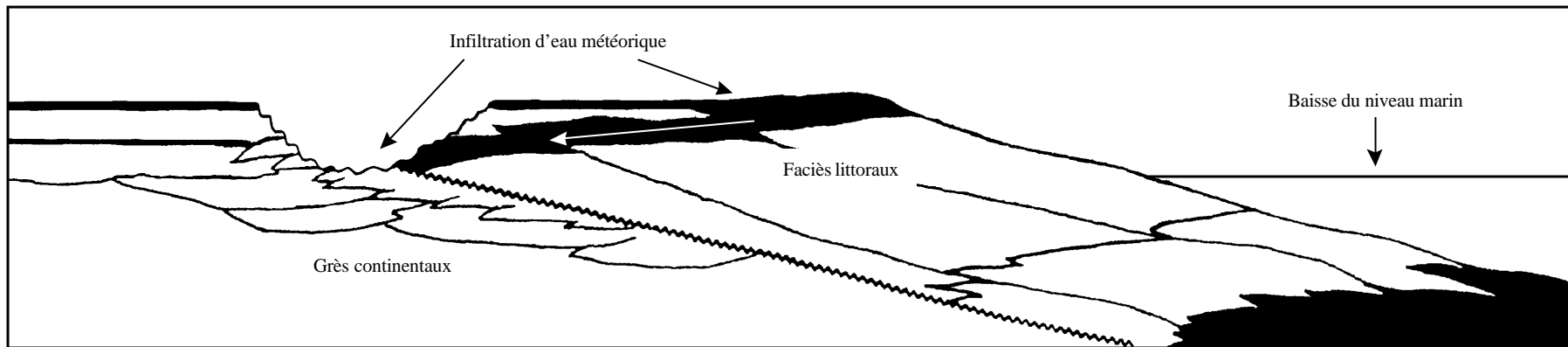


Figure V.3 : Contexte géologique de faible profondeur, lors d'une période de bas niveau marin, autorisant l'infiltration d'eaux de surface.

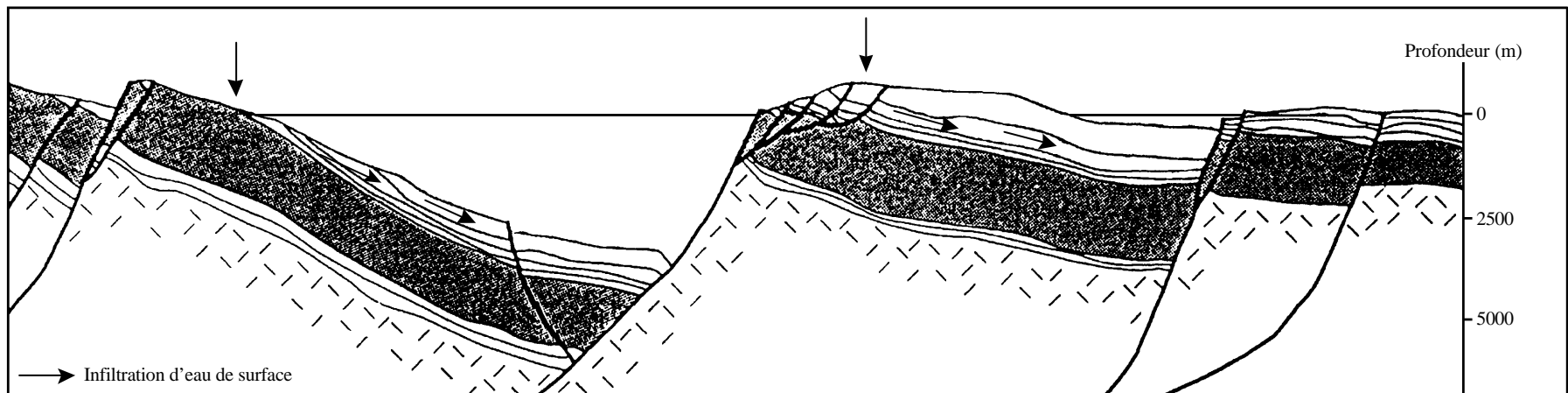


Figure V.4 : Contexte géologique à gradient de température, correspondant à un régime tectonique particulier. Le réservoir est ennoyé depuis la surface.

III. Les données et paramètres des simulations

Les simulations sont définies par un certain nombre de paramètres qui sont fournis par l'état initial. Cette caractérisation comprend des paramètres qui seront constants pour toute la durée simulée et des données, introduites comme conditions initiales, dont on suivra l'évolution au cours des simulations. Tous ces paramètres sont relatifs soit au contexte géologique que l'on étudie (température, pression, système géochimique, composition des eaux et de la roche), soit indépendantes de celui-ci, uniquement fonctions des conditions physico-chimiques (données thermodynamiques et cinétiques).

A. Données thermodynamiques

Le code de calcul DIAPHORE fait appel à la base de données du logiciel KINDIS (Fritz, 1981 ; Madé, 1991). Cette base comprend notamment les paramètres permettant de calculer les coefficients d'activité suivant la loi de Debye-Hückel étendue et les coefficients osmotiques nécessaires au calcul de l'activité de l'eau. Pour les espèces aqueuses et les minéraux, les constantes d'équilibre correspondant aux réactions de dissociation formulées avec les espèces de base sont fournies à diverses températures : 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250 et 300°C. Pour calculer les valeurs des constantes d'équilibre à toute température, des lois d'interpolation, utilisant des fonctions splines cubiques, sont utilisées. Ces lois d'interpolation ne sont cependant établies que pour des pressions bien déterminées : pression atmosphérique pour des températures inférieures à 100°C et pression de vapeur saturante de l'eau entre 100°C et 300°C. Une interpolation moins restreinte peut être obtenue en utilisant le logiciel SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), qui permet le calcul des données thermodynamiques de toute réaction entre espèces (minéral, gaz ou espèce aqueuse), répertoriées dans sa base de données, pour un couple pression-température donné. Il apparaît ainsi que, pour certains minéraux, l'influence de la pression sur leur stabilité n'est pas négligeable (voir tableau V.1). Cependant, pour les simulations réalisées dans le cadre de cette étude, il n'a pas été possible de corriger les données thermodynamiques en pression.

P (bars)	Kaolinite	Feldspath K	Muscovite	Quartz
100	0,162	-2,206	3,017	-3,064
250	0,333	-2,054	3,291	-3,044
260	0,344	-2,044	3,309	-3,042
450	0,547	-1,858	3,636	-3,016

Tableau V.1 : Influence de la pression sur les constantes d'équilibre (exprimées en logarithme) des minéraux, pour une température de 100°C, selon le programme SUPCRT92.

La base de données de KINDIS a été complétée avec l'introduction de minéraux à composition définie parmi des solutions solides d'aluminosilicates, tels que les plagioclases intermédiaires et les illites. Les constantes thermodynamiques de ces minéraux ont été calculées suivant la méthode de Tardy & Garrels (1974) : les constantes d'équilibre sont alors déterminées à partir de celles des oxydes et hydroxydes constitutifs.

B. Données cinétiques

De nombreuses données sur la dissolution des minéraux silicatés sont disponibles dans la littérature (voir la revue réalisée par Madé, 1991 ; White & Brantley, 1995). Toutefois, il est difficile de comparer les données disponibles tant les conditions d'expérimentation sont variables, comme le montre la discussion faite par Bildstein (1998). La dépendance des lois cinétiques de dissolution vis-à-vis du pH (équation 11) est complexe : les pH limites des domaines acide et basique évoluent avec la température (Knauss & Wolery, 1986 ; Carroll & Walther, 1990) et les données, lorsqu'elles existent, sont très disparates, les différents auteurs proposant diverses expressions pour les fonctions des activités des ions H^+ et OH^- . De plus, des travaux récents remettent en cause le formalisme existant et les lois cinétiques alors proposées font apparaître une dépendance vis-à-vis d'autres activités, comme celle de l'alumine (Oelkers et al., 1994 ; Gautier et al., 1994 ; Devidal et al., 1997). Par conséquent, devant ces difficultés, il a été décidé de considérer les lois cinétiques de dissolution du type (11) en abandonnant la dépendance vis-à-vis du pH (ce qui revient à élargir le domaine neutre) et d'utiliser les données proposées par Bildstein (1998).

Le choix des constantes cinétiques de précipitation pose tout autant de problèmes. Ces données sont généralement manquantes et les travaux expérimentaux relativement rares. Devant cette déficience, certains auteurs, comme Madé (1991) proposent alors d'utiliser le principe de microréversibilité pour déterminer la constante cinétique de précipitation. Selon ce principe, la constante d'équilibre du minéral est égale au rapport des constantes cinétiques de dissolution et précipitation. Toutefois, l'application de ce principe est limitée aux réactions réversibles et élémentaires. Nagy & Lasaga (1993) et Oelkers et al. (1994) mettent en cause l'utilisation trop générale de ce principe. D'ailleurs, les calculs réalisés par Bildstein (1998) pour illustrer ces limitations conduisent à des valeurs aberrantes pour les constantes de précipitation. De ce fait, conformément aux recommandations de Bildstein (1998), nous utilisons un formalisme dit symétrique, pour lequel une seule constante cinétique est utilisée pour la précipitation et la dissolution, comme c'est le cas pour d'autres modèles (Steeffel & Lasaga, 1994 ; Bethke, 1996). Dans la pratique, c'est la constante de dissolution, généralement disponible, qui est utilisée.

C. Paramètres du réservoir simulé

1. Géométrie du réservoir

La géométrie retenue est de type unidimensionnelle. Le réservoir est représenté par une couche de 10 km de long subdivisée en 50 mailles d'égale longueur et de section $10 \times 10 \text{ m}^2$ (figure V.5). C'est à cette échelle que le géologue de réservoir cherche à comprendre la distribution spatiale des minéraux secondaires, afin de mieux contraindre les hétérogénéités de porosité et de perméabilité qui peuvent exister suivant une extension latérale de l'ordre de la centaine de mètres.

2. Paramètres des mailles

a. Système géochimique

Le système géochimique considéré comprend les éléments Al, Na, K, Mg, Ca, Fe, Si, C, Cl, O et H afin de rendre compte des interactions eau/roche sur les grès du Ravenscar Group. La composition des eaux est caractérisée par la molalité des éléments, à l'exception de O et H. Dans certains cas, une pression partielle de CO_2 imposée est introduite durant toute la durée de la simulation. Une telle contrainte implique que le système admet une réserve infinie en CO_2 , ce qui est acceptable lorsque l'on considère une formation géologique au voisinage de la surface, mais qui n'est pas nécessairement réaliste, notamment lorsque le réservoir est enfoui. Toutefois, l'introduction courante de cette condition résulte notamment de l'existence de corrélation entre la $p\text{CO}_2$ et la température (ou la profondeur) dans les bassins sédimentaires (Smith & Ehrenberg, 1989) ou les aquifères confinés dans des roches magmatiques (Coudrain-Ribstein et al., 1998). Cette corrélation semble refléter la mise à l'équilibre de l'eau interstitielle avec certains assemblages de minéraux (Hutcheon & Abercombie, 1990 ; Hutcheon et al., 1993 ; Coudrain-Ribstein et al., 1998). Il apparaît alors problématique et contradictoire d'introduire une pression partielle comme contrainte externe au système, alors même que ce paramètre est régulé par un équilibre au sein du réservoir, et donc à l'intérieur du système. Les travaux exploratoires réalisés par Coudrain-Ribstein & Gouze (1999) montrent d'ailleurs qu'il faut être prudent quant à l'utilisation de contraintes sur la $p\text{CO}_2$ dans le cadre de la modélisation géochimique.

Suivant les configurations étudiées, tous les éléments ne sont pas nécessairement présents dans les phases minérales dont le nombre peut varier d'une simulation à l'autre. Le choix des phases minérales à prendre en compte est réalisé suivant une démarche particulière. En effet, une phase ne pourra réagir (précipiter ou se dissoudre) que si elle est effectivement présente. Certes, la quantité minimale est très faible (10^{-6} du volume totale), mais les conséquences sont importantes sur la détermination du système. Les différents cas ne sont donc pas équivalents en terme de détermination ou de degrés de liberté du système. Ceux-ci seront explicités lors de la présentation des résultats.

b. Composition de la roche

Les minéraux utilisés dans le grès simulé ont été choisis afin de représenter un banc de grès du Ravenscar Group, de type quartzarénite, à l'état antérieur aux processus diagénétiques qui nous intéressent. Il est également nécessaire de prendre en compte des minéraux à composition variable, mais parfaitement définie au cours d'une simulation, (solutions solides de plagioclases et de micas) qui peuvent influencer l'évolution du système. La roche initiale, de composition homogène sur tout le système, contient systématiquement le quartz, la kaolinite, l'albite, le feldspath potassique, un plagioclase qui peut être soit le pôle pur calcique, l'anorthite, soit un oligoclase de composition An_{25} et un carbonate, la calcite. Enfin, une illite ($K_{0,8}Fe_{0,05}Mg_{0,055}Al_{2,73}Si_{3,2}O_{10}(OH)_2$) et un mica (sous la forme muscovite pure et « phengite », mica contenant K, Fe et Mg, de formule $KFe_{0,345}Mg_{0,245}Al_{2,34}Si_{3,2}O_{10}(OH)_2$) sont introduits dans certains essais, comme le font Brosse et al. (1999). La fraction volumique du quartz est initialement fixée à 60 % dans tous les cas, tout comme celle de l'albite (3 %) et du plagioclase (3 %). La teneur initiale en feldspath potassique est variable, de 0,5 à 3 % du volume de la roche totale. Enfin, les autres phases sont introduites en faible quantité (0,5 ou 1% volumique).

c. Paramètres de texture et propriétés pétrophysiques

La taille des grains est variable suivant les minéraux, mais représentative de ce que l'on peut voir en microscopie : diamètre moyen de 200 microns pour les grains de quartz et les feldspaths, 50 microns pour les micas et 20 microns pour la kaolinite. Les options permettant de différencier la texture des minéraux tels que argiles ou quartz et feldspaths ont été utilisées : pour les argiles (kaolinite, illite) et les micas, le nombre de sphères varie au cours des interactions. Pour les autres minéraux, c'est le diamètre des sphères qui évolue. La surface réactive est déterminée à partir de la surface totale des sphères flottantes : un coefficient modérateur de 0,02 a été attribué à chaque espèce minérale.

Les valeurs des propriétés pétrophysiques sont dérivées des données disponibles sur les plugs prélevés sur les carottes de sondage. La porosité initiale oscille autour de 30 % suivant les situations, et la perméabilité initiale est de 200 mD. La relation porosité/perméabilité repose sur le modèle de Fair-Hatch proposé par Le Gallo et al. (1998).

d. Composition chimique des eaux

L'eau injectée tout au long de la simulation et l'eau interstitielle (eau de formation) initiale ont des compositions chimiques élémentaires identiques. De ce fait, à l'état initial, dans un grand nombre de simulations, l'eau contenue dans la roche n'est pas équilibrée avec l'encaissant. Cela peut paraître choquant, mais nous verrons *a posteriori*, au vu des résultats en système fermé, que ce déséquilibre initial au sein du réservoir a peu, voire pas du tout, d'influence sur l'évolution du système. La composition de l'eau est caractérisée par ses teneurs élémentaires en Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, C, H et Cl. Les eaux prises en considération dans les essais sont de plusieurs types : eaux de surface, météoriques et à faible salinité (eaux de pluie, eaux de nappe superficielle), eaux marines et eaux de formation de réservoirs gréseux issues de données publiées. Sur ces eaux, des paramètres tels que les teneurs en Na, K, Ca, ou le rapport d'activités $(\text{Na}^+)/(\text{K}^+)$ ont été choisis à des valeurs différentes afin de déterminer leur influence éventuelle sur l'évolution diagénétique.

Il est important de noter que certaines restrictions ont été imposées dans les simulations quant aux calculs de spéciation. Les espèces organiques ne sont pas prises en compte dans le modèle. De plus, plusieurs espèces aqueuses ont été supprimées, soit parce que les données thermodynamiques posent problème (notamment pour NaCO_3^- , NaHCO_3 , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , CaOH^+ , MgOH^+) soit parce que ces espèces peuvent être obtenues *via* des réactions d'oxydoréduction qui ne sont pas prises en compte dans les simulations (comme c'est le cas des espèces contenant du fer : Fe^{3+} , FeCl_2^+ , FeCl_2^+ , FeCl_3 , FeCl_4^- , FeOH^{2+}).

e. Température

Deux types de simulation ont été envisagés : des simulations à température constante, 25, 50, 80, 100°C, et des simulations avec gradient de température. Ces dernières permettent d'étudier des contextes dans lesquels le réservoir s'ennoie rapidement tels que blocs basculés et systèmes de graben et d'étudier séparément l'influence de la température. Dans notre cas, le gradient utilisé est de 5°C/km dans la direction axiale du réservoir 1D simulé. La maille d'entrée (amont) est à une température de 25°C (respectivement 50°C) et la maille de sortie (aval) à 74°C (respectivement 99°C). La température augmente d'1°C d'une maille à la suivante ; cette variation est suffisamment faible pour éviter tout problème de discontinuité et de variation brutale de certains paramètres.

3. Conditions aux limites : eau injectée

L'eau est injectée latéralement (et à la plus faible température lorsque la roche est placée dans un gradient de température). Les débits d'eau injectée sur la première maille et expulsée sur la dernière maille, fixés et pris égaux, permettent de résoudre l'équation d'écoulement. Le débit retenu correspond à une vitesse de Darcy de l'ordre de 6 cm/an. Cette vitesse est acceptable pour une infiltration à faible profondeur (de la surface à quelques centaines de mètres) et compatible avec les ordres de grandeur publiés (Bjorlykke, 1994 ; Giles, 1997). Le maintien d'un tel régime hydrodynamique durant plusieurs millions d'années sur un système d'une dizaine de kilomètres demeure raisonnable au vu des résultats présentés par Bethke (1986) et Garven (1989). Pour une telle vitesse et les dimensions de maille considérées, Cassou (2000) a montré que la diffusion des espèces aqueuses est négligeable devant le transport par advection/dispersion. Le phénomène de diffusion n'est donc pas pris en compte dans les simulations.

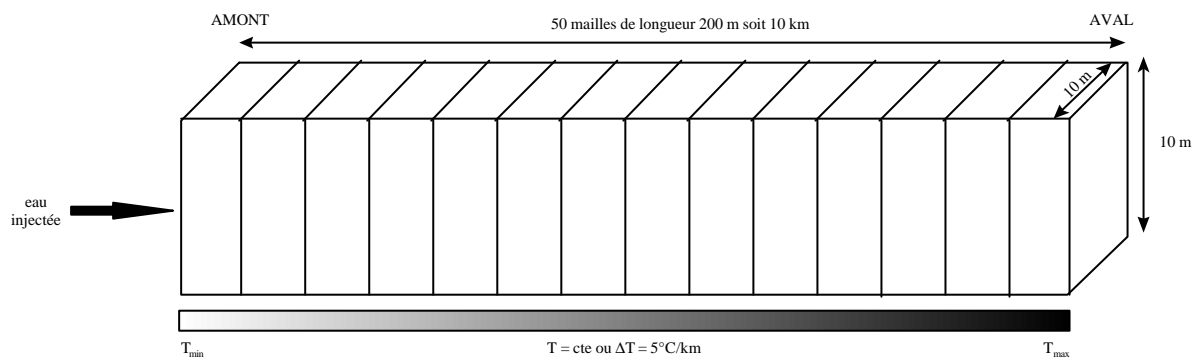


Figure V.5 : Représentation schématique du réservoir 1D simulé. Il s'agit d'un barreau constitué de 50 mailles d'égales dimensions. Les compositions initiales de l'eau interstitielle et de la roche sont identiques pour toutes les mailles. Seule la température peut varier et croître de l'amont vers l'aval.

CHAPITRE VI

Présentation et discussion des résultats des simulations numériques

Introduction

L'étude pétrographique et géochimique des grès du Ravenscar Group a permis d'identifier deux transformations diagénétiques majeures, la précipitation de kaolinite et l'albitisation des feldspaths. La modélisation numérique est un moyen de simuler ces deux processus dans un réservoir représentatif des grès étudiés. Pour cela, nous avons utilisé le programme de calcul DIAPHORE décrit précédemment. Les simulations nécessitent certaines hypothèses et conditions initiales et aux limites que nous avons définies dans le chapitre V. La modélisation numérique est alors un moyen efficace pour tester l'influence de certains paramètres sur l'évolution diagénétique : composition de l'eau (eaux douces, eaux marines), composition minérale du réservoir, température (25 à 100°C). Nous pourrions alors mieux cerner les conditions nécessaires à la formation de kaolinite et à l'albitisation dans un grès. Nous avons également mis en évidence l'existence d'une distribution particulière de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group dans l'espace de composition chimique. Cette répartition a été attribuée aux transformations diagénétiques. En comparant les compositions chimiques du réservoir simulé avec la distribution observée, nous pourrions proposer un « scénario » réaliste pour rendre compte des transformations diagénétiques qui ont affecté les grès fluviodeltaïques.

I. Simulations à température constante

A. Choix des eaux

Les eaux utilisées dans ces simulations sont des eaux superficielles, météoriques ou marines. La composition de l'eau de mer est relativement constante et bien connue, il n'y a donc pas de difficulté pour la définir. Les eaux météoriques sont, en revanche, très variables, et couvrent un large spectre de composition chimique. Deux principaux paramètres vont contrôler la signature chimique et la salinité de ces eaux : les terrains drainés et/ou traversés et la distance à l'océan (Meybeck, 1984). De ce fait, trois types d'eau météorique ont été choisis.

La première eau correspond à une eau de pluie soumise aux influences maritimes que nous appellerons « embruns ». Ces eaux se rencontrent dans les régions côtières, jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres à l'intérieur des terres. Leur composition correspond en première approche à une simple dilution de l'eau de mer. Cette dilution est d'autant plus marquée que l'on s'éloigne des côtes vers l'intérieur du continent (Meybeck, 1984). L'eau de type « embruns » choisie ici correspond à une eau de mer diluée 1000 fois (Krauskopf & Bird, 1995).

Le second type d'eau correspond à une eau de pluie franchement continentale, dont la teneur en sels dissous est très faible, de l'ordre de 10^{-5} mol/kg d'eau, d'après Krauskopf & Bird (1995). Dans la suite, cette eau sera appelée « eau diluée ».

Enfin, le dernier type est une eau météorique calco-carbonatée semblable aux eaux ayant traversé une couverture calcaire. Par conséquent, cette eau sera appelée « eau de nappe ».

La composition de ces eaux est détaillée dans le tableau VI.1 et la figure VI.1. Il convient de signaler que les concentrations en certains éléments tels que Al et Fe sont rarement disponibles. Nous avons pris le parti d'introduire des concentrations particulièrement basses qui s'apparentent à des valeurs minimales. Néanmoins, les simulations montrent que ces concentrations sont très rapidement modifiées, prenant alors des valeurs correspondant à l'équilibre entre le fluide et les minéraux. Par ailleurs, les sulfates, qui peuvent être des constituants majeurs des eaux superficielles, n'ont pas été introduits dans nos simulations. Toutefois, afin de respecter l'électroneutralité de la solution, la charge anionique excédentaire pouvant résulter de cette limitation a été reportée dans la concentration en chlore.

type d'eau	Na	K	Ca	Mg	Fe	Si	Al	C	Cl
marine	0,50	$1,1.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$5,6.10^{-2}$	$5,6.10^{-5}$	$7,6.10^{-5}$	8.10^{-9}	$7,3.10^{-3}$	0,64
eau de nappe	2.10^{-4}	2.10^{-5}	$2,9.10^{-3}$	3.10^{-4}	$5,4.10^{-5}$	2.10^{-4}	10^{-10}	$7,1.10^{-3}$	$3,5.10^{-4}$
embruns	5.10^{-4}	1.10^{-5}	1.10^{-5}	$5,4.10^{-5}$	$5,6.10^{-8}$	10^{-6}	10^{-10}	7.10^{-6}	$6,3.10^{-4}$
eau diluée	10^{-5}	$3,1.10^{-7}$	2.10^{-7}	5.10^{-7}	$5,6.10^{-9}$	10^{-6}	10^{-10}	$3,3.10^{-7}$	$1,7.10^{-5}$
eaux de rivière	$5,4.10^{-3}$	3.10^{-4}	$2,3.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$	$7,3.10^{-6}$	$4,3.10^{-4}$	4.10^{-5}	3.10^{-3}	$3,2.10^{-3}$
	- $1,7.10^{-5}$	- 7.10^{-6}	- 5.10^{-6}	- $4,1.10^{-6}$	- $1,8.10^{-7}$	- $6,5.10^{-5}$	- 4.10^{-7}	- $1,1.10^{-5}$	- $8,4.10^{-6}$

Tableau VI.1 : Composition élémentaire (en mol/kg d'eau) des eaux utilisées dans les simulations (représentées en gras). Pour comparaison, une gamme de composition des eaux de rivière est fournie. Cette compilation repose sur les données de Michard (1989), Krauskopf & Bird (1995), White (1997). Pour le fer et l'aluminium, les gammes proposées ne sont que très partielles, en raison de la rareté des données disponibles.

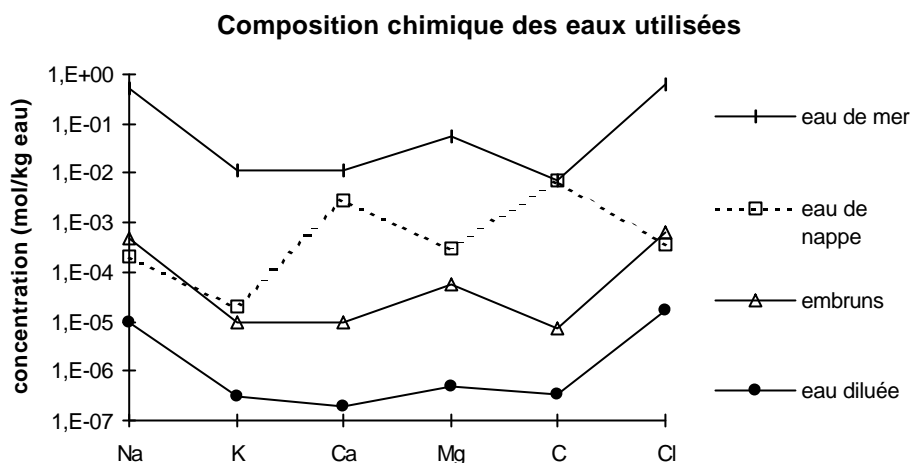


Figure VI.1 : Spectre de composition élémentaire des eaux douces et salées retenues pour les simulations. D'après Michard (1989) et Krauskopf & Bird (1995).

B. Evolution en système clos

La réalisation d'essais en système clos, i.e. sans circulation de fluide, est une étude préliminaire qui permet de connaître l'état d'équilibre ou de déséquilibre du système initialement défini. On peut ainsi d'une part déterminer si les minéraux constitutifs de la roche peuvent coexister et d'autre part évaluer les modifications nécessaires à la mise à l'équilibre entre l'eau et la roche.

Dans les simulations sans écoulement, réalisées à diverses températures, le système parvient relativement rapidement (en quelques centaines de milliers d'années généralement) à un état d'équilibre. Ces essais permettent de juger de la stabilité des différents minéraux dans le système géochimique défini. Il apparaît ainsi deux ensembles de résultats importants, l'un concernant les micas et l'illite, dont le comportement est indépendant des conditions chimiques choisies et l'autre les feldspaths plagioclases dont l'évolution est très dépendante de ces mêmes conditions. Ces résultats sont présentés sur les figures VI.2 et VI.3 et explicités dans les paragraphes qui suivent.

1. Stabilité des feldspaths plagioclases

Le comportement de l'anorthite ou de l'oligoclase, plagioclase intermédiaire, diffère suivant la température, l'introduction d'une contrainte sur la $p\text{CO}_2$, et la chimie des eaux.

Ainsi, lorsque la pression partielle de CO_2 est fixée (entre 10^{-5} et 0,4 bar, suivant le type d'eau et la température considérés), l'anorthite est totalement détruite dans les systèmes simulés, quelles que soient la température et la nature de l'eau présente dans le système (figure VI.2A). En effet, le système est surdéterminé avec de telles conditions (voir l'exemple 1 traité dans le paragraphe I.B.4 du chapitre précédent, le nombre de degrés de liberté du système vaut -1). Par conséquent, le système considéré contient une phase en trop. En l'occurrence, dans notre cas, les simulations montrent que l'anorthite est dissoute au profit du quartz, de la kaolinite et de la calcite. En revanche, en l'absence de

contrainte sur la pression partielle de CO_2 , l'anorthite est tout à fait stable lorsque l'eau de pore est une eau de faible salinité ; elle est partiellement dissoute dans le cas d'une eau marine, quelle que soit la température.

De même, l'oligoclase ne subsiste qu'en l'absence de contrainte sur la $p\text{CO}_2$ (figures VI.2B, C et D). Par ailleurs, la stabilité de ce feldspath croît avec la température et pour des eaux peu salées. En effet, à 25°C , la quantité de plagioclase dissous est d'autant plus importante que l'eau est salée. Sa dissolution entraîne la formation d'albite. A 100°C , les transformations sont très faibles (en contexte marin) ou même inversées (en contexte météorique), avec la dissolution partielle de l'albite au profit de l'oligoclase.

2. Stabilité des micas et de l'illite

A la différence des plagioclases, l'introduction d'une contrainte sur la pression partielle de CO_2 n'a pas d'influence sur la stabilité des micas et de l'illite. Dans les systèmes considérés, contenant systématiquement les minéraux quartz, albite, feldspath potassique, anorthite (ou oligoclase), calcite, et un mica, la stabilité de ce dernier dépend du phyllosilicate considéré. Ainsi, pour toutes les eaux, et toutes les températures testées, la muscovite est instable et totalement détruite au profit du feldspath potassique et de la kaolinite (figure VI.3A). Ceci est lié au fait que le système est surdéterminé (voir l'exemple 3 traité dans le paragraphe I.B.4 du chapitre précédent, le nombre de degrés de liberté du système vaut -1). Par conséquent, le système choisi contient une phase de trop, qui s'avère être la muscovite dans notre cas. En revanche, si l'on considère la phengite, mica potassique contenant par ailleurs du fer et du magnésium, il n'y a pas de transformation perceptible affectant le mica, quels que soient le type d'eau et la température testés (figure VI.3B). En effet, la variance est positive dans ce cas (voir l'exemple 4 traité dans le paragraphe I.B.4 du chapitre précédent, le nombre de degrés de liberté du système vaut 1).

La présence d'illite en plus de la phengite dans le système entraîne une évolution minéralogique qui ne dépend que de la température, quelle que soit l'eau considérée, avec ou sans contrainte de $p\text{CO}_2$. A 25°C , la quantité d'illite initialement présente dans le réservoir (0,5 % en proportion volumique de la roche totale) ne suffit pas à équilibrer l'eau avec la roche (figure VI.3C). Ceci entraîne la dissolution totale de l'illite au profit de la kaolinite, du feldspath potassique et de la phengite. La stabilité de l'illite croît cependant avec la température et, à 100°C , la transformation est alors inversée, avec la destruction totale de la kaolinite initialement présente (figure VI.3D).

Les systèmes définis précédemment font état d'un déséquilibre interne au système géochimique utilisé. Celui-ci étant caractérisé, nous pouvons étudier les transformations engendrées par la circulation de fluides superficiels non équilibrés avec les minéraux au sein du réservoir. Dans la suite, la muscovite, instable dans nos systèmes, ne sera plus considérée. En revanche, les feldspaths plagioclases seront pris en compte, en raison de leur comportement variable selon le système défini.

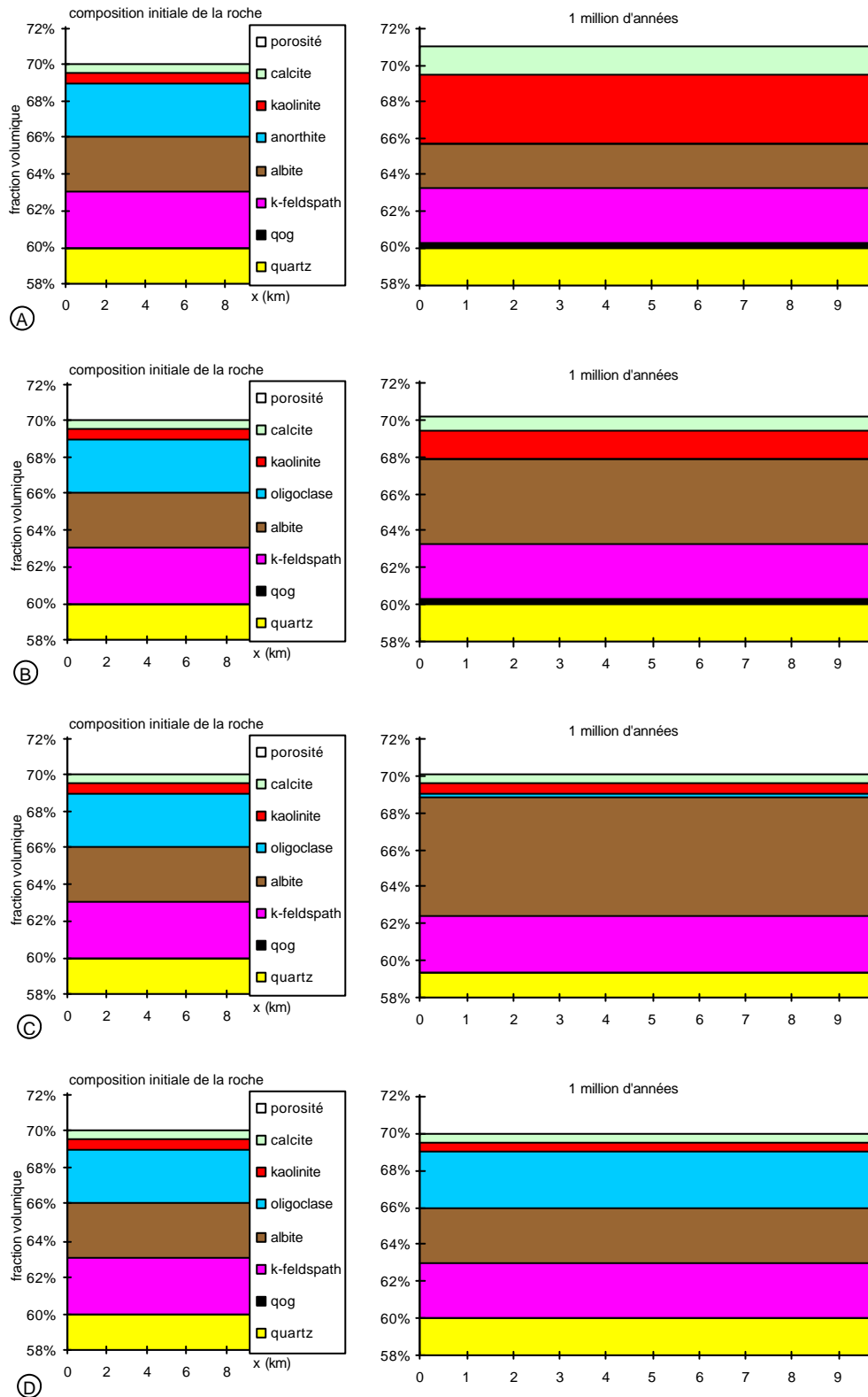


Figure VI.2: Evolution du grès simulé en l'absence d'écoulement (système clos). Influence de la température, du plagioclase considéré et de l'introduction d'une contrainte sur la $p\text{CO}_2$. qog : surcroissances de quartz.

- A. Le plagioclase est l'anorthite. Conditions de simulation : 25°C , eau marine et $p\text{CO}_2$ fixée à 10^{-2} bar.
- B. Le plagioclase est l'oligoclase (An_{25}). Conditions de simulation : 25°C , eau marine et $p\text{CO}_2$ fixée à 10^{-2} bar.
- C. Conditions de simulation : oligoclase, 25°C , eau marine, absence de contrainte sur la $p\text{CO}_2$.
- D. Conditions de simulation : oligoclase, 100°C , eau marine, absence de contrainte sur la $p\text{CO}_2$.

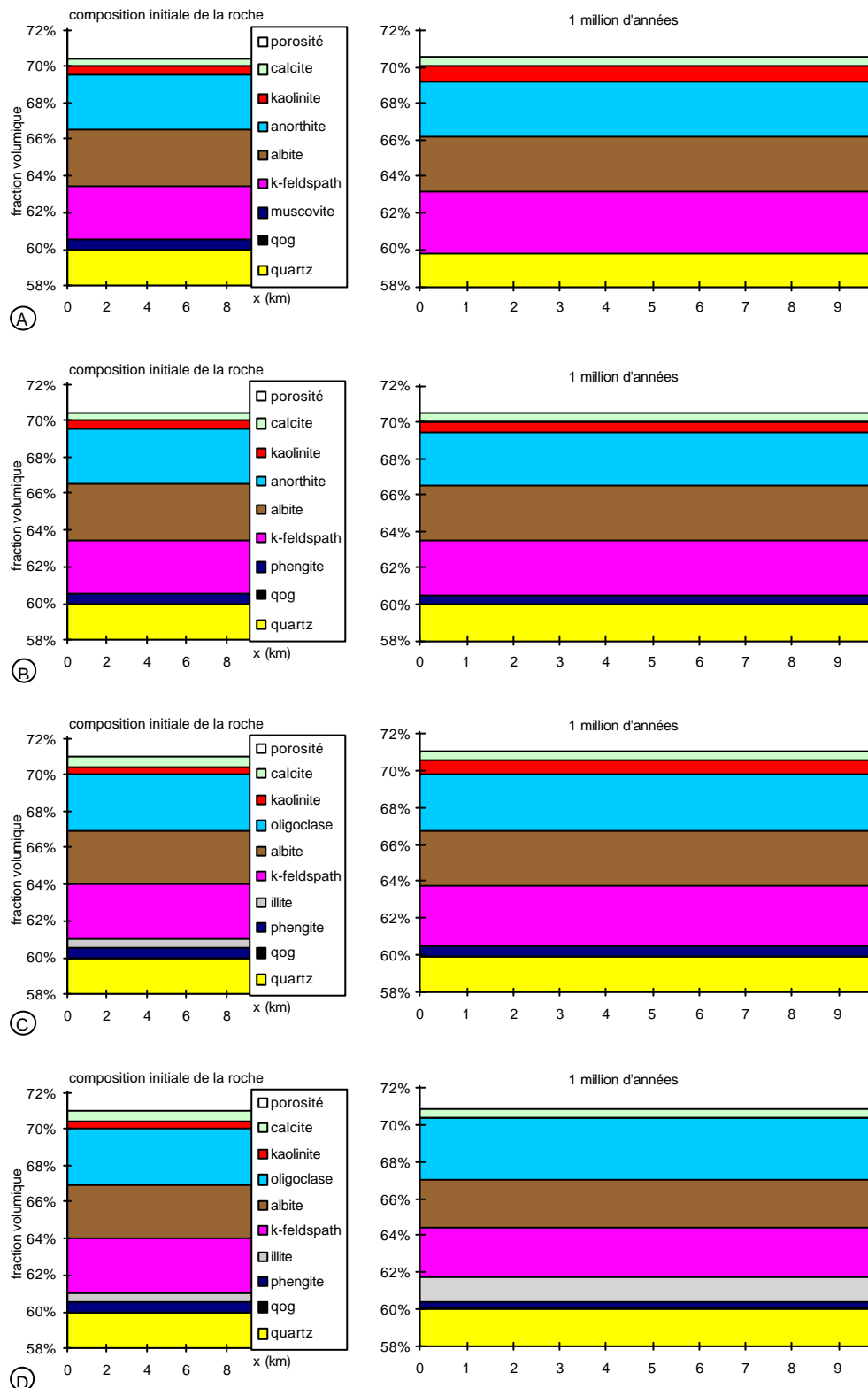


Figure VI.3 : Evolution du grès simulé en l'absence d'écoulement (système clos). Influence de la température, de la présence de micas et d'illite. La $p\text{CO}_2$ n'est pas imposée dans ces essais.

- A. Le mica considéré est la muscovite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).
- B. Le mica considéré est la phengite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).
- C. Présence de phengite et d'illite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).
- D. Présence de phengite et d'illite. Conditions de simulation : 100°C, eau de nappe (calco-carbonatée).

C. Evolution en système ouvert

1. Circulation d'eaux météoriques

a. Simulation de référence

La simulation réalisée à 25°C avec le système calcite-quartz-kaolinite-albite-feldspath K-anorthite peut servir de point de comparaison avec les autres configurations testées. Cet essai correspond à l'infiltration d'une eau de nappe (la vitesse de Darcy est de l'ordre de 6 cm/an ; il en est de même pour toutes les simulations présentées par la suite). Sur le plan thermodynamique, cette eau est au voisinage de l'équilibre pour le quartz et la calcite et sous-saturée vis-à-vis de tous les aluminosilicates. Par ailleurs, dans cet exemple, nous n'avons pas introduit de contrainte sur la $p\text{CO}_2$. L'évolution du système est caractérisée par la propagation de trois fronts de réaction successifs vers l'aval (figure VI.4a).

- Le premier front de réaction correspond à la dissolution de l'anorthite avec la formation de kaolinite et d'albite principalement, mais également de calcite. Cette réaction consomme de la silice, obtenue par dissolution du quartz. Ce front est initié très tôt et sa vitesse d'avancement est rapide, de l'ordre de 1500 m par million d'années.
- Sur le deuxième front de réaction, l'albite se dissout, tandis que se forment du feldspath potassique et de la kaolinite. De la calcite et une faible quantité de quartz précipitent également. Ce front est déplacé vers l'aval plus lentement que le précédent (environ 500 m par million d'années).
- Enfin, le troisième front voit disparaître le feldspath potassique au profit du quartz, de la kaolinite et de la calcite. La quantité de quartz secondaire formée devient importante. Ce dernier front est beaucoup plus lent que les deux précédents : sa vitesse de propagation est de l'ordre de 200 m par million d'années.

Les différentes réactions qui ont lieu dans le système entraînent la formation de quatre zones à minéralogie distincte au sein du réservoir. Par conséquent, les tampons minéralogiques qui contrôlent la composition de l'eau dans chaque zone sont différents. A cette hétérogénéité est donc associée une zonation de la composition de l'eau entre l'amont et l'aval. Dans chacune des zones à minéralogie donnée, la composition de l'eau est homogène. Elle est, en revanche, brutalement modifiée aux limites de chacune des zones (figure VI.4b). Ces structures sont analysées et discutées sur le plan théorique par Cassou (2000).

Aux températures plus élevées, les variations par rapport à la séquence précédente sont mineures et concernent essentiellement le feldspath plagioclase, plus stable : ainsi, le front de réaction se propage moins rapidement vers l'aval (1000 m/Ma à 100°C). L'altération des feldspaths alcalins est, en revanche, semblable aux différentes températures.

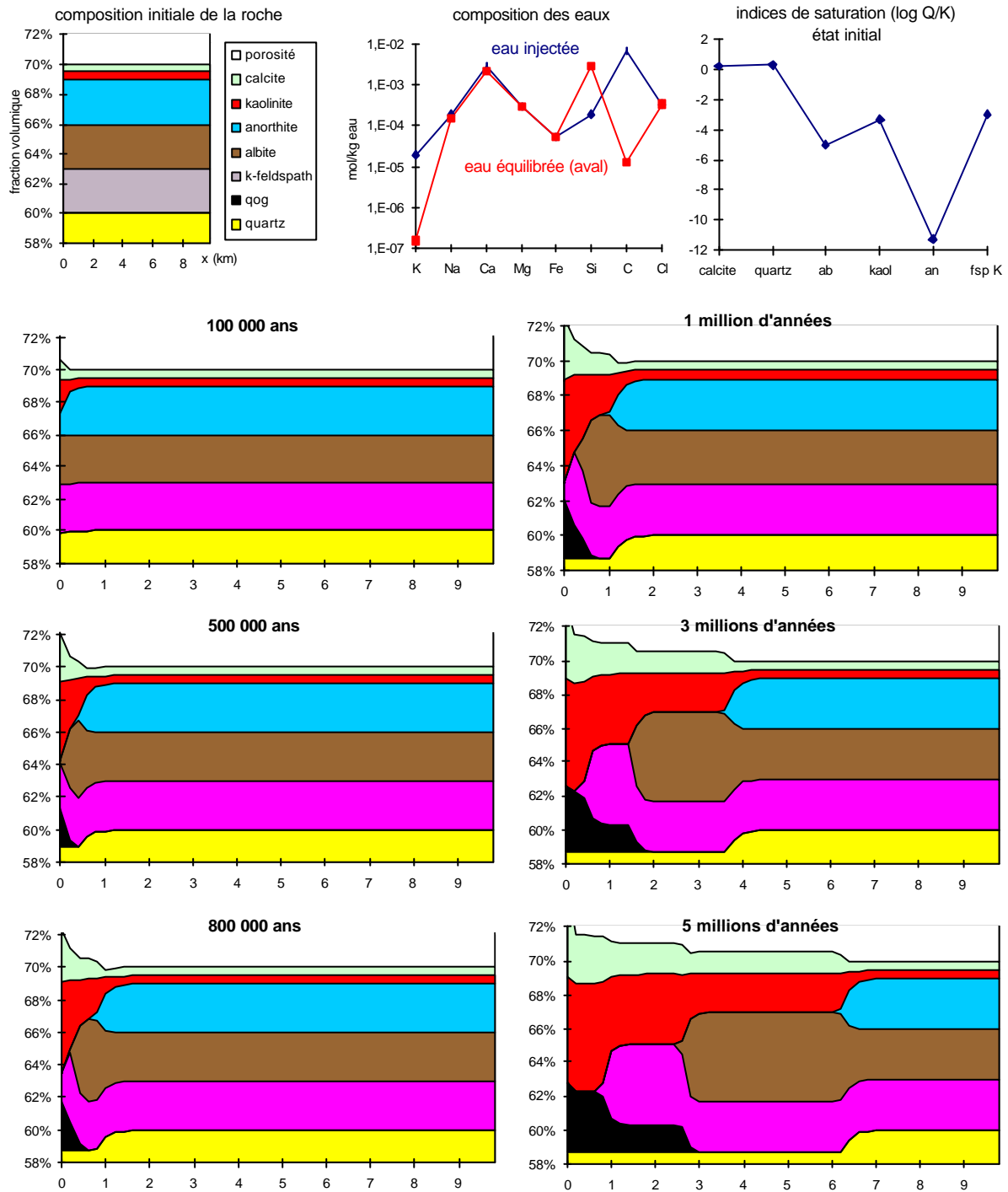


Figure VI.4a : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée. On peut observer la propagation de trois fronts de réactions successifs de l'amont vers l'aval, correspondant à l'altération des feldspaths et à la précipitation de kaolinite et de calcite.

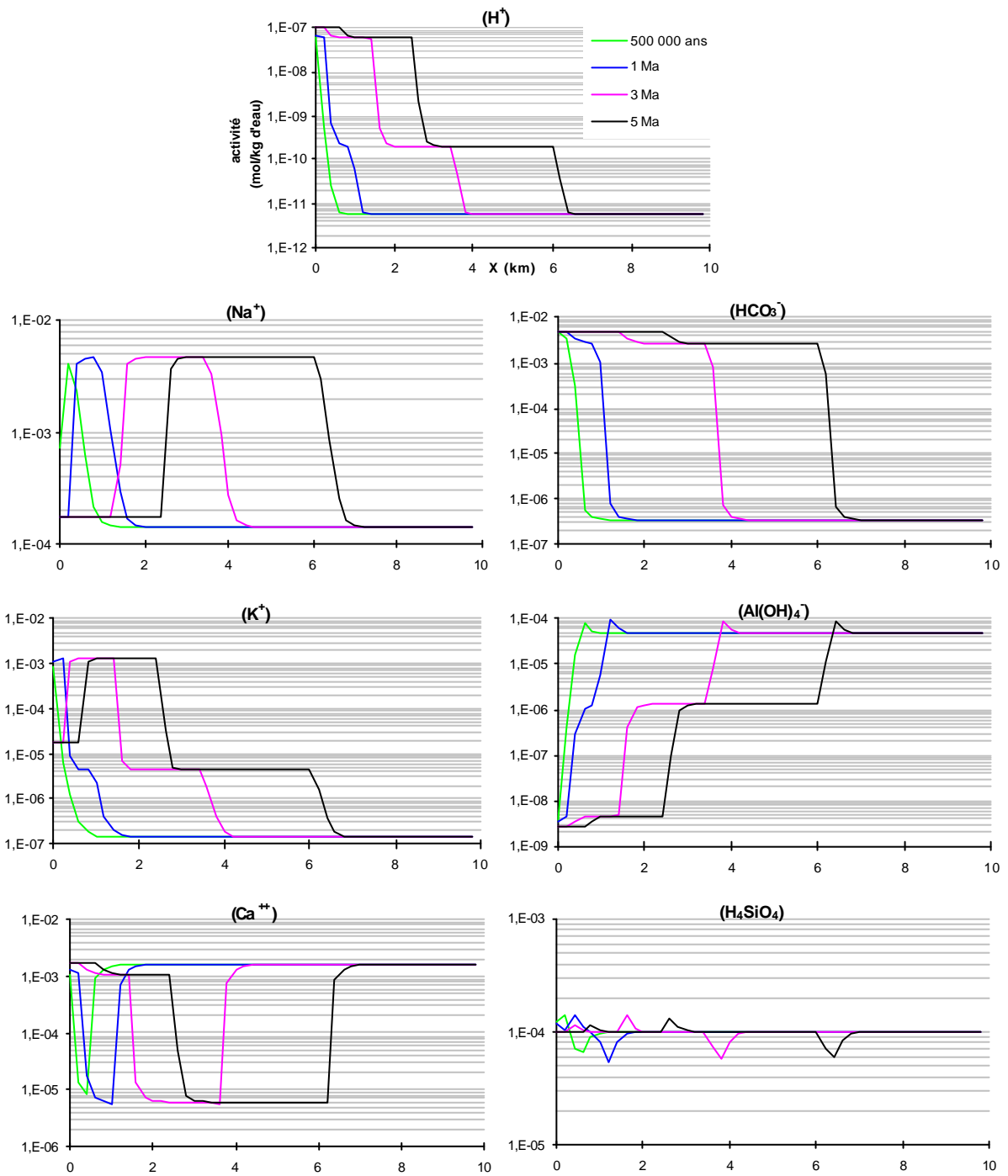


Figure VI.4b : Evolution de la composition chimique de l'eau interstitielle dans les conditions précédentes. Les fronts de réaction entraînent des variations brutales des activités des espèces aqueuses. Entre deux fronts de réaction, la composition de l'eau est constante.

b. Influence de la composition du feldspath plagioclase

L'introduction d'un feldspath plagioclase intermédiaire, l'oligoclase (An_{25}), au lieu du pôle pur calcique, modifie la séquence précédente (figure VI.5), bien que l'on conserve trois fronts de réaction. A 25°C, au bout de 5 millions d'années, le plagioclase est totalement dissous sur l'ensemble du système, la réaction est donc plus rapide que précédemment. De plus, la dissolution entraîne essentiellement la formation d'albite. La kaolinite n'est formée qu'accessoirement. Ce résultat était attendu puisque l'oligoclase considéré est une solution solide constituée de 75 % d'albite, qui est directement convertie en albite pure. La consommation de quartz est, de ce fait, plus limitée.

Conformément aux remarques relatives aux simulations en système fermé, pour des températures supérieures à 80°C, la tendance s'inverse. L'oligoclase se forme alors au détriment de l'albite, avec consommation de calcite et de kaolinite.

c. Présence de phengite et d'illite dans le système géochimique

La présence de phengite et d'illite modifie quelque peu la séquence de référence. Pour les essais à 25, 50 et 80°C, l'illite est totalement dissoute conformément aux résultats relatifs aux simulations en système fermé. Par ailleurs, la dissolution de l'albite se fait au profit de la phengite, plutôt que du feldspath potassique (figure VI.6). Toutefois, la phengite ne se forme que temporairement. Dès que l'albite a totalement disparu, la phengite commence en effet à se dissoudre, au profit de la kaolinite et du feldspath potassique. La calcite précipite également, alors que le quartz est légèrement altéré. Enfin, le feldspath-K est dissous à son tour, conformément aux résultats précédents.

Aux plus hautes températures (100°C), l'illite et la phengite (à l'exception d'une zone intermédiaire où le mica est dissous) sont stables et se forment au détriment du feldspath potassique, dissous dans la partie amont (figure VI.7). Cependant, la kaolinite n'en demeure pas moins le seul minéral alumineux final.

d. Autres eaux météoriques

Les essais décrits ci-dessus ont été également effectués avec les deux autres types d'eau météorique (embruns et eau diluée). Les résultats sont comparables pour les deux familles d'eau. Néanmoins, il en ressort des différences importantes avec les simulations relatives à une eau calco-carbonatée, comme on peut le constater sur la figure VI.8. En effet, même si l'on retrouve qualitativement les fronts de réaction observés précédemment, les bilans relatifs à ces réactions ne sont pas semblables. Ainsi, du fait de la faible activité des carbonates, il n'y a plus (ou très peu) de formation de calcite associée à la dissolution des divers aluminosilicates. De manière plus générale, la faible charge en cations des eaux semble limiter la formation de minéraux transitoires, comme l'albite en remplacement du plagioclase ou le feldspath potassique en remplacement de l'albite.

Enfin, les fronts de réaction se propagent plus lentement vers l'aval. Les eaux sont donc relativement moins agressives, malgré une sous-saturation des eaux bien plus importante (figure VI.8).

e. Simulations à pression partielle de CO₂ imposée

Nous avons vu précédemment que les plagioclases ne peuvent pas être stables dans les systèmes étudiés avec une telle condition. La comparaison n'a donc d'intérêt que pour les réactions affectant les autres minéraux du système. Les transformations sont qualitativement similaires et la séquence diagénétique est conservée. Cependant, l'introduction d'une contrainte sur la pCO₂ (fixée alors à une valeur comprise entre 10⁻⁵ et 7.10⁻² bar, suivant le type d'eau et la température considérés) permet de conserver le caractère acide des eaux. Par conséquent, il en résulte un avancement des réactions et une destruction des aluminosilicates beaucoup plus rapide. Ainsi, avec le système défini pour la simulation de référence (25°C), l'albite est totalement lessivée en moins d'un million d'années, alors qu'elle subsiste au-delà de 5 millions d'années en l'absence d'une contrainte sur la pCO₂. La composition finale du grès, en amont, est alors réduite à l'assemblage quartz-calcite-kaolinite.

2. Circulation d'eaux marines

a. Simulation de référence

Les simulations présentées ici ont été effectuées avec des eaux à caractère marin, légèrement modifiées par rapport à l'eau de mer en raison de l'évolution particulière et peu réaliste du système (*cf. infra*). Ces modifications concernent essentiellement la teneur en potassium. La concentration retenue représente en effet environ un sixième de la concentration en K de l'eau de mer « normale ». Même si, quantitativement, cette différence est importante, il paraît raisonnable de prendre en compte une eau de mer quelque peu évoluée à la suite des transformations qui affectent les tous premiers mètres de sédiments (Sayles, 1979). La simulation de référence, réalisée à 25°C avec le système calcite-quartz-kaolinite-albite-feldspath K-anorthite, présente trois fronts de réaction successifs qui concernent les mêmes transformations que celles observées dans le cas d'une circulation d'eau météorique, avec toutefois des différences relatives aux vitesses de propagation des fronts et aux proportions des produits des réactions (figure VI.9).

- Le premier front de réaction correspond à la dissolution de l'anorthite. Il se propage très rapidement et la dissolution du plagioclase calcique est complète avant 500 000 ans. Elle entraîne la formation d'albite uniquement. Par conséquent, la consommation de quartz est plus importante (près de 4 % volumique) que dans le contexte météorique où elle représente moins de 2 % en volume. De plus, tout l'aluminium disponible est consommé par l'albite, il ne se forme pas de kaolinite secondaire. Enfin, le calcium est évacué du système, il ne se forme pas de calcite.

- Le deuxième front de réaction concerne la dissolution de l'albite associée à la formation de feldspath potassique, de kaolinite et de calcite. Cette réaction est plus rapide que dans le contexte météorique. Le calcium nécessaire au carbonate est alors apporté par le fluide.
- Enfin, le troisième front de réaction est relatif à la dissolution du feldspath potassique au profit du quartz et de la kaolinite. Par ailleurs, la calcite est dissoute totalement dans cette partie du réservoir. Cette variation dans le comportement du carbonate est à relier à l'évolution du pH. Légèrement basique (~7,9) dans la partie aval, contenant de l'albite, il prend des valeurs intermédiaires (6,8), après dissolution du feldspath sodique, puis devient acide (~5,4) lorsque le feldspath-K est détruit. La calcite précipite donc lorsque le milieu est relativement neutre.

Si l'eau injectée est une eau de mer non modifiée, les premières mailles du système sont caractérisées par la formation d'une quantité élevée de feldspath K (plus de 10 %, en volume, en 5 millions d'années) au détriment de la kaolinite et du quartz, aboutissant localement à un enrichissement en potassium extrêmement important et difficilement acceptable.

Aux températures plus élevées, l'albite est plus stable : le front de réaction albite/feldspath K avance plus lentement vers l'aval.

b. Influence de la composition du feldspath plagioclase

A la différence du contexte météorique, la prise en compte d'un plagioclase intermédiaire tel que l'oligoclase ne modifie pas la séquence diagénétique précédemment décrite. Seule les proportions des minéraux concernés par cette réaction (quartz et albite) sont modifiées : l'albite secondaire est ainsi relativement moins abondante.

c. Présence de phengite et d'illite dans le système géochimique

La présence de phengite et d'illite dans le système en contexte marin n'entraîne que peu de différences avec les simulations traitées en contexte météorique. On retrouve ainsi la même séquence de transformations à 25°C. Cependant, à 100°C, l'illite devient un minéral secondaire majeur dans la mesure où elle se forme au détriment de la kaolinite et de la phengite et remplace, en amont, le feldspath potassique. Ainsi, en amont, la composition est réduite à l'assemblage calcite-quartz-illite qui s'oppose à l'assemblage calcite-quartz-kaolinite caractéristique des températures plus faibles (25 à 80°C).

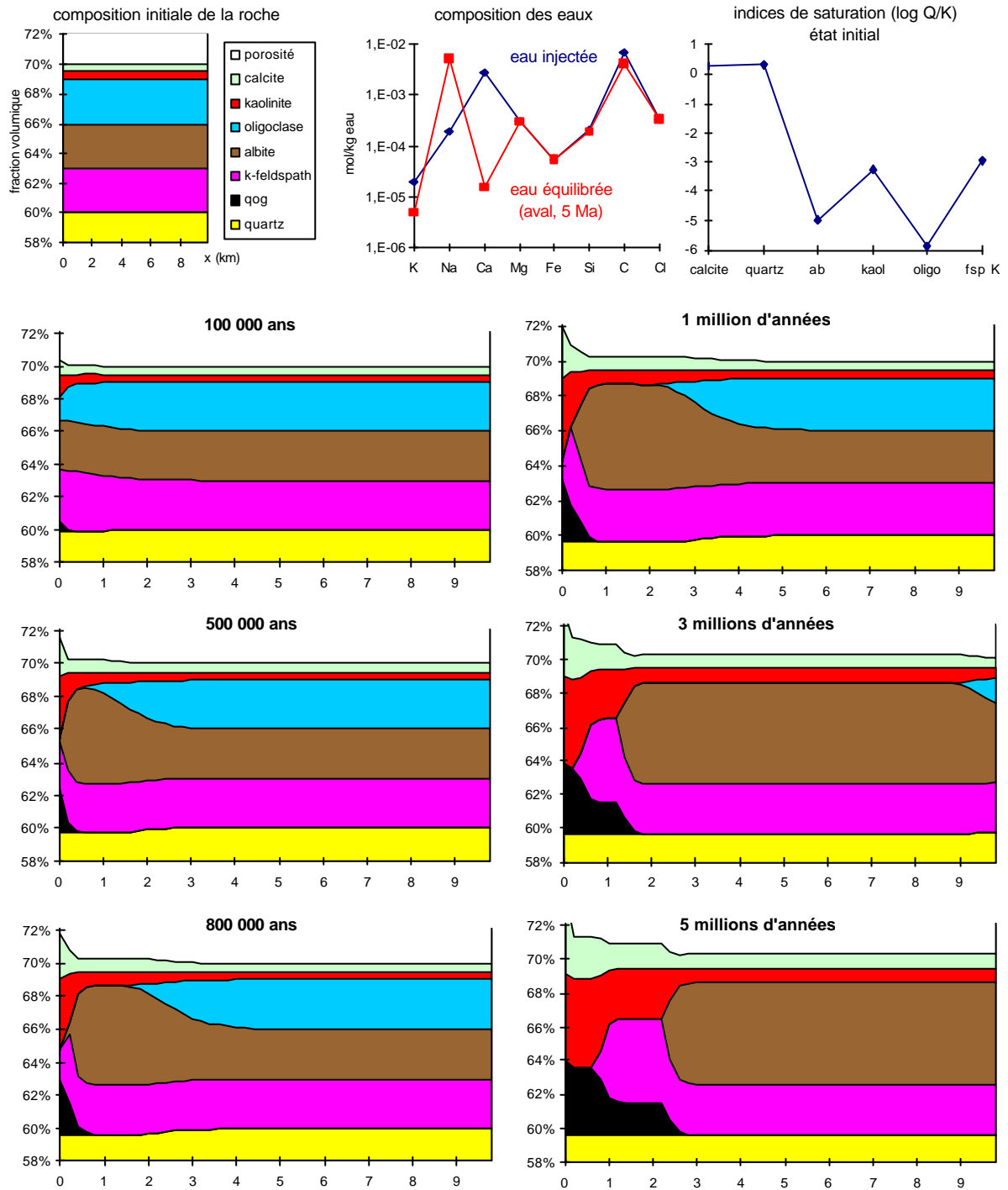


Figure VI.5 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, oligoclase. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée. L'introduction de l'oligoclase dans le système ne modifie pas la séquence diagénétique observée précédemment. En revanche, le bilan relatif à la destruction du plagioclase calcique diffère par la formation plus limitée de kaolinite, la formation massive d'albite et l'absence de consommation du quartz.

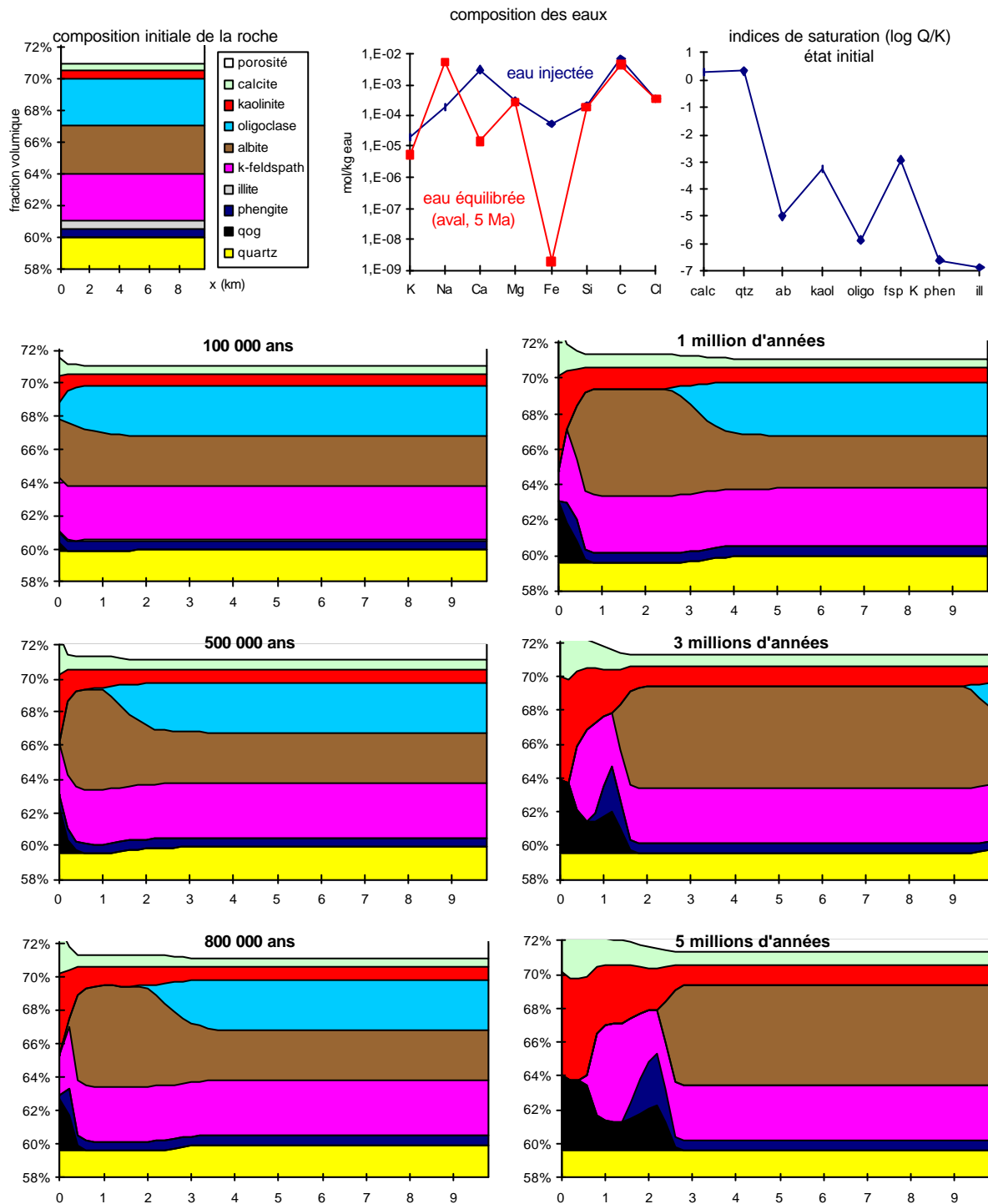


Figure VI.6: Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, oligoclase, phengite et illite. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée. L'illite est rapidement éliminée du réservoir. La présence de phengite introduit un nouveau front de dissolution intermédiaire entre ceux de l'albite et du feldspath potassique.

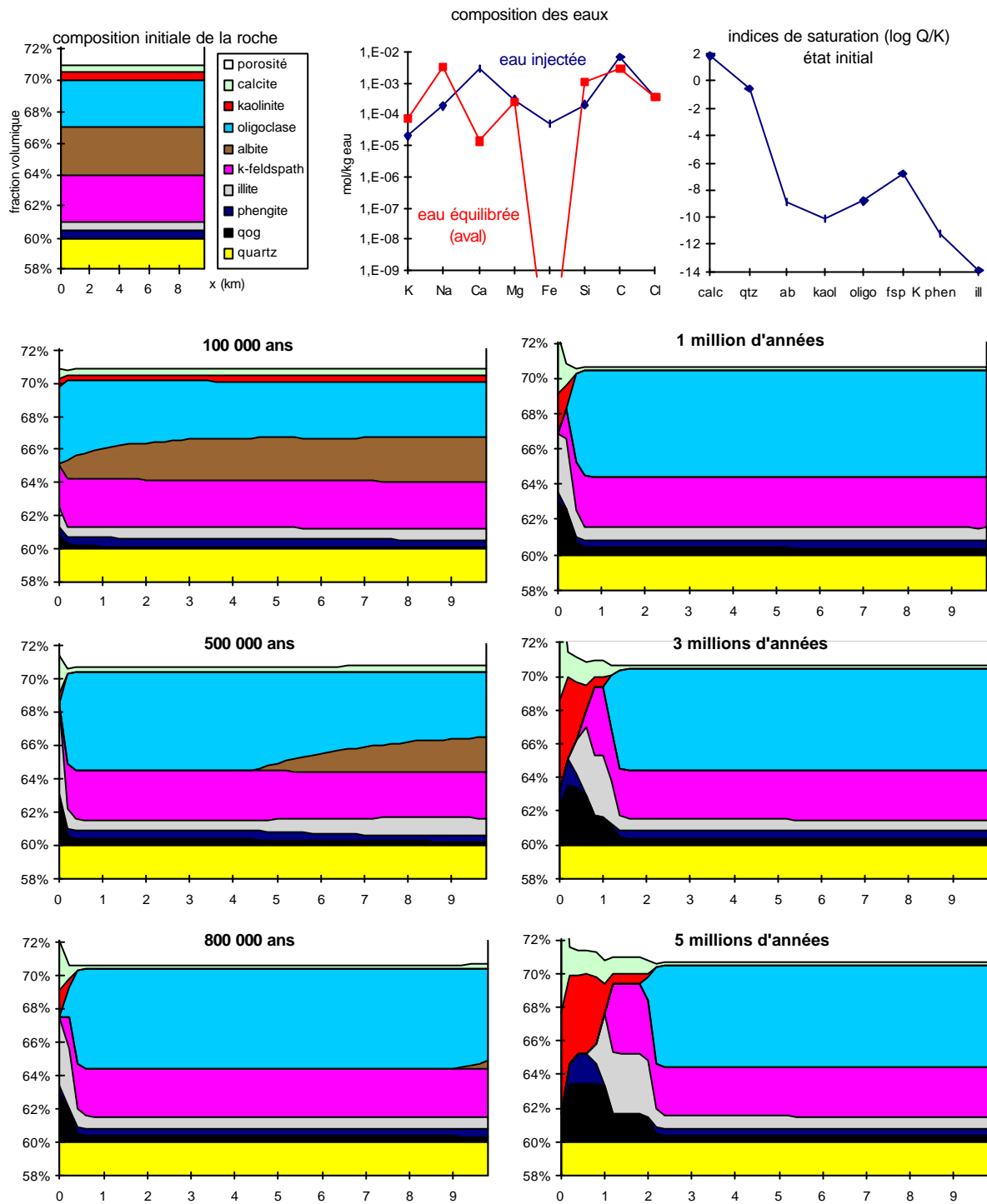


Figure VI.7 : Evolution de la composition minérale d'un grès, dans les mêmes conditions que pour la figure VI.6, à l'exception de la température, fixée ici à 100°C.

Dans ces conditions, l'illite est beaucoup plus stable et se forme au détriment de la kaolinite. Par ailleurs, l'altération des feldspaths donne lieu à la précipitation d'illite.

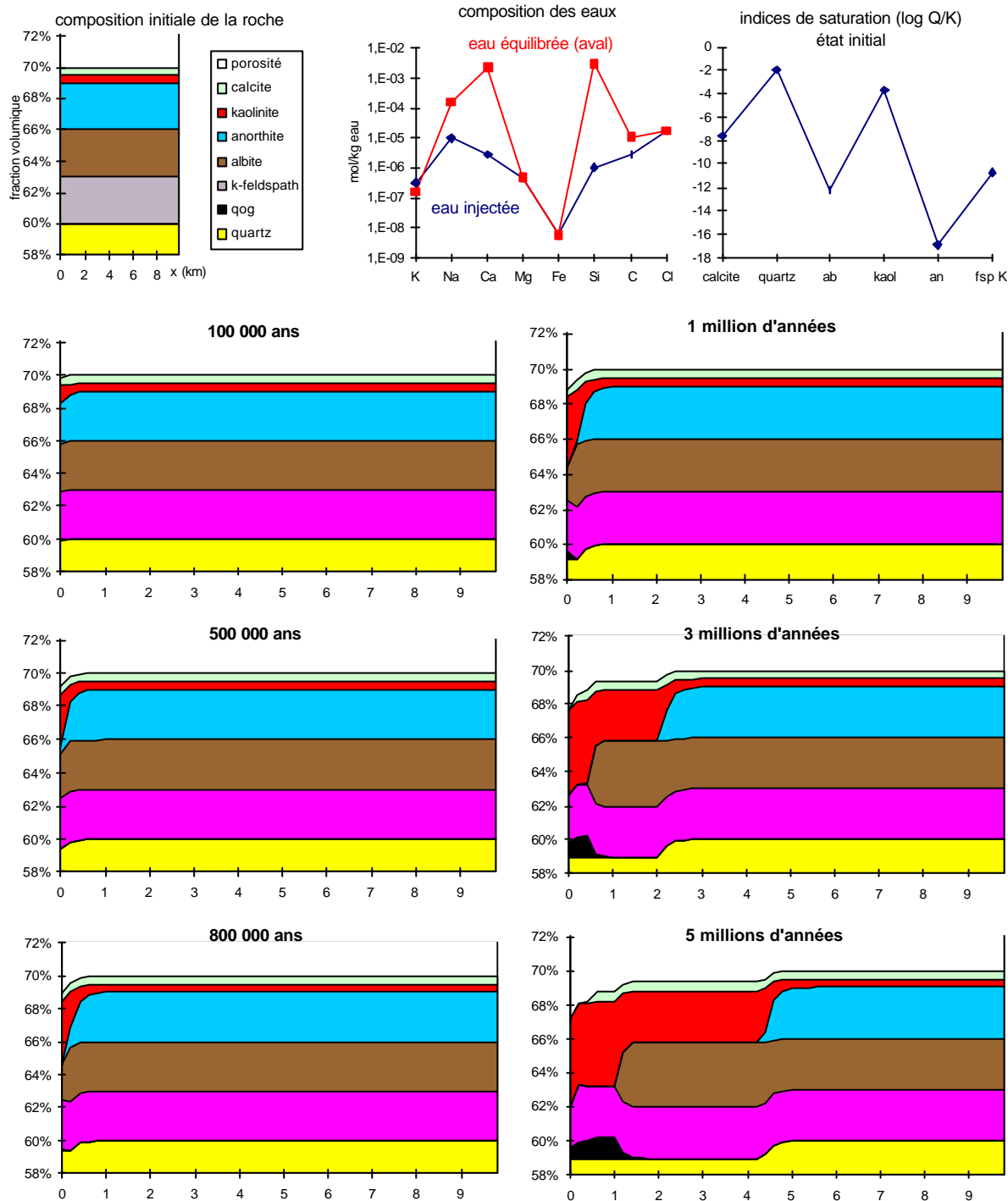


Figure VI.8 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau diluée, à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée. La comparaison avec la figure VI.4a montre que les fronts de dissolution des feldspaths progressent moins vite. De plus, la calcite n'est plus associée à ces dissolutions successives.

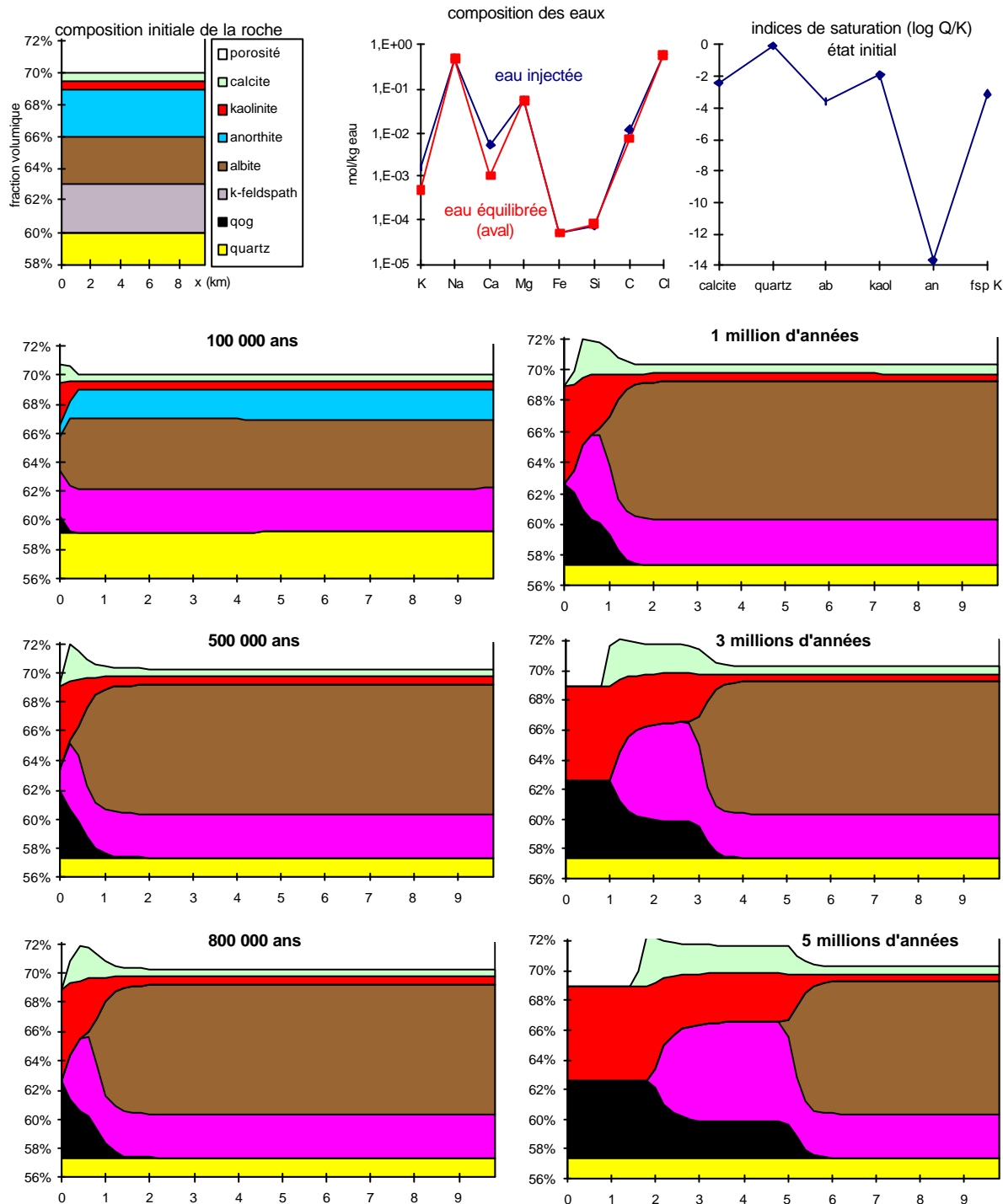


Figure VI.9 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau marine, à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

La séquence diagénétique d'altération des feldspaths n'est pas modifiée par rapport aux situations précédentes. En revanche, l'activité élevée du sodium permet de précipiter de l'albite en grande quantité, lors de la dissolution du plagioclase calcique.

d. Simulations à pression partielle de CO₂ imposée

Les remarques faites pour les simulations en contexte météorique avec une pression partielle de CO₂ imposée (valeurs comprises entre 10⁻² et 0,4 bar, suivant la température considérée) sont toujours valables ici.

D. Discussion

1. Généralités

a. Evolution de la composition minérale du réservoir

Les eaux utilisées dans ces essais à température constante, représentatives des eaux de surface, sont toutes en déséquilibre avec la roche initiale, et, en particulier, sous-saturées vis-à-vis de tous les aluminosilicates considérés, malgré leurs caractéristiques chimiques très différentes (figures VI.4 à VI.9). Les réactions que l'on observe sont alors engendrées par cet écart à l'équilibre. En l'absence d'écoulement, la mise à l'équilibre de la roche et du fluide se traduit par des transformations importantes uniquement lorsque le système est surdéterminé ou bien lorsque le déséquilibre entre l'eau et certains minéraux est tel que ces derniers sont dissous en grande quantité.

Lorsque l'on fait circuler des eaux de surface dans le réservoir, les transformations minérales sont plus nombreuses et d'une plus grande ampleur, aboutissant à une roche très peu diversifiée sur le plan minéralogique (quartz, kaolinite et, éventuellement, calcite) dans la partie amont du réservoir simulé (figures VI.4 à VI.9). La partie située à l'aval du système est en revanche peu modifiée, puisque l'eau et la roche sont équilibrées dans cette zone. Les fronts de réaction observés n'existent ainsi que par le maintien du déséquilibre entre l'eau injectée et la roche. De ce fait, les transformations quantitativement importantes que l'on observe dans les milieux naturels ne peuvent être obtenues que par circulation de fluide dans le réservoir gréseux (Giles & Marshall, 1986 ; Brosse et al., 2000).

La propagation des fronts crée une hétérogénéité de composition minérale dans le réservoir initialement homogène. Cette hétérogénéité se présente sous la forme d'un compartimentage du réservoir en zones de composition constante. Plus précisément, de l'aval vers l'amont, le passage d'une zone à l'autre se traduit par la disparition d'une ou de plusieurs phases. Cette hétérogénéité affecte également l'eau interstitielle avec la même structure. Il est ainsi remarquable de pouvoir définir des zones particulièrement étendues (plusieurs kilomètres ici) dans lesquelles la composition de l'eau est constante et totalement différente de l'eau injectée en amont d'une part et de l'eau équilibrée en aval d'autre part (figure VI.4b).

b. Evolution des propriétés pétrophysiques du réservoir

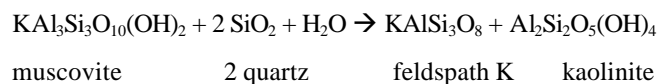
Les réactions de dissolution et de précipitation envisagées ici ont un impact très limité sur les propriétés pétrophysiques. Ainsi, la porosité totale est très faiblement modifiée par les diverses transformations minérales. C'est un résultat qui rejoint les conclusions exprimées par de nombreux auteurs, à partir d'observations pétrographiques (par exemple : Bjorlykke et al., 1989 ; Giles & DeBoer, 1990 ; Harris, 1992). Globalement, la porosité est redistribuée au sein du grès : les minéraux secondaires obstruent les pores primaires alors que dans le même temps, la dissolution des minéraux primaires tels que les feldspaths entraîne la formation d'une porosité secondaire. Ceci implique notamment que le transport des éléments les moins solubles, tels que l'aluminium qui est un constituant majeur des minéraux considérés ici, est très limitée voire nulle (Boles & Ramseyer, 1987 ; Giles & DeBoer, 1990). Nous reviendrons d'ailleurs sur la mobilité des éléments plus loin.

Les perméabilités sont également peu modifiées lors des transformations diagénétiques simulées. En effet, les réactions diagénétiques affectant les minéraux aluminosilicatés font varier la perméabilité entre 200 mD (état initial) et 160 mD environ. Seule la précipitation massive de calcite entraîne ici une dégradation notable des propriétés pétrophysiques : la perméabilité est de l'ordre de 80 mD, pour une porosité de 25,6 %, lorsque l'on précipite plus de 4 % (en volume) de calcite dans une maille (figure VI.4a).

2. Formation de kaolinite

Il apparaît clairement au vu des résultats exposés précédemment que la kaolinitisation des grès est aisément réalisée par circulation d'eau de surface jusqu'à des températures de l'ordre de 80°C, avec des vitesses et des durées de circulation qui demeurent acceptables. De telles gammes de température sont parfaitement en accord avec ce qui est proposé dans les publications (Kantorowicz, 1984, 1985 ; Fisher & Land, 1986 ; Bjorlykke, 1998). Ce processus est provoqué par l'altération et le lessivage de tous les autres minéraux aluminosilicatés présents dans la roche. Toutefois, la kaolinitisation s'accomplit suivant un ordre bien précis.

La première altération concerne la muscovite, lorsque le grès contient également du feldspath potassique. En système fermé, elle résulte en effet d'une mise à l'équilibre du grès et conduit à la formation de kaolinite et de feldspath potassique (figure VI.3A). La chimie de la solution interstitielle importe peu dans ce contexte puisqu'il s'agit d'un problème de variance du système. Ces résultats concordent avec les observations faites sur les grès du Brent (Glassmann et al., 1989 ; Hassouta, 1999). Le bilan de la réaction est semblable à celui proposé par Bjorkum et Gjelsvik (1988) :



Cette transformation a la particularité d'être isochimique pour la silice, l'aluminium et le potassium. Le choix du mica est primordial. En effet, lorsque l'on considère une phengite plutôt que la muscovite, il n'y a pas d'altération du mica (figure VI.3B). Cette différence de stabilité des micas, liée à leur nature, pourrait rendre compte de l'état très variable des micas potassiques dans les grès, les uns étant totalement kaolinisés, les autres non altérés.

L'altération des feldspaths, qui nécessite pour sa part la circulation d'un fluide, intervient ensuite suivant un ordre invariable, identique à celui observé dans les profils d'altération de surface (Grant, 1963 ; Nesbitt et al., 1980, 1996; Van de Kamp & Leake, 1994). Cet ordre reflète la stabilité relative de ces minéraux dans les contextes étudiés : altération des plagioclases calciques, puis sodiques, le feldspath potassique étant le minéral le plus stable. Cette séquence diagénétique, reproduite par les simulations, respecte également le schéma proposé par Bjorlykke & Aagaard (1992) et les observations sur les grès enfouis de la Mer du Nord (Giles & DeBoer, 1990 ; Harris, 1992).

Il est remarquable de constater que les eaux testées, malgré des caractéristiques chimiques contrastées, ont qualitativement un comportement semblable vis-à-vis des aluminosilicates. Ceci est en fait peu étonnant si l'on s'attarde sur le degré de saturation des diverses eaux vis-à-vis des différents minéraux (figures VI.4 à VI.9). On constate en effet que, pour une large gamme de température, les eaux sont sous-saturées vis-à-vis des feldspaths et de la kaolinite, à des degrés divers mais suivant un ordre identique : les eaux sont très sous-saturées vis-à-vis des plagioclases calciques, puis, dans une moindre mesure par rapport à l'albite et au feldspath-K, et plus faiblement sous-saturées vis-à-vis de la kaolinite.

Les bilans des réactions en jeu dans la séquence diagénétique dépendent notamment des conditions de simulation et des systèmes considérés, plus précisément de leur variance. Ainsi, lorsque la pression partielle de CO₂ est imposée, la destruction des différents feldspaths se fait au profit du quartz, de la kaolinite et éventuellement de la calcite. Ce sont les seuls produits des réactions. En revanche, en l'absence d'une telle contrainte, les minéraux résultant de l'altération sont plus nombreux, avec notamment la formation transitoire de feldspaths (albite à partir des plagioclases calciques et feldspath potassique à partir de l'albite), en plus de la kaolinite.

Toutefois, si conformément au point de vue de Giles & DeBoer (1990), les eaux de surface, quelles qu'elles soient (jusqu'à une certaine limite), autorisent la précipitation de kaolinite, la quantité abondante du minéral néoformée n'est pas identique dans toutes les configurations. Ainsi, l'altération des plagioclases calciques donne lieu à la formation de kaolinite secondaire en quantité importante lorsque l'eau injectée est une eau douce (figures VI.4a et VI.8). A l'opposé, l'apport d'eau de mer entraîne la formation importante d'albite à partir des plagioclases calciques et la kaolinite n'est qu'accessoire (figure VI.9). Par ailleurs la capacité d'altération des eaux est visiblement dépendante de leur force ionique (i.e. leur contenu en ions), ainsi que le montrent Michard (1982) et Hanor (1994 ; 1996). A

moins de maintenir le caractère acide du fluide (*via* l'imposition de $p\text{CO}_2$), les eaux douces ont un potentiel de lessivage plus limité (figure VI.8) que les eaux à salinité élevée comme l'eau de mer. En effet, dans le second cas, bien que les feldspaths formés de manière transitoire soient abondants, les fronts de dissolution se propagent plus rapidement vers l'aval (figure VI.9).

Quoi qu'il en soit, dans toutes ces configurations, l'évolution du système est caractérisée par l'évacuation successive des cations solubles, Ca (sauf lorsqu'il est fixé par la calcite), Na et K. En revanche, l'aluminium est conservatif dans cette séquence diagénétique. Il en est de même pour la silice, ce qui entraîne la formation de quartz secondaire en quantité importante, après la destruction des feldspaths résiduels.

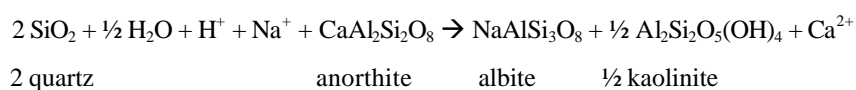
Enfin, la présence de phengite et d'illite ne modifie pas l'évolution du système pour des températures inférieures ou égales à 80°C (figure VI.6). En revanche, à 100°C, l'illitisation des minéraux aluminosilicatés (feldspaths, micas et kaolinite) est amorcée (figure VI.7). Ceci s'accorde relativement bien avec les températures minimales proposées dans la littérature pour ce phénomène diagénétique majeur observé dans les grès enfouis (Hogg et al., 1995 ; Cordon & Guilhaumou, 1995).

3. Diagenèse des feldspaths

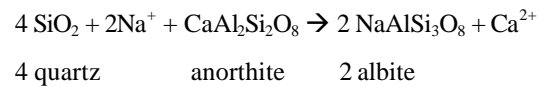
Mis à part leur altération en kaolinite, le comportement des feldspaths lors des épisodes diagénétiques simulés est bien particulier. Certes, ainsi que le notaient Kaiser (1984) ou Ben Baccar et al. (1993), le plagioclase est plus stable à température élevée qu'aux faibles températures. A basse température, quelle que soit l'eau injectée, l'anorthite est particulièrement réactive. De plus, les simulations suggèrent qu'il est possible d'albitiser un plagioclase, surtout calcique, et préférentiellement à basse température, ce qui contraste vivement avec les corrélations température-degré d'albitisation décrits par ailleurs (Land & Milliken, 1981 ; Boles, 1982 ; Morad et al., 1990). Malgré ces divergences, deux points importants méritent d'être soulignés.

a. Bilan de l'albitisation du feldspath plagioclase

En contexte météorique, la formation d'albite et de kaolinite à partir du plagioclase nécessite un apport de silice qui est pourvu par la dissolution du quartz sur place. Celle-ci est d'autant plus marquée que le plagioclase initial est calcique (figures VI.4a, VI.8 et VI.9). Ce résultat est compatible avec le bilan de la réaction proposé par Boles (1982) :



Au cours de la réaction d'albitisation du plagioclase, l'activité du sodium semble jouer un rôle important pour la formation de minéraux secondaires. En effet, avec une eau de mer, l'albitisation s'effectue sans production de kaolinite (figure VI.9) à la différence du contexte météorique. La quantité d'albite formée est alors bien plus importante, puisque l'aluminium, conservatif, est totalement utilisé par l'albite. Dans ces conditions, le bilan proposé par Land & Milliken (1981) semble plus adapté :



Cette discussion montre que les tentatives de bilan à partir des observations pétrographiques sont très délicates car, suivant la réaction considérée, le nombre de moles d'albite formée par mole d'anorthite dissoute est différent. Néanmoins, chacun des scénarios proposés semble valable, mais correspond à des conditions différentes, notamment en terme de chimie des eaux, et ne peut donc pas avoir de portée générale.

b. Albitisation du feldspath potassique

Le feldspath potassique est, quant à lui, le feldspath le plus stable quels que soient le type d'eau et la température considérés. Ces résultats ne concordent pas du tout avec les observations faites sur les grès du Ravenscar Group, si l'on admet que ceux-ci contenaient initialement du feldspath potassique. Il est alors difficile d'envisager l'albitisation du feldspath potassique dans les conditions proposées. Nous avons donc cherché des conditions qui permettent d'inverser, dans l'espace, l'ordre des fronts de dissolution de l'albite et du feldspath potassique en jouant sur deux paramètres importants : le rapport Na/K initial du fluide et celui de la roche initiale (plus précisément le rapport relatif au sodium et potassium portés par les deux feldspaths, ce qui revient à considérer un rapport albite/feldspath-K en proportions molaires), toutes choses restant égales par ailleurs. Le tableau VI.2 donne alors les conditions pour lesquelles l'inversion des fronts a été observée.

Température (°C)	Inversion de l'ordre des fronts	Na*/K* (roche) (proportions molaires)	Na/K (fluide) (molalités)
50	non	1,1	1200
50	oui	3,3	1200
50	oui	6,5	600
80	non	1,1	300
80	oui	2,2	300
80	oui	1,1	600

Tableau VI.2: Conditions d'inversion de l'ordre des fronts de dissolution de l'albite et du feldspath potassique. Le rapport Na*/K* correspond au rapport des teneurs en proportions molaires du sodium et du potassium contenus dans la roche et portés par les deux feldspaths. Ces résultats sont relatifs aux eaux salées, de type eau de mer.

Ces résultats montrent que l'on peut inverser les deux fronts de réactions, à une température donnée, si le produit des deux rapports est grossièrement supérieur à une valeur seuil. Cependant, ceci n'est valable que pour des eaux suffisamment salées (type eau de mer). Par exemple, à 50°C, il est possible de modifier la séquence de dissolution des feldspaths alcalins si le produit est supérieur à 3600. A 80°C, une valeur de 600 suffit pour obtenir le même résultat. L'inversion de l'ordre des fronts permet alors d'albitiser le feldspath potassique. Cependant, pour parvenir à une telle transformation aux températures considérées ici (inférieures à 100°C), il est nécessaire d'avoir un rapport initial albite/feldspath-K relativement élevé (1:1 ; 3:1 ; 6:1) et un rapport Na/K très élevé dans le fluide initial. De telles conditions ne sont pas réalistes pour des eaux de surface et sont rarement rencontrées dans les eaux de réservoirs clastiques qui ont fait l'objet de publications (Merino, 1975 ; Egeberg & Aagard, 1989 ; Connolly et al., 1990 ; Fisher & Boles, 1990 ; Lundegard & Trevena, 1990 ; Macpherson, 1992 ; Warren et al., 1993). Il faut donc envisager un autre moyen pour réaliser l'albitisation du feldspath potassique.

II. Simulations avec gradient de température

A. Choix des eaux et composition minérale du réservoir

Les séquences diagénétiques obtenues précédemment résultent du déséquilibre initial entre la roche et l'eau qui s'y infiltre. Afin de pouvoir discuter des transformations strictement liées à l'existence d'un gradient de température, il est nécessaire de supprimer ou du moins de minimiser ce déséquilibre. Pour cela, les simulations présentées dans cette partie ont été réalisées avec une eau injectée plus ou moins équilibrée avec la première maille du modèle. D'un point de vue pratique, on peut considérer que ces eaux correspondent aux fluides équilibrés qui ont circulé à l'aval du réservoir gréseux simulé précédemment. Néanmoins, nous présenterons également quelques résultats obtenus avec une eau injectée hors d'équilibre. Cette exigence d'équilibre eau/roche initial implique de modifier la composition minérale du réservoir gréseux simulé : les feldspaths plagioclases ne sont plus représentés. Nous considérons en effet que l'infiltration des eaux superficielles a permis leur dissolution et leur albitisation partielle, d'après les résultats exposés précédemment.

B. Evolution en système ouvert

Il est inutile de s'attarder sur les résultats relatifs au système clos. En effet, en raison de l'équilibre entre l'eau et la roche dans la maille d'entrée, les transformations liées au gradient de température, en l'absence d'écoulement, sont tout à fait négligeables, pour les systèmes et les gammes de température (25 à 74°C et 50 à 99°C) considérés ici.

1. Circulation d'eau douce équilibrée

La simulation réalisée sur un réservoir comprenant les minéraux calcite, quartz, kaolinite, albite, et feldspath-K, soumis à un gradient de température de 5°C/km (intervalle 25-74°C) et à une circulation d'eau douce équilibrée en entrée, sans pCO₂ imposée, n'entraîne pas de modification notable de la composition de la roche.

2. Circulation d'eau « marine » équilibrée

a. Simulation de référence

La circulation d'une eau de chlorinité semblable à celle de l'eau de mer, équilibrée avec la maille d'entrée dans le même réservoir gréseux, avec les mêmes conditions de température entraîne des transformations diagénétiques importantes (figure VI.10a). En effet, dans la partie aval du réservoir, le feldspath potassique est progressivement remplacé par l'albite. L'influence de la température est particulièrement notable, puisque la réaction est plus poussée vers les températures les plus élevées. Cependant, la réaction est assez lente : environ 1 % de feldspath-K (en volume) a été remplacé par l'albite sur la dernière maille en 5 millions d'années. Par ailleurs, il y a une très légère dissolution de la kaolinite et du quartz qui permet la formation d'une faible quantité d'albite, dans cette même zone. Enfin, la calcite est également concernée par la dissolution. Celle-ci, bien que toujours faible, est d'autant plus marquée que la température est élevée.

A la différence des simulations décrites précédemment, les réactions observées ici ne donnent pas lieu à des fronts brutaux. Sous l'effet du gradient de température et de l'écoulement, les réactions se produisent sur une grande partie du réservoir. La composition de l'eau reflète cette caractéristique : les teneurs en éléments évoluent continûment le long du réservoir sous l'effet du gradient de température (figure VI.10b).

Notons enfin qu'à l'entrée du réservoir, l'albite est partiellement dissoute au profit du quartz et de la kaolinite. Cette transformation reste toutefois accessoire et liée à un très faible déséquilibre initial qu'il n'est pas possible de résorber numériquement.

b. Présence du mica dans le système géochimique

La prise en compte de la phengite dans le réservoir simulé ne modifie pas l'évolution diagénétique générale du grès, notamment l'albitisation du feldspath potassique (figure VI.11), car ce mica est inerte sur la plus grande partie du réservoir. Seules les premières mailles font l'objet d'une transformation des différents aluminosilicates en phengite, en raison du caractère imparfait de l'équilibre initial entre l'eau injectée et la roche.

c. Influence de l'intervalle de température

La réaction d'albitisation mise en évidence dans les simulations précédentes est caractérisée par une vitesse relativement peu élevée. Ceci est lié en partie à l'intervalle de température considéré, 25 à 74°C entre la première et la dernière maille. En effet, si l'on considère des températures plus élevées, tout en maintenant le même gradient, par exemple l'intervalle 50°C - 99°C, les réactions sont plus rapides dans la partie aval et tout le feldspath potassique (3 % volumique) est dissous dans cette zone en 10 millions d'années (figure VI.12). Par conséquent, la transformation du feldspath-K en albite est favorisée aux températures plus élevées. Il en est de même pour la dissolution de la kaolinite dans la partie aval du système (figure VI.12).

d. Infiltration d'une eau marine hors d'équilibre

L'évolution du système soumis à un gradient de température et à l'infiltration d'une eau marine hors d'équilibre s'apparente approximativement au cumul des effets engendrés par ces deux conditions prises séparément (figure VI.13, à comparer avec les figures VI.4a et VI.10a). Ceci s'explique simplement dans la mesure où chacun de ces effets affecte deux zones différentes du réservoir : à l'amont, seul le déséquilibre de l'eau injectée engendre des transformations diagénétiques. A l'aval, cette même eau est équilibrée et seules les variations de température constituent le moteur des réactions. Ainsi, dans la dernière maille, au terme de 5 millions d'années, environ 1 % de feldspath potassique (en volume) a été transformé, ce qui correspond au bilan énoncé plus haut.

e. Simulations à pression partielle de CO₂ imposée

La présence d'une contrainte sur la pCO₂ ne bloque pas la réaction d'albitisation du feldspath potassique. Cependant, la transformation est très limitée, comparée à la simulation de référence : dans la dernière maille, seulement 0,1 % du feldspath potassique présent est transformé au bout de 5 millions d'années, soit environ 10 fois moins que dans les simulations précédentes.

C. Discussion

1. Conditions favorables à l'albitisation du feldspath potassique

Les simulations précédentes montrent que la circulation d'une eau salée équilibrée dans un réservoir soumis à un gradient de température (dans le sens de l'écoulement) est un moyen de réaliser la réaction d'albitisation du feldspath potassique. Le gradient de température apparaît alors comme le moteur de la réaction. Toutefois, il est nécessaire que de l'eau circule dans le réservoir : en l'absence d'écoulement, les transformations sont négligeables.

L'albitisation est possible à partir de températures de l'ordre de 50 à 60°C. De plus, la réaction est favorisée à température croissante. Le seuil de température ainsi mis en évidence est comparable aux températures minimales proposées pour cette réaction, tant à partir d'observations de terrain (Kaiser, 1984 ; Aagaard et al. 1990) que de modèles thermocinétiques (Ben Baccar & Fritz, 1993). Cependant, cette réaction n'est possible que sous certaines conditions. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les champs de stabilité de l'albite et du feldspath potassique sont sensibles au rapport des activités du sodium et du potassium dans la solution (figure V.1) : Le rapport Na/K (en activités), imposé par l'équilibre albite/feldspath K diminue avec l'accroissement de température. Ainsi, la circulation d'une eau en équilibre avec la maille d'entrée dans le réservoir soumis à un gradient de température implique que l'eau interstitielle se trouve systématiquement dans le champ de stabilité de l'albite en tout point du réservoir. On peut donc s'attendre à ce qu'il y ait une réaction. Toutefois, les simulations montrent que l'albitisation n'est efficace qu'en présence d'une eau suffisamment salée. Ainsi, le rapport des activités de Na et de K dans le fluide n'est pas une condition suffisante pour que la réaction d'albitisation soit perceptible et ne constitue donc pas un critère prédictif. La transformation diagénétique est donc fortement conditionnée par l'activité du sodium présent dans la solution, et seules des eaux suffisamment salées et riches en sodium, comme l'eau de mer, peuvent permettre la réaction.

2. Bilan de la réaction d'albitisation

Si la réaction d'albitisation du feldspath potassique est rendue possible en présence d'un gradient de température, il n'en demeure pas moins qu'elle est lente, comparée aux transformations engendrées par le déséquilibre initial entre l'eau injectée et le réservoir. Il faut environ 5 millions d'années pour albitiser 1 % de feldspath-K en volume, avec une circulation d'eau dont la vitesse de Darcy est de l'ordre de 6 cm/an. Par ailleurs, la vitesse d'avancement de la réaction est totalement indépendante de la quantité de feldspaths initialement présents dans la roche. On peut le constater sur la figure VI.14 : que la roche initiale contienne 3 % ou 0,1 % d'albite en volume, le feldspath potassique, initialement présent à la hauteur de 1 %, a totalement disparu dans la partie aval du réservoir, au bout de 10 millions d'années. Par conséquent, pour que les grès perméables du Ravenscar Group puissent avoir perdu tout leur feldspath potassique par albitisation, il faut admettre que ceux-ci avaient initialement une faible proportion de feldspath-K (1 à 2 %).

En terme de bilan, la transformation feldspath potassique → albite correspond principalement à un échange des cations K^+ et Na^+ entre le minéral et la solution, sans source externe pour la silice et l'aluminium. Il y a donc apport de sodium et évacuation du potassium hors du système. Par ailleurs, dans la gamme de température testée (de 25 à 99°C), la présence d'autres minéraux contenant du potassium ne suffit pas à conserver le potassium dans le réservoir. Nous ne pouvons donc pas discuter de l'influence de réactions parallèles nécessitant une source de potassium, telles que l'illitisation des

argiles, sur le processus d'albitisation, comme le suggèrent Saigal et al. (1988), Aagaard et al. (1990) ainsi que Morad et al. (1990). Il faut noter également qu'une certaine fraction d'albite est directement formée à partir du quartz et de la kaolinite, en utilisant le sodium fourni par la solution. L'albite secondaire ainsi obtenue ne représente cependant qu'une faible quantité de l'albite diagénétique : environ 0,4 % d'albite (en pourcentage volumique de la roche totale) est dérivé de la dissolution du quartz et de la kaolinite, au bout de 10 millions d'années. Ce résultat peut néanmoins être mis en relation avec la présence d'une faible quantité d'albite néoformée, observée au sein des agrégats de kaolinite, dans les grès du Ravenscar Group. L'aluminium nécessaire pourrait alors être pris *in situ*, dans la kaolinite, et une partie de la silice déplacée sur quelques dizaines de microns depuis les grains de quartz.

3. Albitisation du feldspath potassique et du plagioclase : comparaison

Enfin, les résultats précédents mettent en lumière les différences entre les processus d'albitisation des feldspaths plagioclases et des feldspaths potassiques. Ainsi, la transformation des premiers peut être rapide et importante en surface mais également se produire à toute température (comprise entre 25 et 80°C), avec des eaux chimiquement très contrastées, et un écoulement relativement modéré. En revanche, la réaction d'albitisation du feldspath potassique, très lente, ne peut être efficace qu'à partir de températures plus élevées, 50 à 60°C, et nécessite des conditions particulières : eau salée, gradient de température et circulation de fluide sur de longues périodes. Cette dernière condition a d'ailleurs été identifiée comme un facteur essentiel pour rendre compte de l'albitisation massive des feldspaths dans les grès de la Frio Formation (Gulf Coast). Milliken (1992) a en effet observé des feldspaths potassiques, albitisés dans les grès de la Frio Formation (Gulf Coast), et intacts ou peu altérés dans les niveaux argileux adjacents. Le caractère nécessaire de la circulation d'une quantité d'eau relativement importante dans le grès pour mener à terme l'albitisation pourrait donc expliquer la présence de feldspath potassique dans les grès isolés et les niveaux peu ou pas perméables du Ravenscar Group. Ainsi, la perméabilité et l'hydrodynamisme sont des paramètres essentiels pour cette réaction diagénétique.

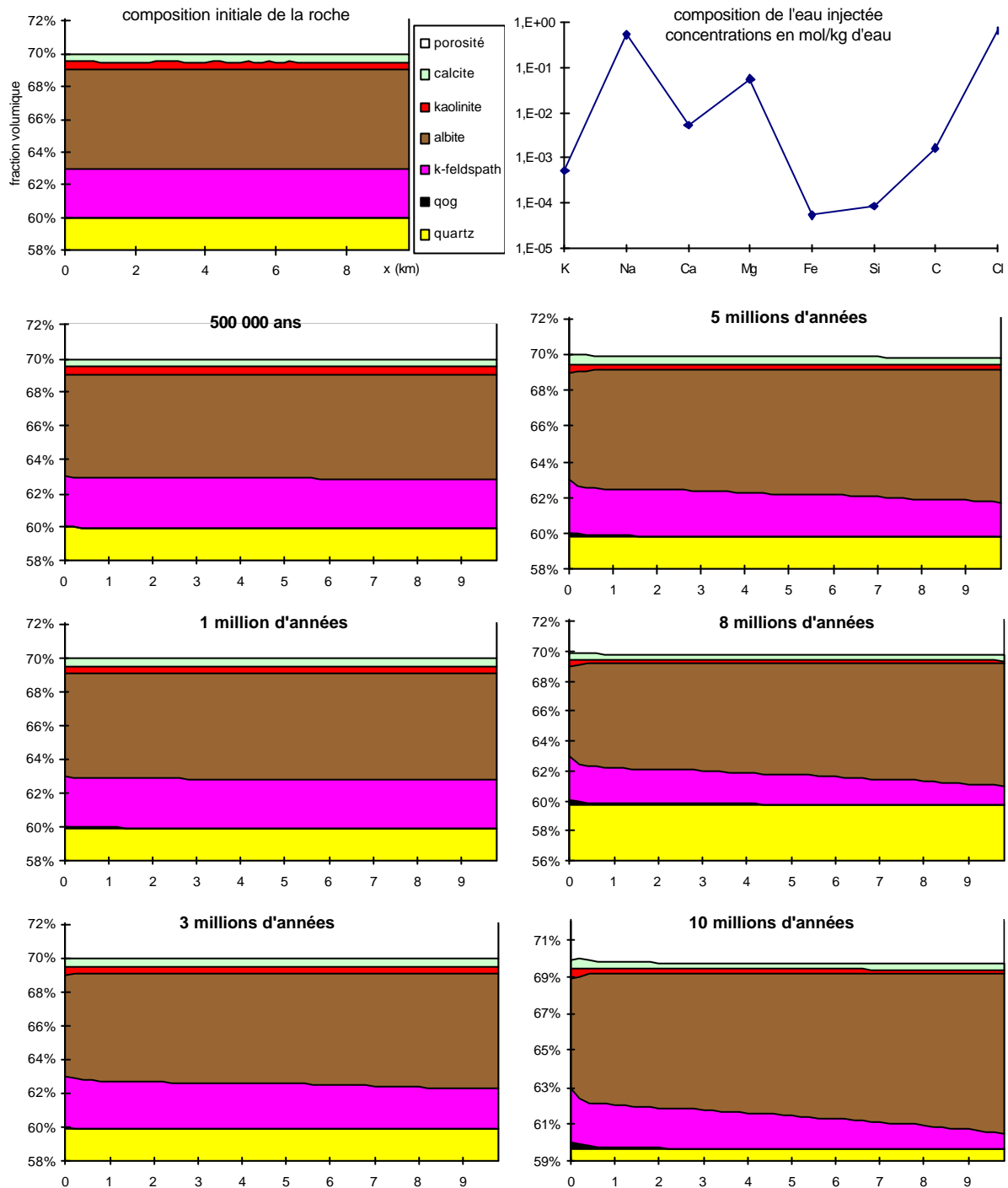


Figure VI.10a : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température ($5^{\circ}\text{C}/\text{km}$) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C . Le système évolue en l'absence de contrainte sur la $p\text{CO}_2$.

Le gradient de température permet de transformer le feldspath potassique en albite. Il n'y a pas de front de réaction net et la réaction, bien que très lente, est favorisée aux températures les plus élevées. Par ailleurs, il y a également formation d'albite en faible quantité à partir du quartz et de la kaolinite.

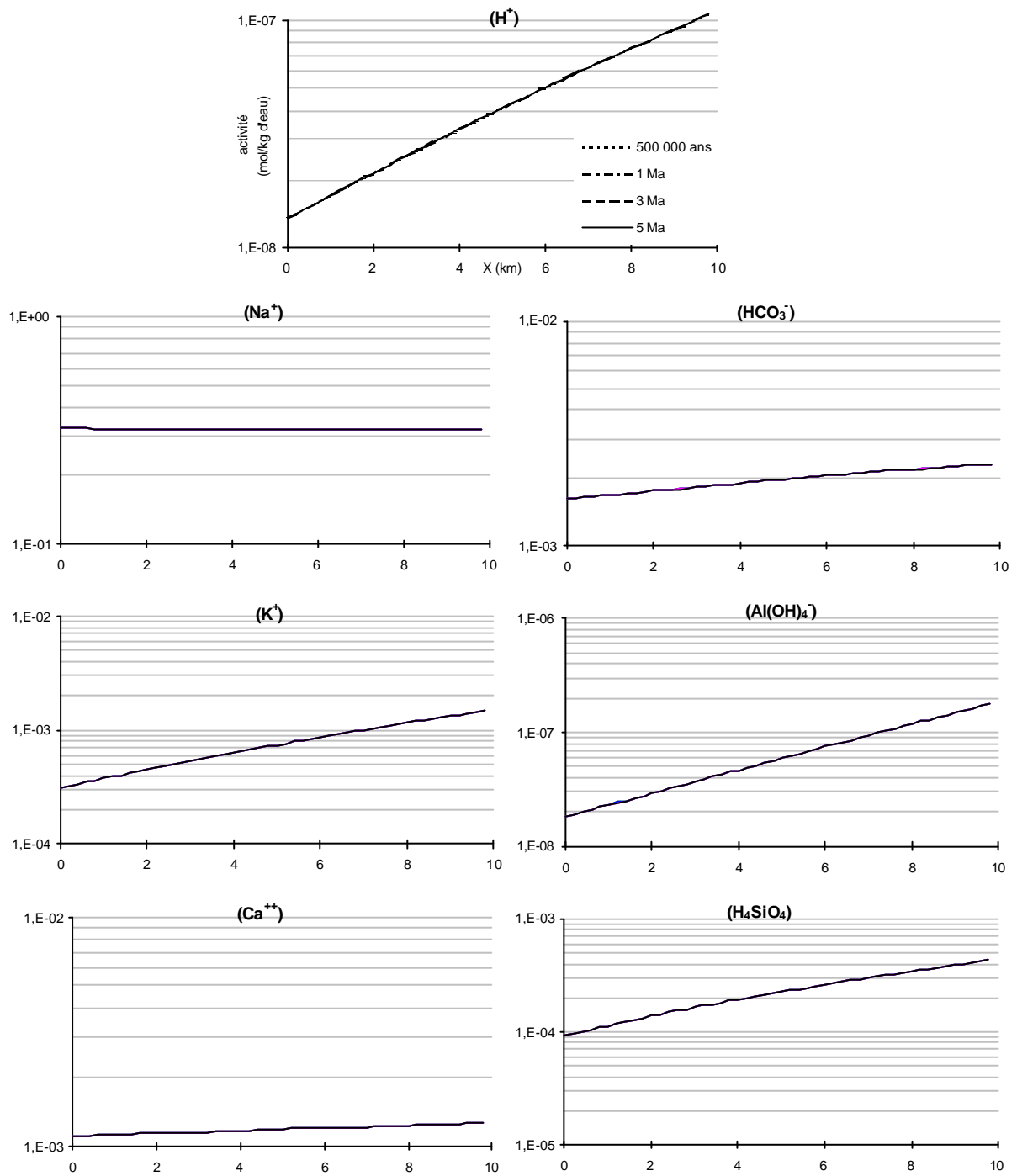


Figure VI.10b : Evolution de la composition chimique de l'eau interstitielle dans les conditions précédentes. Sous l'effet du gradient de température, les activités des espèces aqueuses évoluent continûment de l'amont vers l'aval.

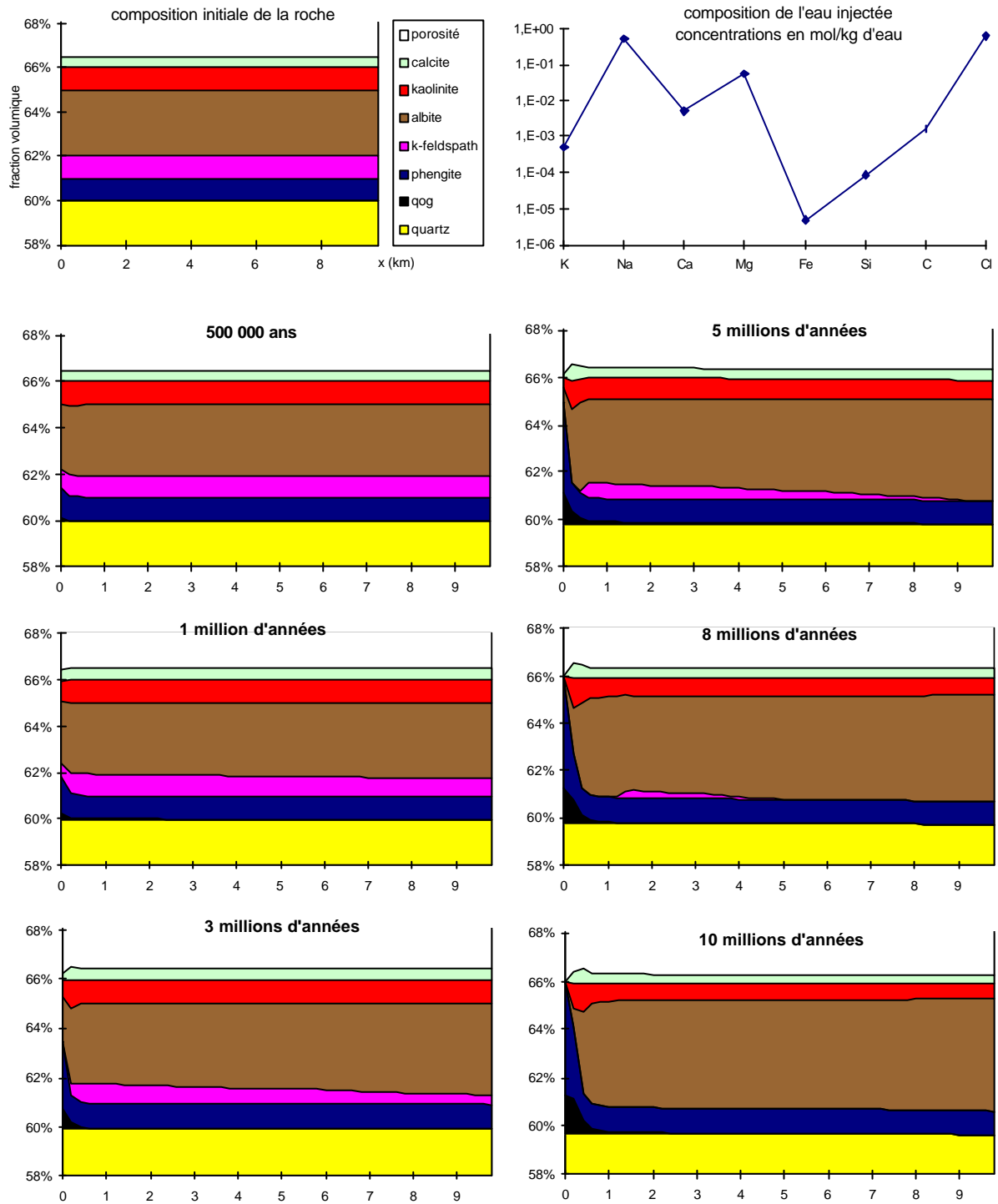


Figure VI.11 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite et phengite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

Hormis à l'entrée du système (déséquilibre « résiduel »), la phengite est tout à fait inerte dans ces conditions. Il faut noter que la teneur initiale en feldspath potassique vaut 1%. Cette faible proportion entraîne la disparition totale du feldspath alcalin.

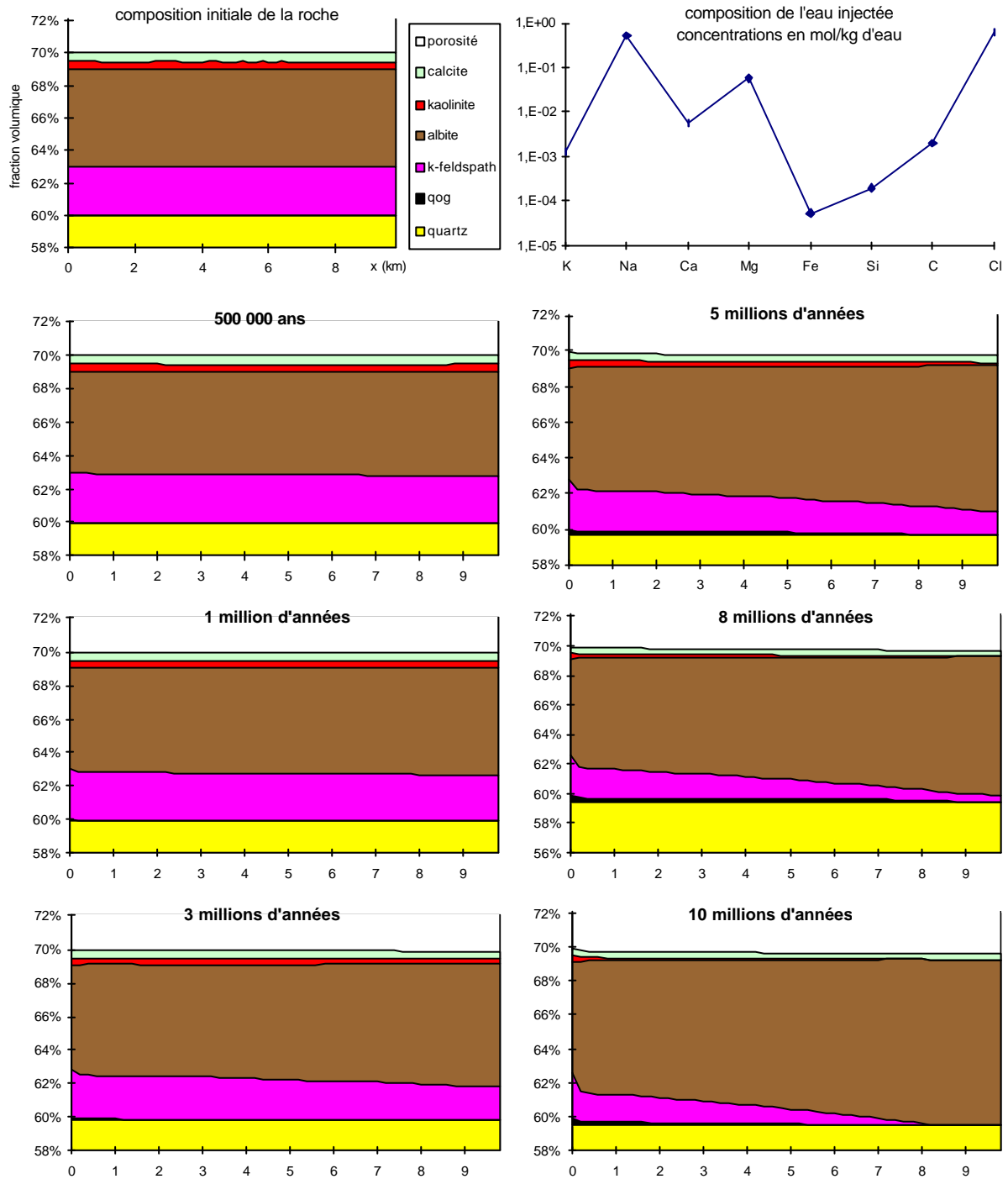


Figure VI.12 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température ($5^{\circ}\text{C}/\text{km}$) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 50°C et la dernière à 99°C . La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

La comparaison avec la figure VI.10a montre qu'aux températures élevées l'albitisation du feldspath potassique est favorisée. Ici, il est possible de dissoudre 3 % de feldspath-K (en volume) en 10 millions d'années, à l'aval.

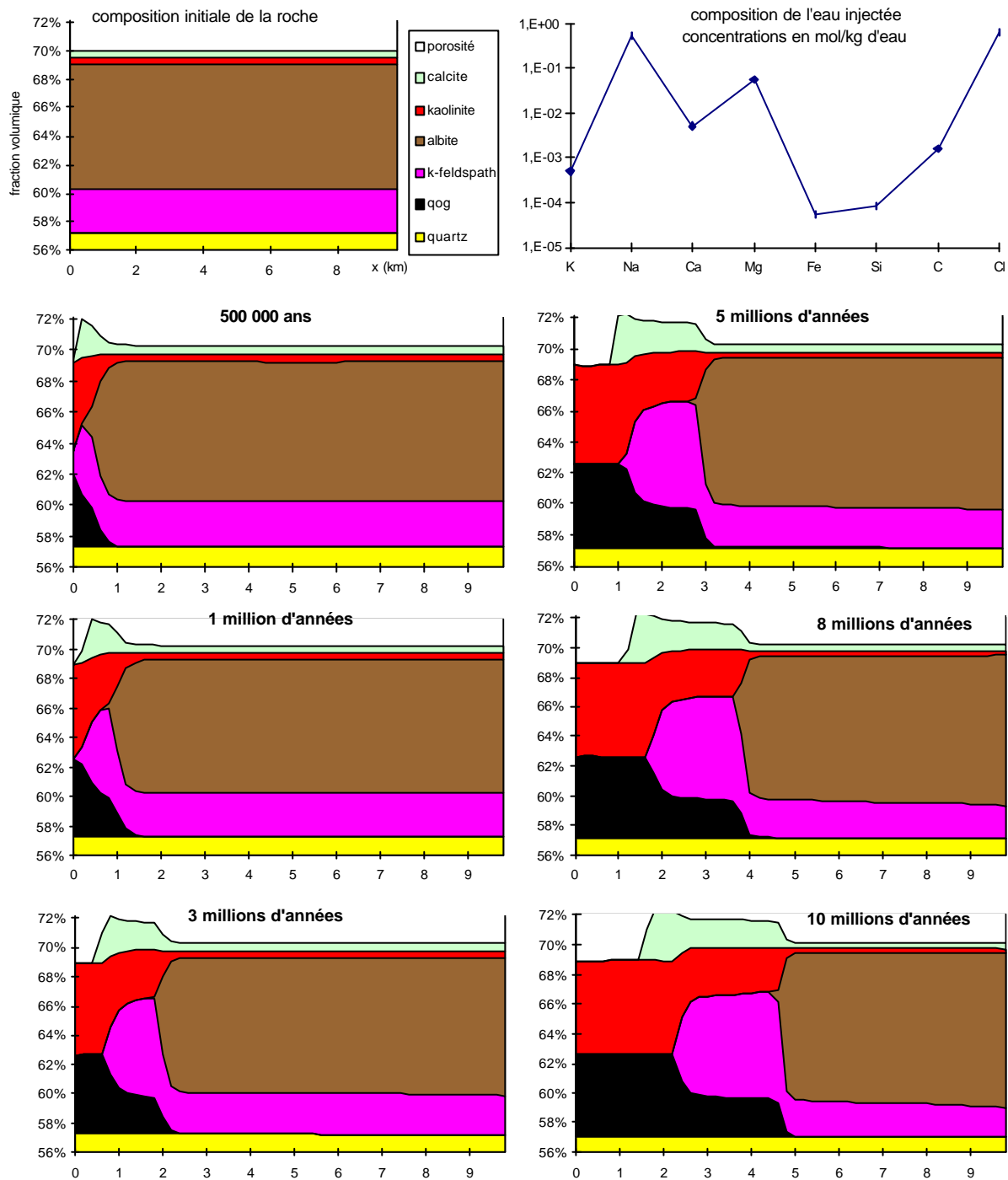


Figure VI.13 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine en déséquilibre avec la roche. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. La pCO_2 n'est pas fixée.

On peut reconnaître les effets du déséquilibre de l'eau injectée, par les fronts successifs d'altération des feldspaths en amont, et ceux du gradient de température, par l'albitisation du feldspath potassique en aval.

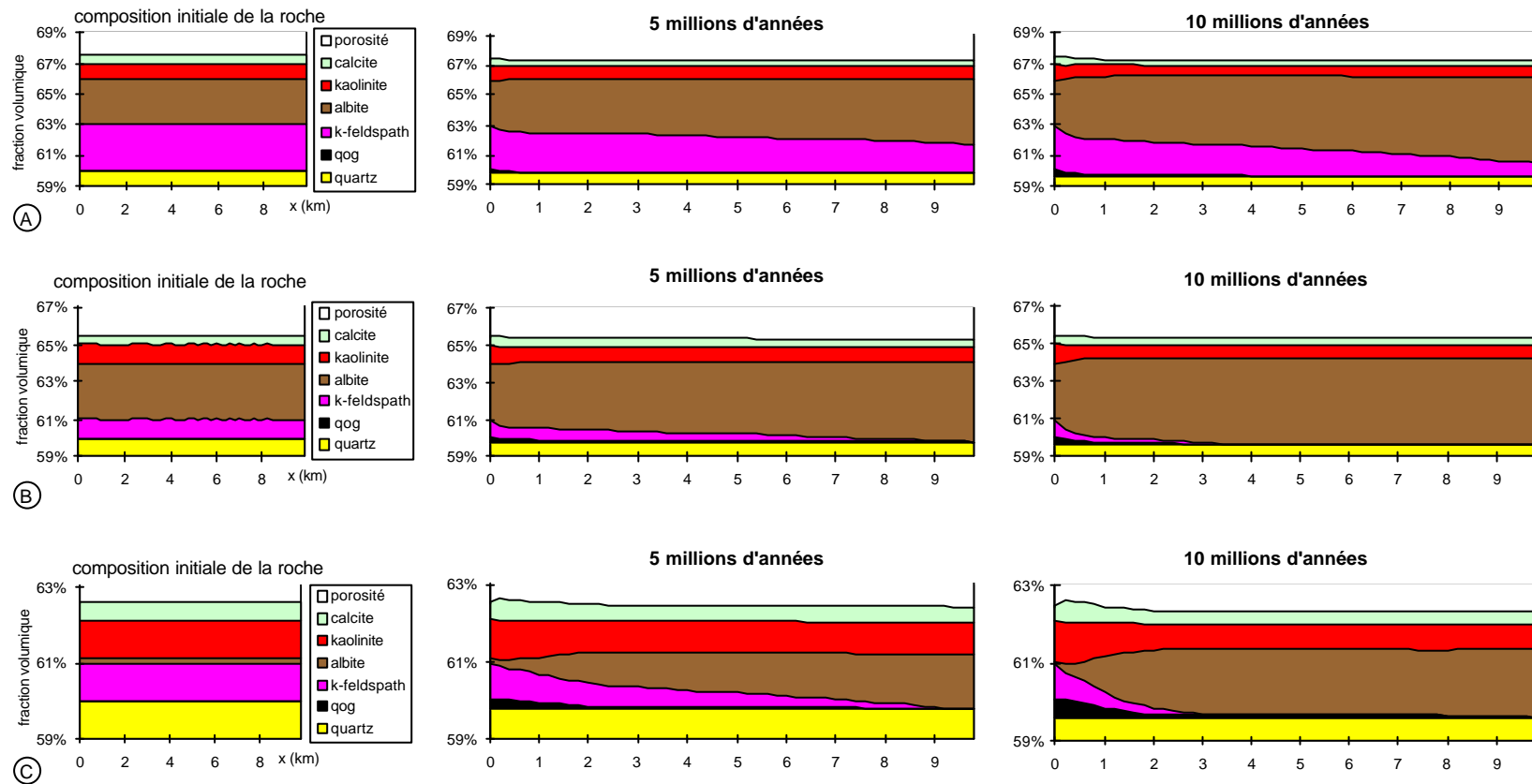


Figure VI.14 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5 C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivant : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25 C et la dernière à 74 C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

Les trois essais correspondent à des compositions initiales différentes :

A. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 3 %.

B. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 1 %.

C. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

La comparaison des cas A, B, C montre que la quantité de feldspath-K albitisé, à un instant donné, est indépendante des proportions initiales des deux feldspaths.

III. Evolution de la composition chimique de la roche

Les simulations considérées dans cette partie ont été réalisées sur un réservoir gréseux dont la composition minéralogique initiale (phases et proportions) est variable, et soumis aux mêmes séries de conditions aux limites que celles imposées jusqu'à présent. L'évolution diagénétique simulée entraîne des variations de composition de la roche dans le temps et dans l'espace. Il est intéressant d'étudier l'évolution de la composition chimique pour les différents contextes étudiés, afin de la comparer avec la variabilité observée sur les grès du Ravenscar Group. Cette comparaison est effectuée sur l'évolution de composition de la fraction alumineuse du grès à l'aide des représentations ternaires Al/Na/K.

A. Variations de composition chimique relatives à l'altération des feldspaths (kaolinitisation et albitisation des plagioclases)

La circulation d'une eau en déséquilibre avec la roche entraîne la dissolution successive des différents feldspaths et la formation de kaolinite, quel que soit le type d'eau injectée. On peut donc considérer que l'évolution de la composition chimique de la fraction alumineuse est semblable, pour les divers types d'eau étudiés. La figure VI.15, relative à la simulation présentée en figure VI.4a, dans laquelle une eau de nappe calco-carbonatée est injectée dans un réservoir gréseux dont la température est de 25°C, en l'absence de contrainte sur la pression partielle de CO₂, nous permet d'analyser l'évolution de la composition chimique. La succession des transformations diagénétiques se traduit par trois étapes dans l'évolution de la composition chimique.

Tout d'abord, à l'exception de la première maille, la dissolution du plagioclase s'accompagne d'un enrichissement relatif en sodium, lié à l'albitisation partielle du feldspath. En effet, pour une maille donnée, les points sont distribués sur une droite joignant la composition initiale au pôle Na du diagramme (chemin 1 de la figure VI.15). Ceci signifie que l'enrichissement en sodium s'effectue à K/Al constant. A ce stade de la kaolinitisation, le potassium est inerte et n'est pas échangé avec le fluide. L'importance de l'enrichissement en sodium varie selon les mailles considérées. Toutefois, les compositions sodiques sont limitées par le joint albite-feldspath potassique, dans tous les cas. Plus précisément, la présence de kaolinite dans le système fait que ce joint ne peut pas être atteint.

La seconde étape concerne la dissolution de l'albite associée à la formation de kaolinite, après dissolution complète du plagioclase calcique. Le sodium est évacué du système, il y a donc enrichissement relatif en potassium et en aluminium. De plus, durant cet épisode, le feldspath potassique est stable, et certaines simulations montrent que l'on peut même en précipiter. Par conséquent, sur le diagramme ternaire Al/Na/K, les évolutions possibles sont circonscrites dans une zone assimilable à un secteur (noté 2 sur la figure VI.15). Ce secteur est plus ou moins large selon le type d'eau considéré. En effet, les eaux marines sont plus favorables au feldspath-K que les eaux

météoriques. Ce minéral se formera alors en plus grande quantité et le grès aura des compositions plus potassiques. Néanmoins, dans tous les contextes, les compositions évoluent vers le côté K-Al (secteur 2, sur la figure VI.15). La signification du secteur 2 est toutefois particulière et ne représente pas l'ensemble des compositions possibles. En effet, le nombre de compositions comprises dans celui-ci est très restreint. Les fronts de réaction très nets que l'on observe dans le grès simulé n'autorisent pas une grande variété de compositions intermédiaires et l'on procède essentiellement par sauts successifs. Enfin, la dernière étape, correspondant à la dissolution du feldspath potassique au profit du quartz et de la kaolinite, après disparition totale de l'albite, entraîne une évolution discrète des compositions vers le pôle Al (trajet 3 sur la figure VI.15).

Ce schéma global d'évolution est valable pour les divers cas testés. La composition initiale de la roche permet de positionner le trajet exact suivi par la roche. De plus, ce trajet est délimité par certaines frontières : joint albite/feldspath potassique, et joint Al-K. Ainsi, avec un plagioclase intermédiaire, la roche est initialement relativement plus sodique et moins alumineuse que si le système contient de l'anorthite. Cependant, l'évolution se fait de la même manière : vers le pôle Na dans un premier temps, puis vers le côté K-Al, et enfin vers le pôle Al. L'évolution, discrète, de la composition chimique du grès lors de la kaolinitisation des aluminosilicates est donc restreinte à une petite portion de l'espace de composition chimique. Un très vaste domaine de composition ne peut pas être atteint à partir d'une composition initiale donnée. Ceci est d'autant plus accentué que, dans chacun des chemins décrits précédemment, les compositions sont incluses dans des petits ensembles, et que l'on passe d'une zone à l'autre par un saut.

B. Variations de composition relatives à l'albitisation des feldspaths potassiques

La réaction majeure des simulations réalisées avec un gradient de température est la transformation du feldspath potassique en albite. Ceci n'est cependant vrai que lorsqu'on injecte des eaux suffisamment salées et équilibrées en amont. Ce seront donc les seuls cas considérés dans cette partie.

Au cours de cette transformation diagénétique, qui procède par un échange Na/K, le potassium est évacué et le grès s'enrichit en sodium. On pourrait alors s'attendre, sur les représentations ternaires Al/Na/K, à une évolution des compositions chimiques, vers le côté Na-Al et parallèle au joint Na-K, i.e. à aluminium constant. On observe en fait une légère dérive par rapport à cette direction (figure VI.16). Ceci est lié à la formation d'albite à partir d'une certaine quantité de kaolinite et de quartz qui entraîne des variations (augmentation) du paramètre Na+K lors de la diagenèse.

Cette évolution est semblable pour tous les systèmes simulés, avec diverses proportions volumiques pour les minéraux considérés. Cependant, la composition de la fraction alumineuse du grès, à une date donnée, est conditionnée par la composition initiale fournie. En effet, pour que l'albitisation soit complète au bout d'une période de circulation de fluide raisonnable, il est nécessaire de disposer d'une faible proportion initiale de feldspath potassique, 1 à 2 % (figures VI.16A et VI.16B). Au-delà, il reste

une certaine fraction de feldspath-K dans le grès (figure VI.16A : à 5 millions d'années, le feldspath potassique est toujours présent sur une grande partie du système ; la composition finale du grès n'est pas sur le joint Na-K). La présence d'un minéral potassique peu réactif dans le système, comme la phengite, est également un moyen de parvenir à terme à un grès faiblement potassique bien que dépourvu de feldspath-K. Sur le diagramme ternaire Al/Na/K, la composition finale atteint alors une limite parallèle au côté Al-Na, représentant la proportion de potassium qui ne peut pas être évacué du système (figure VI.16C). Par ailleurs, la proportion initiale de kaolinite est également un paramètre qui limite la distribution des compositions chimiques sur ce type de représentation. En effet, si le grès simulé contient une faible quantité de kaolinite (par exemple, 0,5 %), il y aura disparition totale de la kaolinite sur une grande partie du système. La fraction alumineuse, alors réduite à l'albite (respectivement l'albite et une autre phase alumineuse non réactive), est caractérisée par des compositions correspondant à celle de l'albite (respectivement au mélange albite/phase non réactive) sur les représentations ternaires Al/Na/K (figure VI.16A). En revanche, pour les durées simulées, si la proportion initiale de kaolinite est suffisamment élevée (1 % ou plus), l'argile sera toujours présente dans le grès réservoir et les compositions seront alors moins sodiques et plus alumineuses. Le grès final sera donc d'autant plus alumineux que le grès initial est riche en kaolinite (figure VI.17).

C. Scénario proposé pour la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group

La série sédimentaire du Yorkshire que nous avons étudiée est telle que la distribution des grès échantillonnés sur le diagramme Al/Na/K se fait suivant une ligne brisée (figure III.16) attribuée essentiellement à l'évolution de la fraction alumineuse lors de deux transformations minérales majeures au cours de la diagenèse, la kaolinitisation et l'albitisation (voir le paragraphe II.G du chapitre III). Il s'agit ici d'examiner comment la modélisation, à travers les simulations que nous avons présentées, permet de retrouver une telle répartition dans l'espace de composition chimique et de mieux préciser l'évolution diagénétique réelle des grès.

Cette comparaison est toutefois délicate car les roches considérées ne sont pas tout à fait équivalentes. En effet, la répartition des points sur le diagramme Al/Na/K pour les grès du Ravenscar Group inclut tous les niveaux gréseux, connectés ou isolés, perméables ou peu perméables. A l'opposé, la roche simulée est initialement homogène dans tout le système et les porosités varient peu lors de l'évolution diagénétique. La comparaison ne peut donc se faire qu'en introduisant un paramètre tel que la quantité d'eau ayant traversé le grès, ou encore le taux de renouvellement du fluide. A ce paramètre, on peut faire correspondre, en première approximation, la durée de circulation. Ainsi, un niveau peu perméable (tel qu'un grès d'épandage de crevasse de la Saltwick Formation) doit être comparé aux résultats des simulations à quelques centaines de milliers d'années, voire 1 million d'années. Les grès plus perméables (chenaux de la Saltwick Formation ou du Sycarham Member) peuvent être représentés par

des résultats correspondant à des durées plus longues (plusieurs millions d'années) puisqu'ils auront été soumis à des circulations comparativement plus importantes.

Un résultat essentiel des simulations est la très grande difficulté, voire l'impossibilité d'obtenir une distribution suivant une ligne brisée du même type que celle observée pour les grès du Ravenscar Group, à partir d'un seul essai, i.e. d'un seul épisode de circulation d'eau dans le réservoir. Il faut donc envisager plusieurs épisodes successifs, correspondant à des conditions différentes.

En considérant que le grès contient initialement des feldspaths plagioclases et potassiques, la circulation d'une eau en déséquilibre avec le réservoir entraîne indirectement une évolution de la composition de la fraction alumineuse vers le joint K-Al de la représentation ternaire Al/Na/K. Cependant, les compositions ainsi obtenues peuvent être extrêmement variables selon l'hypothèse considérée. Elles dépendent d'une part des caractéristiques du matériel initial, d'autre part de l'importance et/ou de la durée de la circulation du fluide. Le premier point est important dans le cas du Ravenscar Group. En effet, les grès riches en albite, tels que ceux de la Saltwick Formation sont caractérisés par des signatures chimiques basiques, impliquant une certaine abondance des plagioclases. Or, les simulations correspondant à la circulation d'une eau déséquilibrée montrent que l'on forme, de manière transitoire, de l'albite à partir des plagioclases. Ainsi, plus la proportion initiale de plagioclases sera élevée, plus il y aura d'albite secondaire et plus les compositions seront déplacées vers le joint albite/feldspath-K sur le diagramme Al/Na/K (figure VI.18A). Par ailleurs, si le grès est riche en plagioclases très calciques, les compositions initiales seront plus alumineuses. Par conséquent, l'évolution, bien que globalement similaire, sera décalée vers le pôle Al (figure VI.18B). Enfin, l'ampleur de la circulation du fluide influence évidemment la composition finale de la roche. Plus elle sera importante, plus les compositions seront proches du pôle Al (trajet 3 sur la figure VI.18), on peut alors envisager que certains grès se répartissent le long (ou au voisinage) du joint Al-K (grès du Moor Grit Member). Tout ceci montre que, finalement, dans un contexte de circulation d'eau en déséquilibre avec la roche, la composition du grès produite par les transformations diagénétiques peut être très variable, en raison des différences de composition et de perméabilité initiales.

De ce fait, pour les grès du Ravenscar Group, il faut alors envisager l'albitisation des feldspaths potassiques à partir de grès dont la composition minérale est variable. Cependant, la proportion de feldspath potassique avant la réaction doit être relativement peu importante pour envisager sa transformation complète. Dans ces conditions, les figures VI.16C et VI.17, présentant des compositions initiales différentes, sont particulièrement intéressantes. L'albitisation complète du feldspath potassique entraîne des compositions que l'on peut comparer avec celles observées dans les grès du Sycharham Member dont les compositions chimiques sont dispersées vers le pôle Al sur le diagramme Al/Na/K (figure III.19). Plus précisément, si l'on introduit dans le grès une proportion adéquate de minéraux potassiques non réactifs (tels que micas ou argiles), les points résultant des simulations seraient inclus dans la distribution observée pour les grès du Ravenscar Group.

Ces résultats nous permettent ainsi de proposer une séquence diagénétique qui rend compte de la distribution des grès suivant une ligne brisée sur le diagramme Al/Na/K. Un premier épisode de circulation d'eau de surface, non équilibrée, alors que le réservoir est peu (voire pas du tout) enfoui, entraîne l'altération des feldspaths accompagnée de la formation de kaolinite et d'albite à partir des plagioclases. Les différences de composition et/ou de perméabilité initiales, liées à la variété des faciès et à l'évolution de l'alimentation détritique font que les transformations diagénétiques sont plus ou moins avancées et les compositions finales sont variables mais contenues dans une partie restreinte de l'espace chimique, définie par les zones 1, 2 et 3 décrites plus haut (figure VI.18). Un second épisode de circulation, de fluide salé dans le grès soumis à un gradient de température, entraîne alors une albitisation du feldspath potassique. Une évolution équivalente, variable jusqu'à l'albitisation complète, pour un ensemble de grès dont la composition « initiale » varie dans une certaine gamme, se traduit ainsi par un « rabatement » des compositions vers le côté Na-Al (figure VI.19). Une telle distribution des compositions, pointant vers le pôle Al sur le diagramme Al/Na/K, est similaire à celle observée dans les grès du Sycharham Member. La distribution finale dépend d'une part de l'importance de la circulation des fluides et d'autre part de la proportion de matériel basique dans le grès. La présence de certains minéraux argileux, ou de micas, permet d'obtenir des compositions dépourvues de feldspath-K mais légèrement potassiques. Ce scénario est particulièrement intéressant pour les grès de Ravenscar car il s'accorde avec certaines remarques qu'il convient de préciser.

- Les grès les plus potassiques sur les représentations ternaires Al/Na/K sont peu perméables et/ou contiennent du feldspath-K et de l'albite. Par conséquent, leur composition est cohérente avec celle d'un grès ayant été peu soumis aux circulations dans les simulations.
- Certains micas et clastes argileux présents dans les grès ne semblent pas avoir été altérés, ce qui se traduit par une faible proportion de potassium résiduel dans la roche. Cette caractéristique peut être mise en parallèle avec le comportement de la phengite dans nos simulations.
- Les compositions les plus sodiques correspondent aux grès dont la composante basique est très marquée (Saltwick Formation ainsi qu'une partie du Sycharham Member). Par ailleurs, le rapport Na/Al maximum observé (figure III.16) peut être lié à la proportion de kaolinite présente dans le grès avant l'albitisation, comme nous l'avons vu précédemment.

- Les grès les plus perméables ($K > 400$ mD) sont également les plus affectés par les transformations diagénétiques de kaolinitisation et d'albitisation (grès de remplissage de chenal du Sycharham Member et de la Saltwick Formation) et donnent lieu à une dispersion plus ou moins importante vers le pôle Al. Pour la comparaison avec les simulations, ce point est très important : la transformation complète du feldspath-K en albite nécessite une circulation de fluide importante, favorisée dans les réservoirs très perméables. D'après les simulations, les propriétés pétrophysiques sont peu modifiées lors de telles transformations (porosité peu variable, absence de minéraux secondaires dont la texture serait susceptible d'altérer considérablement la perméabilité). Les perméabilités élevées seraient donc héritées des grès originaux, soustraction faite de la compaction. La circulation de fluide aurait donc été favorisée dans de tels réservoirs.
- La présence d'albite précipitée au sein des agrégats de kaolinite est en accord avec les transformations mises en évidence dans les simulations et la séquence diagénétique proposée.

La succession des transformations diagénétiques dans les conditions définies dans les simulations est en mesure de rendre compte de la composition chimique de la fraction alumineuse et d'une grande part de sa variabilité qui sont observées dans les grès du Ravenscar Group. Il apparaît ainsi que les transformations diagénétiques, fortement conditionnées par la perméabilité originale des grès, pourraient résulter de deux épisodes de circulation distincts. Une circulation d'eau superficielle non équilibrée avec la roche, à des températures inférieures à 100°C, compatibles avec l'enfouissement du Ravenscar Group (paragraphe I.A.4 du chapitre II) donne lieu à une kaolinitisation plus ou moins importante et à la formation d'albite à partir des feldspaths plagioclases. Puis la circulation d'un fluide salé équilibré dans les grès, avec un gradient de température, entraîne l'albitisation complète des feldspaths potassiques. Cette dernière transformation n'est cependant possible que si le contenu en feldspath potassique du grès initial est peu élevé. Le contexte tectonique relatif aux grès de Ravenscar, avec l'existence d'un système de graben, est compatible avec la présence d'un gradient de température. Cependant, il est délicat de préciser l'origine du fluide salé, d'origine marine ou évaporitique. Nous n'avons pas identifié de niveaux évaporitiques sous la série sédimentaire. Néanmoins, la présence de failles liées au système de graben et actives du Trias au Tertiaire (Rawson & Wright, 1992) a pu permettre la circulation de fluide salé, superficiel ou profond, dans les grès.

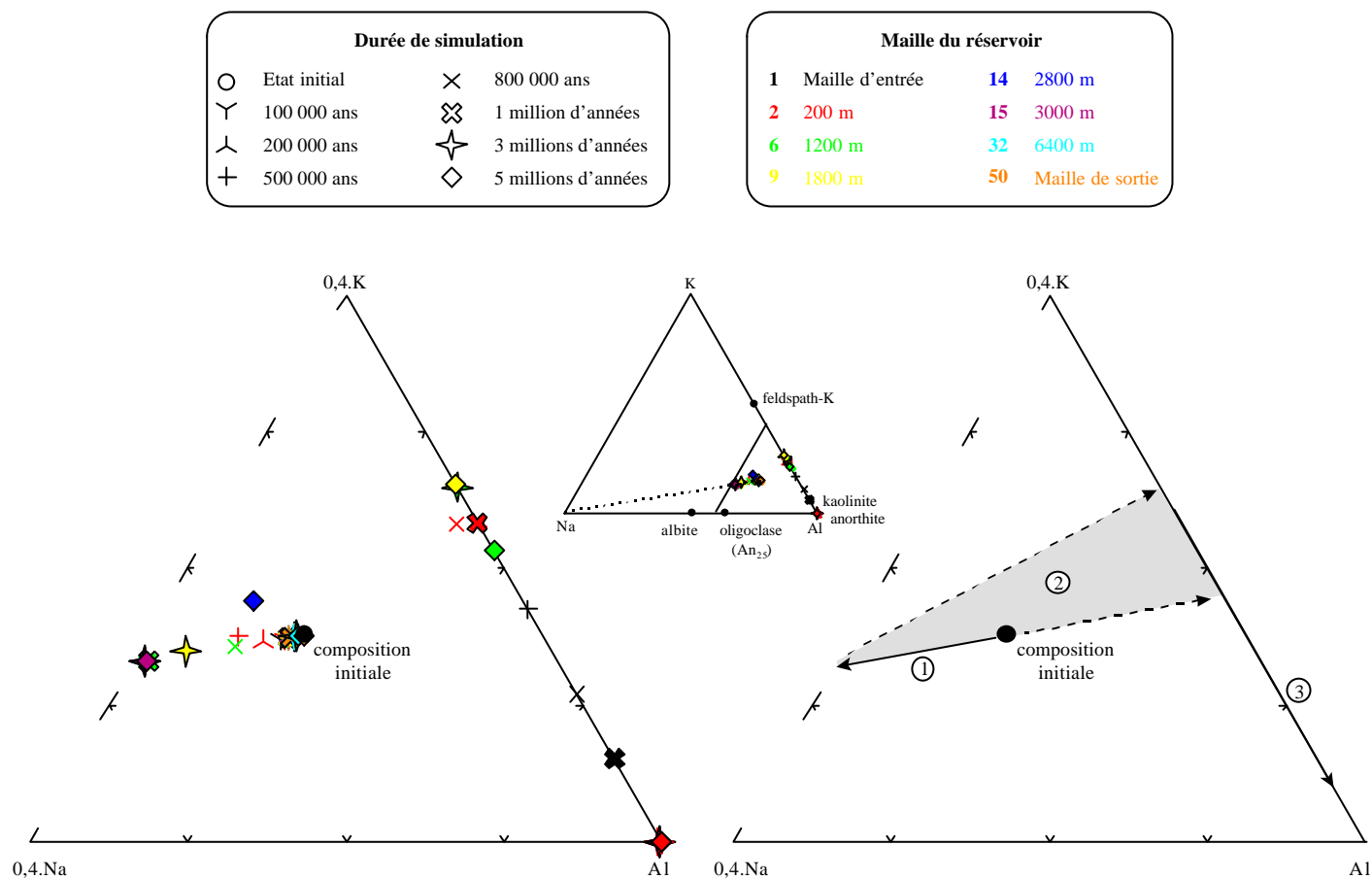


Figure VI.15 : Evolution de la composition chimique sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires) d'un réservoir gréseux soumis à la circulation d'une eau de nappe calco-carbonatée, à 25°C. Le grès simulé est constitué initialement des minéraux suivants : quartz (60 %), calcite (0,5 %), kaolinite (0,5 %), feldspath-K (3 %) , albite (3 %) et anorthite (3 %). Chaque symbole représente une date d'édition et chaque couleur une maille du modèle. Le trajet suivi par le grès peut être décomposé en 3 étapes, correspondant à l'altération successive des feldspaths. 1 : dissolution du plagioclase calcique, entraînant la formation d'albite et de kaolinite et l'enrichissement relatif du grès en sodium. 2 : dissolution de l'albite, les compositions évoluent alors vers le côté Al-K dans le secteur grisé. 3 : altération du feldspath potassique, avec une évolution des compositions vers le pôle Al, la kaolinite étant le seul minéral aluminosilicaté subsistant.

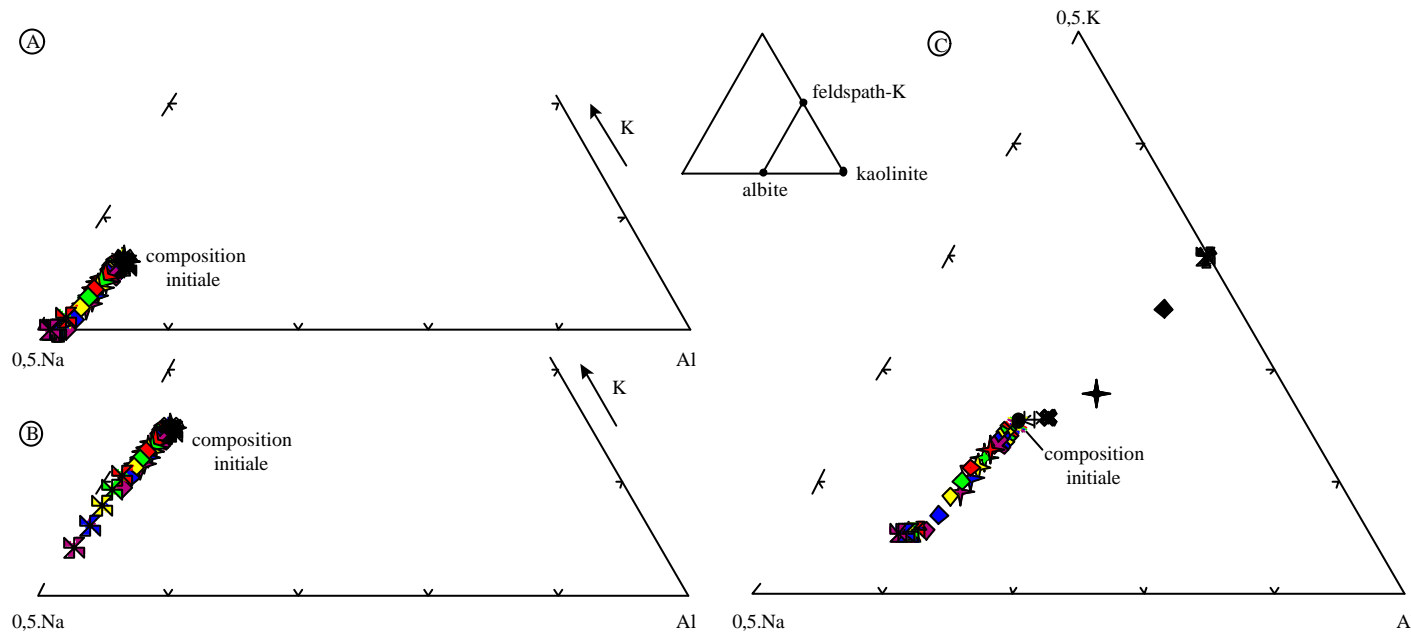
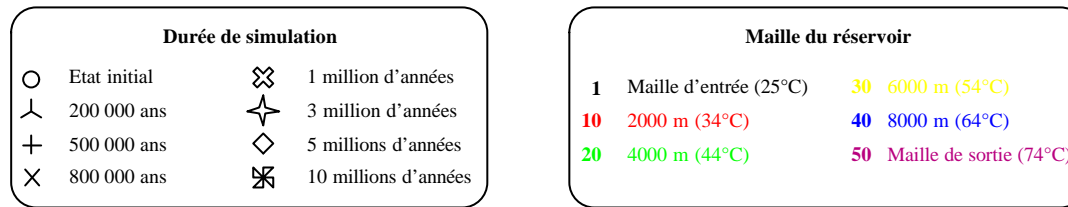


Figure VI.16 : Evolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'eau salée équilibrée avec la première maille. Trois compositions initiales sont représentées sur cette figure. Dans tous les cas, les compositions évoluent vers le joint Na-Al. Les compositions finales dépendent des teneurs initiales en feldspath potassique, kaolinite et phengite.

A. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 0,5 % - albite, 6 % - feldspath-K, 3 %.

B. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 3 %.

C. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 1 % - phengite, 1 %.

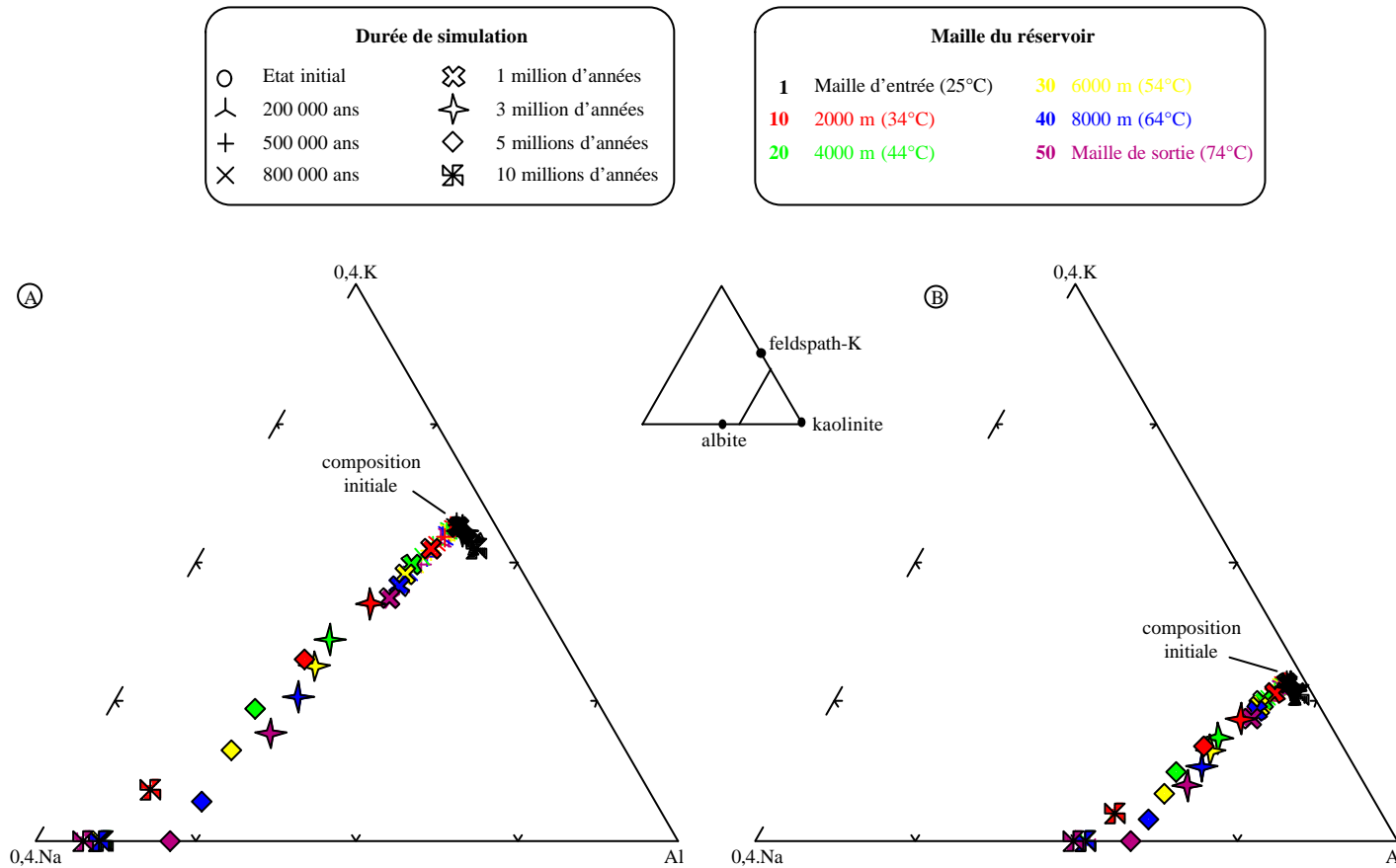


Figure VI.17 : Evolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'eau salée équilibrée avec la première maille. Les deux essais diffèrent uniquement par leur proportion initiale en kaolinite. On peut constater qu'elle contrôle le rapport Na/Al de la roche finale.

A. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

B. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 3 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

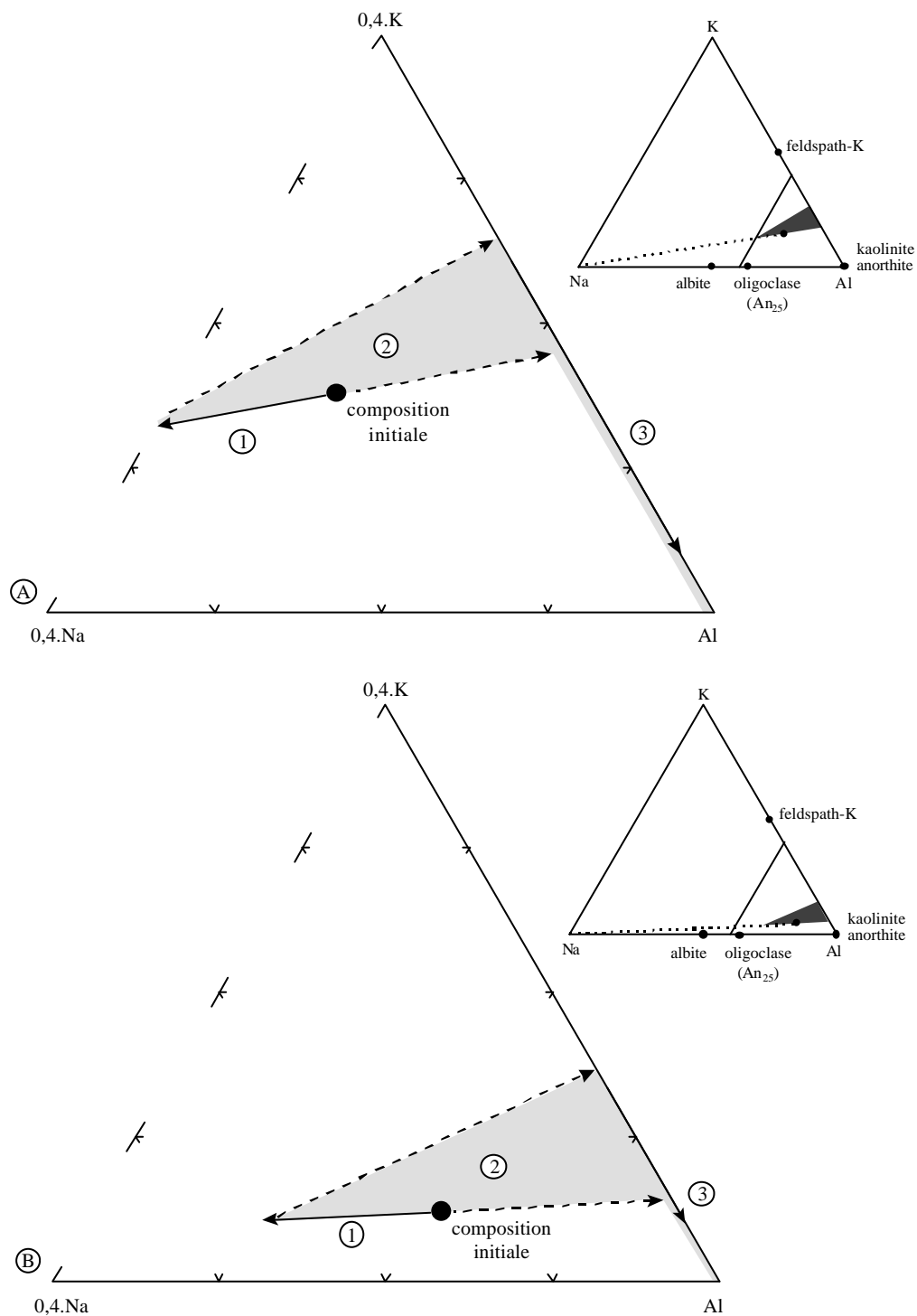


Figure VI.18 : Représentations schématiques de l'évolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à la circulation d'une eau de surface en déséquilibre avec la roche pour des températures inférieures à 100°C. Le grès contient initialement les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, plagioclase calcique.

A. Le grès initial est riche en feldspaths.

B. Le grès initial contient plus de plagioclase calcique qu'en A, entraînant des compositions plus alumineuses.

Les deux exemples montrent que les parties du diagramme Al/Na/K concernées par l'évolution de la composition du grès simulé peuvent être très variables d'une simulation à l'autre et dépendent de la composition initiale du grès.

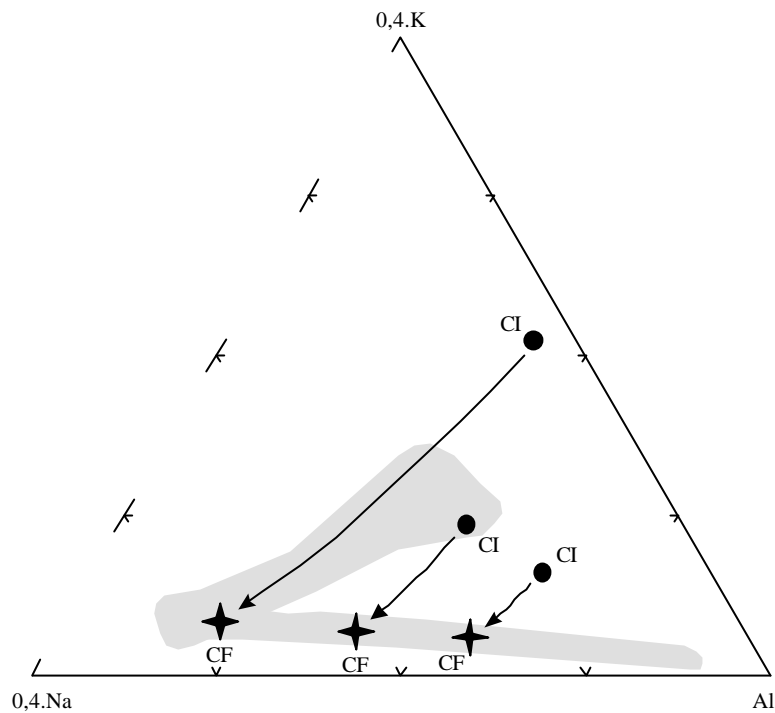


Figure VI.19 : Comparaison de la distribution des compositions chimiques des grès du Ravenscar Group (en grisé) et des compositions initiale et finale du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à la circulation d'une eau salée équilibrée avec la première maille et à un gradient de température de 5°C/km. Le grès contient les minéraux suivants : calcite, quartz, albite, kaolinite, feldspath-K et phengite. CI : composition initiale - CF : composition finale (5 millions d'années).

Plusieurs trajets, correspondant à des compositions initiales différentes, sont représentés. L'albitisation complète (points CF) fournit des compositions semblables à celles observées dans la série fluviodeltaïque. En faisant varier la composition initiale, on peut obtenir des dispersions similaires à celle observée pour les grès du Ravenscar Group.

D. Limitations du modèle proposé

1. Cas particulier des grès peu profonds

S'il est possible de retrouver globalement, par les simulations, les variations de composition chimique de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group, il n'en demeure pas moins que les compositions de certains niveaux gréseux posent problème.

En effet, comme le montre le diagramme Al/Na/K de la figure III.19, dans certains sondages (RV4 et RV10 en partie), les grès du Sycarham Member sont particulièrement alumineux. Il est difficile d'admettre que ces compositions dérivent uniquement de l'albitisation de grès dont la composition antérieure à cet épisode diagénétique aurait été située sur le joint K-Al et près du pôle Al. En effet, ceci signifierait que les feldspaths auraient représenté une très faible proportion de la fraction alumineuse de ces grès. En particulier, l'albite aurait été quasi-absente. Certes, les simulations montrent que l'albitisation ne requiert pas une grande quantité d'albite initiale dans le système (par exemple 0,1 % en volume, figure VI.17). Cependant, cette hypothèse est peu défendable. En effet, cela impliquerait que l'on ne trouverait pas, dans de tels grès, d'albite dérivée de feldspaths plagioclases calciques avec une texture vacuolaire, ce qui ne semble pas être le cas, d'après les observations pétrographiques. De

plus, les signatures chimiques caractérisant la composition primaire des grès du Sycharham Member (figure III.19) sont semblables pour les quatre sondages étudiés (RV4, RV10, RV17 et RV18). On ne peut donc pas envisager que les grès du Sycharham Member ont eu une composition clastique primaire très variable.

Il faut donc interpréter autrement ces compositions très alumineuses. On peut remarquer que ces dernières correspondent aux grès les moins profonds : dans les sondages RV4 et RV10, les niveaux gréseux du Sycharham Member sont situés à des profondeurs comprises entre 16 et 36 m ; dans les sondages RV17 et RV18, ces mêmes grès sont enfouis entre 62 et 82 m (voir annexe B). De plus, les niveaux les moins enfouis sont également plus perméables (en moyenne). Par conséquent, on peut envisager la circulation d'un fluide de surface pour rendre compte de l'altération préférentielle des grès superficiels. Lors de cet épisode de circulation, postérieur à l'albitisation des feldspaths potassique, la formation de kaolinite à partir des feldspaths sodiques résiduels permettrait d'aboutir à des compositions très alumineuses, pointant vers le pôle Al sur la représentation ternaire Al/Na/K. Il est possible qu'une telle circulation ait également affecté les grès plus enfouis (sondages RV17 et RV18), entraînant un «étalement » de la distribution des compositions de la fraction alumineuse, avec une dispersion plus accentuée vers le pôle Al sur le diagramme Al/Na/K. Cependant, nous ne disposons pas d'indices pétrographiques qui permettrait de différencier deux types de kaolinite associés à l'altération des feldspaths mais résultant de deux épisodes de circulation bien distincts.

Enfin, bien que nous situions cet événement après l'albitisation, il est impossible de dater précisément ce troisième épisode de circulation. L'histoire tectonique complexe des grès du Ravenscar Group (voir le paragraphe I.4 du chapitre II) permet de proposer deux périodes de surrection compatibles avec une circulation d'eau de surface à faible profondeur : au début du Tertiaire (remontée des grès à moins de 1000 m de profondeur) ou bien du Pliocène à l'Actuel (mise à la surface des grès).

2. Relations entre la cimentation calcitique et la diagenèse des aluminosilicates

Un certain nombre de simulations présentées dans ce chapitre montre que la kaolinitisation des feldspaths s'accompagne de la précipitation d'une quantité non négligeable de calcite, indépendamment de la présence éventuelle d'une contrainte sur la $p\text{CO}_2$. Lorsque l'on injecte une eau de nappe calco-carbonatée dans le réservoir, il y a formation de calcite à chaque stade de dissolution des feldspaths (figure VI.4a). Lorsque l'eau injectée est une eau marine, le carbonate n'est précipité que dans une zone intermédiaire, après dissolution de l'albite (figure VI.9). Si l'activité des carbonates dissous est suffisamment importante, la kaolinitisation s'accompagne donc d'une cimentation calcitique. Cependant, une telle cimentation n'a pas été observée dans les grès que nous avons étudiés. Par conséquent, soit il n'y a jamais eu de calcite dans ces grès, soit celle-ci a été dissoute. Pour Burley & Kantorowicz (1986), la calcite est rare dans les grès continentaux du Ravenscar Group. Ces mêmes

auteurs considèrent par ailleurs que les figures de corrosion visibles sur les grains de quartz sont liés à la dissolution d'un ciment sidéritique et non à la disparition d'une calcite secondaire.

Il est donc difficile de conclure sur les relations entre cimentation calcitique et diagenèse des aluminosilicates. On peut néanmoins remarquer que, dans les simulations où l'eau injectée est très pauvre en carbonates dissous (eaux de type «embruns » ou «diluée »), la formation de calcite est faible et limitée à une zone du réservoir très restreinte (1 ou 2 mailles), lors de la kaolinitisation (figure VI.8). Certes, l'évolution diagénétique est alors plus lente et les proportions des phases minérales sont légèrement différentes, mais, qualitativement, la séquence diagénétique affectant la fraction alumineuse reste la même.

3. Relations entre l'oxydation de la sidérite et la diagenèse des aluminosilicates

Une partie des grès du Ravenscar Group (notamment ceux du Sycarham Member, dans le sondage RV18) contient de la sidérite. Dans tous ces niveaux gréseux, la sidérite a été oxydée. Nous n'avons pas situé cet épisode d'oxydation dans l'histoire diagénétique des grès, par manque d'informations. Il serait cependant raisonnable d'associer cet événement avec un épisode de circulation d'une eau de surface (suffisamment oxygénée) ainsi que nous l'avons envisagé précédemment.

Par ailleurs, les réactions d'oxydoréduction n'ont pas été prises en compte dans les simulations numériques. Nous avons donc considéré implicitement que les transformations qui affectent la fraction alumineuse des grès sont indépendantes des phénomènes d'oxydoréduction, sans pour autant être en mesure de le démontrer. Il aurait donc été intéressant d'étudier les interactions éventuelles entre les réactions rédox et la diagenèse des aluminosilicates.

Conclusion

Les essais numériques effectués avec des conditions de température et de chimie des eaux variables fournissent des conclusions intéressantes sur les processus diagénétiques qui ont affecté les grès du Ravenscar Group.

La kaolinitisation des aluminosilicates est favorisée dans un contexte météorique, mais elle est également possible avec la circulation d'une eau de type marine, pour des températures inférieures à 80°C. Le déséquilibre entre l'eau injectée et la roche perméable permet d'entretenir la néoformation de kaolinite dans le temps. La séquence diagénétique est alors caractérisée par le lessivage successif de la muscovite (en système fermé), des feldspaths plagioclases calciques puis sodiques. Le feldspath potassique est le dernier aluminosilicate détruit au profit de la kaolinite. Au cours de ces altérations successives, Al et Si sont immobiles.

L'albitisation des feldspaths plagioclases dépend peu du type d'eau injectée. Elle est possible à faible température. La réaction d'albitisation respecte les bilans proposés par Land & Milliken (1981) ou Boles (1982), avec la consommation de silice obtenue par la dissolution du quartz. Ce processus peut également produire de la kaolinite, lorsque le plagioclase est très calcique.

L'albitisation des feldspaths potassiques est plus délicate à réaliser, ce qui pourrait expliquer le caractère peu fréquent des grès ainsi albitisés. Elle se produit dans des conditions différentes de la transformation des plagioclases. Cette réaction n'est quantitativement importante que pour des eaux marines ou très salées, à des températures supérieures à 50 - 60°C, pour un réservoir dont la température croît de l'amont vers l'aval. Le gradient de température apparaît alors comme le moteur principal de la réaction. La quantité de sodium dissous est un paramètre essentiel pour déclencher la réaction. De plus, ce processus n'est important qu'en système ouvert, avec un flux d'eau relativement important sur de longues périodes.

Les résultats issus des simulations numériques s'accordent avec les observations pétrographiques et permettent de retrouver la distribution de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group dans l'espace de composition chimique. Les transformations qui ont affecté les grès nécessitent des conditions bien définies, mais compatibles avec le contexte géologique des grès étudiés. Néanmoins, plusieurs épisodes de circulation d'eau sont nécessaires pour rendre compte de la diversité des compositions chimiques et minérales observées. La circulation d'eau de surface dans le réservoir est un moyen de former de la kaolinite authigène et de transformer en partie les feldspaths plagioclases en albite. Par ailleurs, l'albitisation complète des feldspaths potassiques n'est possible qu'avec un régime hydrodynamique soutenu permettant la circulation d'une eau salée dans un réservoir soumis à un gradient de température et dont la teneur en feldspath-K est plutôt faible. Les simulations confirment donc l'importance de la circulation des fluides pour la diagenèse : ce sont ainsi les grès les plus perméables qui sont les plus affectés par la kaolinitisation et l'albitisation.

CONCLUSIONS

La caractérisation des roches réservoirs revêt une importance capitale en géologie pétrolière. Elle consiste à étendre les données relatives à plusieurs puits de sondages sur l'ensemble d'un champ d'exploitation. Pour parvenir à cette fin, des modèles destinés à la prédiction de la distribution des corps sédimentaires au sein d'une formation ont été développés. Ces modèles reposent sur la description des caractéristiques géométriques des unités lithostratigraphiques et sur leur intégration à l'aide de modèles statistiques. Ils ont fait l'objet de très nombreuses recherches au cours des vingt dernières années. En particulier, une grande variété de systèmes sédimentaires a pu être caractérisée en détail par des campagnes de terrain.

Les descriptions et les méthodes précédentes intègrent en général les données pétrophysiques telles que la porosité et la perméabilité, mesurées sur des *plugs*. En revanche, elles ne prennent pratiquement jamais en compte les caractères pétrographiques, minéralogiques ou géochimiques qui permettraient d'attribuer des causes directes, primaires ou secondaires, aux variations de porosité et de perméabilité rencontrées dans les roches. Ainsi, la diagenèse minérale, à l'origine de certaines de ces variations, est rarement considérée dans les synthèses sédimentologiques de réservoirs.

Pourtant, depuis quelques années, cette thématique donne lieu à une recherche méthodologique avec la mise en place d'une modélisation déterministe qui s'appuie sur les processus physiques et chimiques mis en œuvre au cours de la diagenèse. Une telle modélisation, capable de simuler le couplage entre les réactions chimiques locales (dissolution, précipitation de minéraux, spéciation dans la solution aqueuse), le transport des éléments dissous (par advection et/ou diffusion) et l'évolution des propriétés pétrophysiques, est de mieux en mieux maîtrisée grâce aux méthodes numériques utilisées aujourd'hui et à la puissance des calculateurs. Ainsi, des logiciels de plus en plus performants permettent d'aborder ces questions et de réaliser des simulations destinées à proposer des bilans géochimiques variés qu'il est souhaitable de comparer aux observations de terrain. Néanmoins, le manque de données précises et pertinentes rend la validation de l'approche de modélisation délicate.

La caractérisation de la composition chimique et minéralogique des grès réservoirs peut donc fournir des éléments supplémentaires de discussion tant pour la sédimentologie que pour l'étude de la diagenèse. L'objectif principal de cette thèse était alors de tester l'outil géochimique pour la caractérisation des réservoirs, à travers certains aspects : la variabilité spatiale à plusieurs échelles, l'interprétation des variations de composition en terme de processus physiques et chimiques, la discrimination des faciès sédimentaires et l'utilisation des résultats géochimiques pour l'étude de l'évolution diagénétique des grès.

Pour mener à bien ce travail, deux formations géologiques, qui constituent des analogues de réservoirs gréseux exploités, ont été sélectionnées : les grès fluviodeltaïques du Ravenscar Group (Jurassique Moyen, côtes du Yorkshire, Royaume-Uni) et les Grès marins turbiditiques d'Annot (Eocène-Oligocène, Bassin du Sud-Est, France). Le choix de ces exemples a été motivé par le souci d'aborder des environnements et des contextes géologiques variés, par l'existence d'une description sédimentologique particulièrement fine et détaillée, et enfin par l'accessibilité de ces formations. La stratégie d'échantillonnage retenue permet d'apprécier la variabilité verticale et latérale de composition à diverses échelles (centimétrique à hectométrique) aussi bien entre faciès sédimentaires qu'au sein d'un même niveau lithostratigraphique.

L'étude pétrographique et géochimique aboutit à certaines conclusions générales et communes aux deux exemples. Ainsi, il est possible de caractériser les différents faciès par leur composition chimique elle-même ainsi que par la variabilité élémentaire au sein de chacun d'eux. La distribution des échantillons dans l'espace de composition chimique peut être alors interprétée comme un mélange en proportion variable de trois ou quatre pôles de composition bien définie, représentatifs de certaines classes de minéraux (minéraux lourds, fraction clastique alumineuse, quartz, ciment diagénétique). Elle résulte de processus primaires, tels que le transport et la sédimentation, ou secondaires, au cours de la diagenèse précoce ou lors de l'enfouissement.

Le tri sédimentaire entre le cortège de minéraux lourds et le reste de la roche, avec transport par traction sur le fond et vannage, entraîne des variabilités importantes pour les éléments portés par ces différentes classes de particules détritiques (Zr, Cr, Ti, Y, Sc, V, Ce, Th, etc... pour les minéraux lourds et Si, Al, Na, K, Mg etc...pour la fraction clastique). Cette ségrégation permet de définir des caractéristiques chimiques propres à chacune de ces classes de minéraux, sous la forme de rapports interéléments. Ainsi, des rapports tels que Cr/Zr, Ti/Zr, Sc/Zr, Ce/Zr ou encore Th/Zr constituent une signature du cortège des minéraux lourds. En raison du comportement immobile de ces éléments, une telle signature présente l'avantage de subsister malgré la dissolution de certains minéraux. Par ailleurs, ces rapports sont valables à une échelle verticale de plusieurs mètres et peuvent servir aux corrélations entre sondages et à l'identification de changements dans l'alimentation détritique. De la même façon, les rapports tels que Cr/Al, Ti/Al, Sc/Al caractérisent chimiquement la fraction clastique primaire des grès. Cette signature reste valide à l'échelle des réservoirs. La géochimie permet également d'identifier un tri granulométrique au sein de la fraction clastique. En effet, une ségrégation s'opère entre les particules les plus grosses, dont la nature dépend de la maturité du grès (quartz pour les grès du Ravenscar Group et feldspath potassique pour les grès d'Annot), et les autres grains lors du dépôt.

Les processus diagénétiques engendrent des variations de composition pour les éléments portés par les phases minérales concernées par les interactions eau/roche. Les éléments en question sont donc différents selon les cas. Ainsi, pour les grès du Ravenscar Group, cela concerne des éléments tels que Fe, Mn, Zn, P, associés à la formation de sidérite lors de la diagenèse précoce et de la dégradation de la matière organique ou Al, K, Na, lors de l'altération des aluminosilicates. Dans le cas des Grès d'Annot, seul le calcium est concerné, du fait de la précipitation abondante de calcite. Néanmoins, l'ensemble des éléments déplacés lors de la diagenèse est relativement stable à l'échelle du réservoir et seules les proportions des phases primaires et secondaires sont variables.

Dans le détail, les deux formations étudiées présentent des différences notables. En effet, les Grès d'Annot ont des compositions chimiques et minéralogiques particulièrement homogènes, si l'on fait abstraction de la dilution engendrée par la calcite. D'une part, on ne peut discerner qu'une seule alimentation détritique (ou une homogénéisation des sources avant le dépôt) et, d'autre part, les compositions chimiques des grès en éléments majeurs sont peu variables, ce qui permet de conclure à une faible variation des proportions des phases minérales principales. En revanche, pour les grès du Ravenscar Group, les variations de teneur en Al, Na, K et Mg, à petite échelle, dans les grès sont liées à un effet de dilution, par le quartz, de la fraction clastique alumineuse. Abstraction faite de cette dilution, deux transformations diagénétiques majeures, à savoir la kaolinitisation et l'albitisation, sont à l'origine de la distribution particulière des compositions chimiques de la fraction alumineuse.

Ces derniers résultats ont été utilisés pour tester et valider la modélisation numérique de la diagenèse des grès du Ravenscar Group à l'aide du code numérique DIAPHORE de l'Institut Français du Pétrole. Avec les hypothèses et les conditions aux limites exposées dans le chapitre V, ces simulations fournissent des résultats à la fois très généraux, relatifs aux conditions favorables pour les transformations diagénétiques évoquées, et spécifiques au cas étudié.

En effet, nous avons pu montrer que la néoformation de kaolinite est possible dans la gamme de température 25 - 80°C, quel que soit le type d'eau superficielle considéré. La précipitation des argiles est induite par la présence et la circulation d'une eau en déséquilibre avec le réservoir gréseux, qui entraîne la dissolution successive des feldspaths plagioclases calciques, puis sodiques et enfin des feldspaths potassiques, qui fournissent tout l'aluminium et le silicium nécessaire à la formation de kaolinite. L'albitisation des feldspaths plagioclases est possible à faible température et dépend assez peu du type d'eau injectée. Elle peut être réalisée en système fermé dans certaines conditions. Le bilan de la réaction est, en revanche très dépendant du type d'eau considéré. Enfin, l'albitisation des feldspaths potassiques est plus délicate à réaliser et se produit dans des conditions différentes de la transformation des plagioclases. Cette réaction n'est efficace que pour des eaux marines ou très salées à des températures supérieures à 50 - 60°C, et pour un réservoir dont la température croît de l'amont

vers l'aval. Le gradient de température apparaît alors comme le seul moteur de la réaction. La quantité de sodium dissous est un paramètre essentiel dans cette réaction. De plus, ce processus n'est important qu'en système ouvert, avec un flux d'eau relativement élevé sur de longues périodes. Les simulations confirment donc l'importance de la perméabilité et de la circulation des fluides dans la diagenèse des aluminosilicates.

Ces résultats permettent également de retrouver les variations de composition chimique de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group. Les transformations qui ont affecté les grès font alors appel à des conditions bien particulières, mais compatibles avec le contexte géologique des grès étudiés. Plusieurs épisodes de circulation d'eau sont nécessaires pour rendre compte de la diversité des compositions chimiques et minérales observées. Les deux principales transformations diagénétiques apparaissent alors totalement indépendantes. La circulation d'eau de surface dans le réservoir est un moyen de former de la kaolinite authigène et de transformer partiellement les feldspaths plagioclases en albite. L'albitisation complète des feldspaths potassiques nécessite, quant à elle, un régime hydrodynamique soutenu et durable qui a permis la circulation d'une eau salée dans un réservoir assez pauvre en feldspath-K et soumis à un gradient de température.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse et les résultats qui en découlent laissent à penser que l'on pourrait intégrer plus systématiquement l'approche géochimique dans les études de réservoir. En effet, l'outil géochimique peut être utilisé pour compléter la caractérisation sédimentologique des réservoirs. La méthodologie utilisée ici (procédure d'échantillonnage, éléments considérés, raisonnement sur les représentations binaires et ternaires) permet de comprendre le comportement des minéraux et des éléments chimiques lors du transport, de la sédimentation puis au cours de la diagenèse. Dès lors, la géochimie élémentaire peut être utilisée pour les études de provenance et pour la discrimination des faciès sédimentaires. De plus, les résultats obtenus constituent une base de données importante relative au signal géochimique des roches sédimentaires. Ce signal peut servir à alimenter et contraindre les modèles numériques déterministes ou stochastiques destinés à la reproduction et à la prédiction des hétérogénéités de faciès, de perméabilité et de composition dans les réservoirs gréseux. C'est ce que nous avons tenté avec le modèle DIAPHORE et nous avons vu que la comparaison des données géochimiques et des simulations permet d'obtenir des résultats concluants quant à la séquence diagénétique ayant affecté les grès.

Les formations étudiées ont l'avantage, certes, de recouvrir un large éventail de faciès sédimentaires, dont l'évolution peut être très différente. Elles ne représentent toutefois que deux situations particulières. Il serait donc intéressant de procéder à des études complémentaires du même type sur d'autres exemples, correspondant soit à des situations similaires, afin de vérifier le caractère « général » de certaines conclusions, soit à des contextes très différents (paléogéographie, composition détritique, évolution diagénétique), ce qui permettrait d'enrichir considérablement la base de données géochimiques.

Par ailleurs, l'étude de la diagenèse des grès telle que nous l'avons menée, i.e. avec la caractérisation pétrographique et géochimique détaillée des grès et la modélisation numérique confrontée aux données de terrain, pourrait être entreprise sur un exemple mieux contraint, tels que les grès d'âge Oligocène de la Frio Formation (Gulf Coast, Etats-Unis) qui présentent l'avantage d'être à des stades très variés dans l'évolution diagénétique et pour lesquels on dispose de données précises sur les eaux interstitielles. Ce type d'étude permettrait de mieux apprécier la pertinence de la géochimie élémentaire dans les travaux de modélisation de la diagenèse minérale.

Bibliographie

- AAGAARD P., EGEBERG P.K., SAIGAL G.C., MORAD S., BJORLYKKE K. (1990) - Diagenetic albitization of detrital K-feldspar in Jurassic, Lower Cretaceous and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway. II. Formation water chemistry and kinetic considerations. *J. Sed. Pet.*, vol. 60, pp. 575 - 581.
- AAGAARD P., HELGESON H.C. (1982) - Thermodynamic and kinetic constraints on reaction among minerals and aqueous solutions : I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.*, vol. 282, pp. 237 - 285.
- ALEXANDER J. (1992) - A discussion of alluvial sandstone body characteristics related to variations in marine influence, Middle Jurassic of the Cleveland Basin, UK, and the implications for analogous Brent Group strata in the North Sea Basin. *In* : Geology of the Brent Group, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds, *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 149 - 167.
- ALEXANDER J., GAWTHORPE R., ANDERSON S. (1988) - The Scalby Formation at Hundale Point, Yorkshire, England. Sedimentary geology, diagenetic facies and their relationship to porosity and permeability characteristics from bore hole samples. *Unpub. Report*, 43 p. + fig.
- ALEXANDER J. (1986) - Idealised flow models to predict alluvial sandstone body distribution in the Middle Jurassic Yorkshire Basin. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 3, pp. 298 - 305.
- ALLEN G.P., MERCIER F. (1987) - Les deltas : sédimentologie et exploration pétrolière. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, vol. 8, pp. 1247 - 1269.
- ANDREWS J.E., TURNER M.S., NABI G., SPIRO B. (1991) - The anatomy of an early Dinantian terraced floodplain : palaeo-environment and early diagenesis. *Sedimentology*, vol. 38, pp. 271 - 287.
- ARGAST S., DONNELLY T.W. (1987) - The chemical discrimination of clastic sedimentary components. *J. Sed. Pet.*, vol. 57, pp. 813 - 823.
- AWWILLER D.N. (1993) - Illite/smectite formation and potassium mass transfer during burial diagenesis of mudrocks : a study from the Texas Gulf Coast Palaeocene-Eocene. *J. Sed. Pet.*, vol. 63, pp. 501 - 512.
- BARNARD P.C., COOPER B.S. (1983) - A review of geochemical data related to the northwest European gas province. *in* : Petroleum geochemistry and exploration of Europe (J. Brooks ed.), *Spec. Pub. Geol. Soc. London*, n° 12, pp. 19 - 33.
- BATHIA M.R. (1985) - Composition and classification of Palaeozoic flysch mudrocks of eastern Australia : implications in provenance and tectonic setting interpretation. *Sed. Geol.*, vol. 41, pp. 249 - 268.
- BAZIN B., BROSSE E., SOMMER F. (1997) - Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs - 2. Reconstruction of palaeo-water composition for modelling illite diagenesis in the Greater Alwyn area (North Sea). *Mar. Petrol. Geol.*, vol. 14, pp. 497 - 511.
- BEAUFORT D., CASSAGNABERE A., PETIT S., LANSON B., BERGER G., LACHARPAGNE J.C., JOHANSEN H. (1998) - Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Min.*, vol. 33, pp. 297 - 316.
- BEN BACCAR M., FRITZ B. (1993) - Geochemical modelling of sandstone diagenesis and its consequences on the evolution of porosity. *Appl. Geochem.*, vol. 8, pp. 285 - 295.
- BEN BACCAR M., FRITZ B., MADÉ B. (1993) - Diagenetic albitization of K-feldspar and plagioclase in sandstone reservoirs : thermodynamic and kinetic modelling. *J. Sed. Pet.*, vol. 63, pp. 1100-1109.
- BERNER R.A. (1981) - A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Pet.*, vol. 51, pp. 359 - 365.
- BERNER R.A. (1964) - Stability fields of iron minerals in anaerobic sediments. *J. Geol.*, vol. 72, pp. 826 - 834.
- BESSON L., PAIRIS J.L., PORTHAULT B. (1972) - Contribution géochimique à l'étude du Tertiaire du synclinal d'Annot (Alpes de Haute Provence). *Géologie Alpine*, vol. 48, pp. 165 - 177.
- BETHKE C.M. (1996) - Geochemical reaction modeling. Oxford University Press, 397 p.
- BETHKE C.M. (1986) - Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley Mineral District from Illinois Basin brines. *Econ. Geol.*, vol. 81, pp. 233 - 249.
- BILDSTEIN O. (1998) - Modélisation des interactions géochimiques eau-gaz-roche. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques. *Thèse ULP Strasbourg*, 240 p.

- BJORKUM P.A., GJELSVIK N. (1988) - An isochemical model for formation of authigenic kaolinite, k-feldspar and illite in sediments. *J. Sed. Pet.*, vol. 58, pp. 506 - 511.
- BJORLYKKE K. (1998) - Clay mineral diagenesis in sedimentary basins - a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea Basin. *Clay Min.*, vol. 33, pp. 15 - 34.
- BJORLYKKE K., AAGAARD P. (1992) - Clay minerals in North Sea sandstones. In : HOUSEKNECHT D.W., PITTMAN E.D. eds, Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones, *SEPM Spec. Pub.* 47, pp. 65 - 80.
- BJORLYKKE K., NEDKVITNE T., RAMM M., SAIGAL G.C. (1992) - Diagenetic processes in the Brent Group. In : Geology of the Brent Group, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 263 - 287.
- BJORLYKKE K. (1994) - Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins. In : PARNELL J. ed. Geofluids : origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins. *Geol. Soc. Spec. Pub.* 78, pp. 127 - 140.
- BJORLYKKE K., RAMM M., SAIGAL G.C. (1989) - Sandstone diagenesis and porosity modification during basin evolution. *Geol. Rundschau*, vol. 78, pp. 243 - 268.
- BLANCHE J.B., WHITAKER J.H. (1978) - Diagenesis of part of the Brent Sand Formation (Middle Jurassic) of the northern North Sea Basin. *J. Geol. Soc.*, vol. 135, pp. 73 - 82.
- BLATT H. (1985) - Provenance studies and mudrocks. *J. Sed. Pet.*, vol. 55, pp. 69 - 75.
- BLOCH J., HUTCHEON I.E. (1992) - Shale diagenesis : a case study from the albian Harmon Member (Peace River Formation), Western Canada. *Clays Clay Min.*, vol. 40, pp. 682 - 699.
- BOLES J.R., RAMSEYER K. (1987) - Diagenetic carbonate in Miocene sandstone reservoir. San Joaquin Basin, California. *AAPG Bull.*, vol. 17, pp. 1475 - 1487.
- BOLES J.R. (1984) - Secondary porosity reactions in the Stevens Sandstone, San Joaquin Valley, California. In : Clastic Diagenesis, D.A. McDONALD, R.C. SURDAM eds, AAPG Memoir n°37, pp. 217 - 224.
- BOLES J.R. (1982) - Active albitization of plagioclase, Gulf Coast Tertiary. *Am. J. Sci.*, vol. 282, pp. 165 - 180.
- BOUCH J.E., HOLE M.J., TREWIN N.H., MORTON A.C. (1995) - Low-temperature aqueous mobility of the rare-earth elements during sandstone diagenesis. *J. Geol. Soc.*, vol. 152, p. 895 - 898.
- BOUMA A.H. (1962) - Sedimentology of some flysch deposits : a graphic approach to facies interpretation. *Elsevier Pub.*, vol. 6, 159 p.
- BOUMA A.H. (1959) - Some data on turbidites from the Alpes Maritimes (France). *Geol. Mijnb.*, vol. 21, pp. 223 - 227.
- BOUSSAC J. (1912) - Etudes stratigraphiques sur le Nummulitique alpin. *Mém. Carte Géol. France*.
- BROSSE E., MATTHEWS J., BAZIN B., LE GALLO Y., SOMMER F. (2000) - Related quartz and illite cementation in the Brent sandstones : a modelling approach. *Int. Ass. Sediment. Spe. Pub.*, vol. 29, pp. 51 - 66.
- BROSSE E., MARGUERON T., CASSOU C. (1999) - Prédire la diagenèse des réservoirs par modélisation numérique : II. Application d'un code de réaction/transport à l'évolution d'un grès subarkosique. In : Transferts dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin. THIRY M. ed. *Sci. Geol., Mém.* 99, pp. 29 - 32.
- BURLEY S.D., KANTOROWICZ J.D. (1986) - Thin section and SEM textural criteria for the recognition of cement-dissolution porosity in sandstones. *Sedimentology*, vol. 33, pp. 587 - 604.
- BRYANT S.L., SCHECHTER R.S., LAKE L.W. (1986) - Interactions of precipitation/dissolution waves and ion exchange in flow through permeable media. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, vol. 32, pp. 751 - 764.
- CALVERT S.E., PEDERSEN T.F. (1993) - Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments : implications for the geological record. *Mar. Geol.*, vol. 113, pp. 67 - 88.
- CARROLL S.A., WALTHER J.V. (1990) - Kaolinite dissolution at 25°, 60°, and 80°C. *Am. J. Sci.*, vol. 290, pp. 797 - 810.
- CASSAGNABERE A. (1998) - Caractérisation et interprétation de la transition kaolinite-dickite dans les réservoirs à hydrocarbures de Froy er Rind (Mer du Nord, Norvège). *Thèse Univ. Poitiers*, 230 p.
- CASSOU C. (2000) - Modélisation numérique des interactions eau/roche : optimisation du code DIAPHORE et application à la diagenèse minérale des grès réservoirs. *Thèse IFP-ENSAM Bordeaux*, 170 p.
- CAVAZZA W., GANDOLFI G. (1992) - Diagenetic processes along a basin-wide marker bed as a function of burial depth. *J. Sed. Pet.*, vol. 62, pp. 261 - 272.
- CHOU L., WOLLAST R. (1985) - Steady-state kinetics and dissolution mechanism of albite. *Am. J. Sci.*, vol. 285, pp. 963 - 993.

- CONNOLLY C.A., WALTER L.M., BAADSGAARD H., LONGSTAFFE F.J. (1990) - Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin - I. Chemistry. *Appl. Geochim.*, vol. 5, pp. 375 - 395.
- CORDON S., GUILHAUMOU N. (1995) - Température de silicification des grès du Brent, Jurassique moyen, du champ de Dunbar, Mer du Nord, secteur britannique. *C. R. Acad. Sci., série II*, vol. 320, pp. 563 - 569.
- COUDRAIN-RIBSTEIN A., GOUZE P. (1999) - Genèse d'une contrainte pour les modélisations géochimiques en aquifères captifs, la pression partielle de CO₂. *In*: Transferts dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin. Réunion spécialisée SGF-TRABAS CNRS, Paris, 27-28 septembre 1999. THIRY M. ed. *Mem. Sci. Geol.*, vol. 99, pp. 55 - 57.
- COUDRAIN-RIBSTEIN A., GOUZE P., DE MARSILY G. (1998) - Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chem. Geol.*, vol. 145, pp. 73 - 89.
- COUDRAIN-RIBSTEIN A. (1988) - Transport d'éléments et réactions chimiques dans les aquifères. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 381 p.
- CULLERS R.L. (1994) - The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, pp. 4955 - 4972.
- CURTIS C.D., COLEMAN M.L., LOVE L.G. (1986) - Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, pp. 2321 - 2334.
- CURTIS C.D., COLEMAN M.L. (1986) - Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequence. *In*: Roles of organic matter in sediment diagenesis. D.L. GAUTIER ed. *SEPM Spec. Pub. n° 38*, pp. 23 - 33.
- CURTIS C.D. (1983a) - Geochemistry of porosity enhancement and reduction in clastic sediments. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 12, pp. 113 - 125.
- CURTIS C.D. (1983b) - Link between aluminium mobility and destruction of secondary porosity. *AAPG Bull.*, vol. 67, pp. 380 - 393.
- CURTIS C.D. (1977) - Sedimentary geochemistry : environments and processes dominated by involvement of an aqueous phase. *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. A286, pp. 353 - 371.
- DE MARSILY G. (1981) - Hydrogéologie quantitative. Editions Masson, 215 p.
- DEVIDAL J.L., SCHOTT J., DANDURAND J.L. (1997) - An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 61, pp. 5165 - 5186.
- DICKINSON W.R. (1985) - Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. *In*: ZUFFA G.G. ed., Provenance of arenites, pp. 333 - 361.
- DICKINSON W.R., SUCZEK C.A. (1979) - Plate tectonics and sandstone compositions. *AAPG Bull.*, vol. 63, pp. 2164 - 2182.
- DILL H.G. (1998) - A review of heavy minerals in clastic sediments with case studies from the alluvial-fan through the nearshore-marine environments. *Earth Sci. Rev.*, vol. 45, pp. 103 - 132.
- EGEBERG P.K., AAGAARD P. (1989) - Origin and evolution of formation waters from oil fields on the Norwegian Shelf. *Appl. Geochim.*, vol. 4, pp. 131 - 142.
- EHRENBERG S.N. (1993) - Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite : examples from the Norwegian continental shelf. *AAPG. Bull.*, vol. 77, pp. 1260 - 1286.
- EHRENBERG S.N., AAGAARD P., WILSON M.J., FRASER A.R., DUTHIE D.M.L. (1993) - Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the norwegian continental shelf. *Clay Min.*, vol. 28, pp. 325 - 352.
- EHRENBERG S.N. (1991) - Kaolinized, potassium-leached zones at the contacts of the Garn Formation, Haltenbanken, mid-Norwegian continental shelf. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 8, pp. 250 - 269.
- EHRENBERG S.N., NADEAU P.H. (1989) - Formation of diagenetic illite in sandstones of the Garn Formation, Haltenbanken area, Mid-Norwegian continental shelf. *Clay Min.*, vol. 24, pp. 233 - 253.
- ELLIOTT T., APPS G., DAVIES H., EVANS M., GHIBAUDO G., GRAHAM R. H. (1985) - A structural and sedimentological traverse through the Tertiary foreland basin of the external Alps of south-east France. *In*: ALLEN P.A. & HOMEWOOD P. eds., Field excursion guidebook for the International Association of Sedimentologists Meeting on Foreland Basins in Fribourg, p. 39 - 73.
- EMERY D., MYERS K.J., YOUNG R. (1990) - Ancient subaerial exposure and freshwater leaching in sandstones. *Geology*, vol. 19, pp. 1178 - 1181.

- ESCHARD R. and HERESIM group (1994) - High resolution sequence stratigraphy and reservoir characterisation from outcrops, cores and logs, Cleveland basin, U.K. Field guide, AAPG Hedberg Conference, sept. 1994, Yorkshire, U.K., 72 p.
- ESCHARD R., HOUEL P. et groupe HERESI (1988) - Caractérisation de l'architecture de niveaux réservoir dans un complexe estuarien à deltaïque (Jurassique moyen, Nord Yorkshire, Angleterre). Analyse sédimentologique et pétrophysique des réservoirs, quantification des paramètres géologiques. *Rapport IFP, n° 36729*.
- ETHRIDGE F.G. (1977) - Petrology, transport, and environment in isochronous Upper Devonian sandstone and siltstone units, New York. *J. Sed. Pet.*, vol. 47, pp. 53 - 65.
- FISCHER J.B., BOLES J.R. (1990) - Water-rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin Basin, California, USA, diagenetic control on water composition. *Chem. Geol.*, vol. 82, pp. 83 - 101.
- FISCHER R.S., LAND L.S. (1986) - Diagenetic history of Eocene sandstones, South-Central Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, pp. 551 - 561.
- FLOYD P.A., LEVERIDGE B.E. (1987) - Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall : framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *J. Geol. Soc.*, vol. 144, pp. 531 - 542.
- FOLK R.L. (1974) - Petrology of sedimentary rocks. Hemphill, Austin, 159 p.
- FRALICK P.W., KRONBERG B.I. (1997) - Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sed. Geol.*, vol. 113, pp. 111 - 124.
- FRITZ B. (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Mem. Sci. Geol.*, vol. 65, 197 p.
- GARCIA D., FONTEILLES M., MOUTTE J. (1994) - Sedimentary fractionations between Al, Ti and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *J. Geol.*, vol. 102, pp. 411 - 422.
- GARCIA D., COELHO J. and PERRIN M. (1991) - Fractionation between TiO₂ and Zr as a measure of sorting within shale and sandstone series (Northern Portugal). *Eur. J. Min.*, vol. 3, 401-414.
- GARIN B. (1997) - Analyse sédimentologique et modélisation géologique 3D d'un réservoir turbiditique dans la série des Grès d'Annot. *Rapport DEA Ecole des Mines de Paris, 90 p.*
- GARRELS R.M., CHRIST C.L. (1965) - Solutions, minerals and equilibria. Harper & Raw, New York. 450 p.
- GARVEN G. (1989) - A hydrogeologic model for the formation of the giant oil sands deposits of the western Canada sedimentary basin. *Am. J. Sci.*, vol. 289, pp. 105 - 166.
- GAUPP R., MATTER A., PLATT J., RAMSEYER K., WALZEBUCK J. (1993) - Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, Northwest Germany. *AAPG Bull.*, vol. 77, pp. 1111 - 1128.
- GAUTIER J.M., OELKERS E.H., SCHOTT J. (1994) - Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, pp. 4549 - 4560.
- GERARD F., FRITZ B., CLEMENT A., CROVISIER J.L. (1998) - General implications of aluminium speciation-dependent kinetic dissolution rate law in water-rock modelling. *Chem. Geol.*, vol. 151, pp. 247 - 258.
- GILES M.R. (1997) - Diagenesis : a quantitative perspective. Implications for basin modelling and rock property prediction. Kluwer Academic Publishers, 520 p.
- GILES M.R., STEVENSON S., MARTIN S.V., CANNON S.J.C. HAMILTON P.J., MARSHALL J.D., SAMWAYS G.M. (1992) - The reservoir properties and diagenesis of the Brent Group : a regional perspective. *In : Geology of the Brent Group*, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 289 - 327.
- GILES M.R., DE BOER (1990) - Origin and significance of redistributive secondary porosity. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 7, pp. 378 - 397.
- GILES M.R., MARSHALL J.D. (1986) - Constraints on the development of secondary porosity in the subsurface : re-evaluation of processes. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 3, pp. 243 - 255.
- GLASMANN J.R. (1992) - The fate of feldspar in Brent Group reservoirs, North Sea : a regional synthesis of diagenesis in shallow, intermediate, and deep burial environments. *In : Geology of the Brent Group*, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 329 - 350.
- GLASMANN J.R., CLARK R.A., LARTER S., BRIEDIS N.A., LUNDEGARD P.D. (1989a) - Diagenesis and hydrocarbon accumulation, Brent sandstone (Jurassic), Bergen High Area, North Sea. *AAPG Bull.*, vol. 73, pp. 1341 - 1360.

- GLASMANN J.R., LUNDEGARD P.D., CLARK R.A., PENNY B.K., COLLINS I.D. (1989b) - Geochemical evidence for the history of diagenesis and fluid migration : Brent sandstone, Heather Field, North Sea. *Clay Min.*, vol. 24, pp. 255 - 284.
- GOLD P.B. (1987) - Textures and geochemistry of authigenic albite from Miocene sandstones, Louisiana Gulf Coast. *J. Sed. Pet.*, vol. 57, pp. 353 - 362.
- GOLDICH S.S. (1938) - A study of rock weathering. *J. Geol.*, vol. 46, pp. 17 - 58.
- GOWLAND S., RIDING J.B. (1991) - Stratigraphy, sedimentology and palaeontology of the Scarborough Formation (Middle Jurassic) at Hundale Point, North Yorkshire. *Proc. York. Geol. Soc.*, vol. 48, pp. 375 - 392.
- GRANT W.H. (1963) - Weathering of stone mountain granite. *Clays Clay Min.*, vol. 11, pp. 65 - 73.
- GREENWOOD P.J., SHAW H.F., FALLICK A.E. (1994) - Petrographic and isotopic evidence for diagenetic processes in Middle Jurassic sandstones and mudrocks from the Brae area, North Sea. *Clay Min.*, vol. 29, pp. 637 - 650.
- GUY B. (1993) - Mathematical revision of Korzhinskii's theory of infiltration metasomatic zoning. *Eur. J. Mineral.*, vol. 5, pp. 317 - 339.
- HALLAM A. (1984) - Continental humid and arid zones during the Jurassic and Cretaceous. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, vol. 47, pp. 195 - 223.
- HALLAM A. (1975) - Jurassic environments. *Cambridge university press.*, 269 p.
- HANCOCK N.J., TAYLOR J.C.M. (1978) - Clay mineral diagenesis and oil migration in the Middle Jurassic Brent Sand Formation. *J. Geol. Soc.*, vol. 135, pp. 69 - 71.
- HANOR J.S. (1996) - Variations in chloride as a driving force in siliciclastic diagenesis. In : Siliciclastic diagenesis and fluid flow : concepts and applications, *SEPM Spec. Pub. n°55*, pp. 3 - 12.
- HANOR J.S. (1994) - Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 11, pp. 31 - 45.
- HARRIS N.B. (1992) - Burial diagenesis of Brent Group sandstones : a study of Staffjord, Hutton and Lyell fields. In : Geology of the Brent Group, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 351 - 375.
- HASSOUTA L. (1999) - La comparaison de grès cimentés et de grès non cimentés par la calcite du groupe du Brent (Zone d'Alwyn, Mer du Nord). Une clé pour l'établissement de bilans de matière et la compréhension des processus de formation du quartz et des argiles (illite, kaolinite, dickite). *Thèse Université Sciences et Technologies Lille*, 140 p.
- HAUSSINGER H., KUKLA P.A. (1990) - The interpretation of geochemical data from metaturbidites using the TiO₂/Zr ratio (abstract). *Eur. J. Min.*, vol. 2, n°1: 68th Ann. Meeting of the DGM, Würzburg, p. 87.
- HAYES M.J., BOLES J.R. (1992) - Volumetric relations between dissolved plagioclase and kaolinite in sandstones : implications for aluminium mass transfer in the San Joaquin Basin, California. In : HOUSEKNECHT D.W., PITTMAN E.D. eds, Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones, *SEPM Spec. Pub. 47*, pp. 111 - 123.
- HELGESON H.C., MURPHY W. M., AAGAARD P. (1984) - Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, pp. 2405 - 2432.
- HELGESON H.C., BROWN T., NIGRINI A., JONES T. (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 34, pp. 569 - 592.
- HELGESON H.C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures. *Am. J. Sci.*, vol. 267, pp. 724 - 804.
- HELLER P.L., DICKINSON W.R. (1985) - Submarine ramp facies model for delta-fed, sand-rich turbidite systems. *AAPG Bull.*, vol. 69, pp. 960 - 976.
- HELLMANN R. (1994) - The albite-water system : Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, pp. 595 - 611.
- HEMINGWAY J.E., RIDDLER G.P. (1982) - Basin inversion in North Yorkshire. *Trans. Inst. Min. Metal. B*, vol 91, pp. 175 - 186.
- HEMINGWAY J.E. (1974) - Jurassic. In : The geology and mineral resources of Yorkshire. RAYNER D.H., HEMINGWAY J.E. eds. *York. Geol. Soc. Occ. Pub.*, vol. 2.
- HEMINGWAY J.E., KNOX R.W.O. (1973) - Lithostratigraphical nomenclature of the Middle Jurassic strata of the Yorkshire basin on north-east England. *Proc. York. Geol. Soc.*, vol. 39, pp. 527 - 535.
- HERRON M.M. (1988) - Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Pet.*, vol. 58, pp. 820 - 829.

- HILTON V.C. (1995) - Sandstone architecture and facies from the Annot Basin of the Tertiary SW Alpine Foreland Basin, SE France. *In* : PICKERING K.T., HISCOTT R.N., KENYON N.H., RICCI LUCCHI F., SMITH R.D.A. Atlas of deep-water environments : architectural style in turbidite systems. Pp. 227 - 235.
- HOGG A.J.C., PEARSON M.J., FALLICK A.E., HAMILTON P.J. (1995) - An integrated thermal and isotopic study of the diagenesis of the Brent Group, Alwyn South, UK, North Sea. *Appl. Geochim.*, vol. 11, pp. 531 - 546.
- HOLE M.J., TREWIN N.H., STILL J. (1992) - Mobility of the high field strength, rare earth elements and yttrium during late diagenesis. *J. Geol. Soc.*, vol. 149, pp. 689 - 692.
- HOUSEKNECHT D.W., ROSS JR L.M. (1992) - Clay minerals in Atokan deep-water sandstone facies, Arkoma basin : origins and influence on diagenesis and reservoir quality. *In* : Houseknecht D.W., Pittman E.D. eds, Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones, *SEPM Spec. Pub.* 47, pp. 227 - 240.
- HOWER J., ESLINGER E.V., HOWER M.E., PERRY E.A. (1976) - Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 87, pp. 725 - 737.
- HURST A., VERSTRALEN I. CRONIN B., HARTLEY A. (1999) - Sand-rich fairways in deep-water clastic reservoirs : genetic units, capturing uncertainty, and a new approach to reservoir modeling. *AAPG Bull.*, vol. 83, pp. 1096 - 1118.
- HURST A., IRWIN H. (1982) - Geological modelling of clay diagenesis in sandstones. *Clay Min.*, vol. 17, pp. 5 - 22.
- HUTCHEON I., SHEVALIER M., ABERCOMBIE H.J. (1993) - PH buffering by metastable mineral-fluid equilibria and evolution of carbon dioxide fugacity during burial diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, pp. 1017 - 1027.
- HUTCHEON I., ABERCROMBIE H. (1990) - Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis. *Geology*, vol. 18, pp. 541 - 544.
- JEAN S., KERCKHOVE C., PERRIAUX J., RAVENNE C. (1985) - Un modèle Paléogène de bassin à turbidites : les Grès d'Annot du NW du Massif de l'Argentera-Mercantour. *Géol. Alp.*, vol. 61, pp. 115 - 143.
- JOHNSON J.W., OELKERS E.H., HELGESON H.C. (1992) - SUPCRT92 : a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.*, vol. 18, pp. 899 - 947.
- JOSEPH P., RAVENNE C. (1998) - 3D turbiditic reservoir models in the Annot sandstone outcrops (Southern Alps, France). Field trip guide book. *IFP report 45017*, 20 p.
- KAIRO S., SUTTNER L.J., DUTTA P.K. (1993) - Variability in sandstone composition as a function of depositional environment in coarse-grained delta systems. *In* : JOHNSSON M.J., BASU A. eds. Processes controlling the composition of clastic sediments. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, vol. 284, pp. 263 - 283.
- KAISER W.R. (1984) - Predicting reservoir quality and diagenetic history in the Frio formation (Oligocene) of Texas. *In* : Clastic Diagenesis, D.A. McDONALD, R.C. SURDAM eds, AAPG Memoir n°37, pp. 195 - 216.
- KANTOROWICZ J.D. (1990) - Lateral and vertical variations in pedogenesis and other early diagenetic phenomena, Middle Jurassic Ravenscar Group, Yorkshire. *Proc. York. Geol. Soc.*, vol. 48, pp. 61 - 74.
- KANTOROWICZ J.D. (1985) - The petrology and diagenesis of Middle Jurassic clastic sediments, Ravenscar Group, Yorkshire. *Sedimentology*, vol. 32, pp. 833 - 853.
- KANTOROWICZ J.D. (1984) - The nature, origin and distribution of authigenic clay minerals from Middle Jurassic Ravenscar and Brent Group sandstones. *Clay Min.*, vol. 19, pp. 359 - 375.
- KASTNER M., SIEVER R. (1979) - Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *Am. J. Sci.*, vol. 279, pp. 435 - 479.
- KENT P.E. (1980) - Subsidence and uplift in East Yorkshire and Lincolnshire : a double inversion. *Proc. York. Geol. Soc.*, vol. 42, pp. 505 - 524.
- KERCKHOVE C. (1964) - Mise en évidence d'une série à caractère d'olistostrome au sommet des Grès d'Annot (Nummulitique autochtone) sur le pourtour des nappes de l'Ubaye (Alpes franco-italiennes : Basses-Alpes, Alpes-Maritimes, province du Cuneo). *C.R. Acad. Sci.*, vol. 259, pp. 4742 - 4745.
- KLEIN G., TONDEUR D., VERMEULEN T. (1967) - Multicomponent ion exchange in fixed beds. *Ing. Eng. Chem. Fundamentals*, vol. 6, pp. 339 - 350.

- KNAUSS K.G., WOLERY T.J. (1986) - Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50., pp. 2481 - 2497.
- KNOX R.W. (1973) - The Eller Beck Formation (Bajocian) of the Ravenscar Group of NE Yorkshire. *Geol. Mag.*, vol. 110, pp. 511 - 534.
- KOMAR P.D., WANG C. (1984) - Processes of selective grain transport and the formation of placers on beaches. *J. Geol.*, vol. 92, pp. 637 - 655.
- KRAUSKOPF K.B., BIRD D.K. (1995) - Introduction to geochemistry. Mc Graw-Hill international editions, 3rd ed. 647 p.
- LAND L.S., MACK L.E., MILLIKEN K.L., LYNCH F.L. (1997) - Burial diagenesis of argillaceous sediment, south Texas Gulf of Mexico sedimentary basin : a reexamination. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 109, pp. 2 - 15.
- LAND L.S., MILLIKEN K.L., MC BRIDE E.F. (1987) - Diagenetic evolution of Cenozoic sandstones, Gulf of Mexico sedimentary basin. *Sed. Geol.*, vol. 50, pp. 195 - 225.
- LAND L.S., MILLIKEN K.L. (1981) - Feldspar diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County, Texas Gulf Coast. *Geology*, vol. 9, pp. 314 - 318.
- LAND L.S., DUTTON S.P. (1979) - Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstone : isotopic data. *J. Sed. Pet.*, vol. 49, pp. 314 - 318.
- LANSON B., BEAUFORT D., BERGER G., BARADAT J., LACHARPAGNE J.C. (1996) - Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series : late stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. *J. Sed. Res.*, vol. 66A, pp 501 - 518.
- LANSON B., BEAUFORT D., BERGER G., PETIT S., LACHARPAGNE J.C. (1995) - Evolution de la structure cristallographique des minéraux argileux dans le réservoir gréseux Rotliegend des Pays-Bas. *Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf Aquit.*, vol. 19, pp. 243 - 265.
- LAPP B., BALZER W. (1993) - Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, pp. 4639 - 4652.
- LASAGA A.C. (1984) - Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, vol. 89, pp. 4009 - 4025.
- LASAGA A.C. (1981) - Transition state theory. In : LASAGA A.C., KIRCKPATRICK R. eds. Kinetic of geochemical processes. *Rev. Min.*, vol. 8, pp. 135 - 169.
- LE GALLO Y., BILDSTEIN O., BROSSE E. (1998) - Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *J. Hydrology*, vol. 209, pp. 366 - 388.
- LE THIEZ P., LEMONNIER P. (1990) - An in-situ combustion reservoir simulator with a new representation of chemical reactions. *SPE Res. Eng.*, vol. 9, pp. 285 - 292.
- LICHTNER P.C. (1996) - Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. In : Reactive transport in porous media. LICHTNER P.C., STEEFEL C.I., OELKERS E.H. eds. *Rev. Min.*, vol. 34, pp. 1 - 81.
- LICHTNER P. (1992) - Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. *Water Resources Res.*, vol. 28, pp. 3135 - 3155.
- LIVERA S.E., LEEDER M.R. (1981) - The Middle Jurassic Ravenscar Group ('Deltaic Series') of Yorkshire : recent sedimentological studies as demonstrated during a field meeting : 2-3 may, 1980. *Proc. Geol. Ass.*, vol. 92, pp. 241 - 250.
- LOTT G.K., HUMPHREYS B. (1992) - The stratigraphy and petrology of Middle Jurassic (Ravenscar Group) sediments in cored boreholes from the north Yorkshire coast. *Proc. York. Geol. Soc.*, vol. 49, pp. 23 - 40.
- LOWE D.R. (1982) - Sediments gravity flow : II. Depositional models with special référence to the deposits of high-density turbidity currents. *J. Sed. Pet.*, vol. 52, pp. 279 - 297.
- LUNDEGARD P.D., TREVENA A.S. (1990) - Sandstone diagenesis in the Pattani Basin (Gulf of Thailand) : history of water-rock interaction and comparison with the Gulf of Mexico. *App. Geochem.*, vol. 5, pp. 669 - 685.
- LYNCH F.L., MACK L.E., LAND L.S. (1997) - Burial diagenesis of illite/smectite in shales and the origin of authigenic quartz and secondary porosity in sandstones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 61, pp. 1995 - 2006.
- MACAULAY G.E., BURLEY S.D., FALLICK A.E., KUSZNIR N.J. (1994) - Palaeohydrodynamic fluid flow regimes during diagenesis of the Brent Group in the Hutton - NW Hutton reservoirs : constraints from oxygen isotope studies of authigenic kaolin and reverse flexural modelling. *Clay Min.*, vol. 29, pp. 609 - 626.
- MACAULAY G.E., FALLICK A.E., HASZELDINE R.S. (1993) - Textural and isotopic variations in diagenetic kaolinite from the Magnus oilfield sandstones. *Clay Min.*, vol. 28, pp. 625 - 639.

- MAC LAUGHLIN O.M., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E., ROGERS G. (1994) - The case of the missing clay, aluminium loss and secondary porosity, South, Brae oilfield, North Sea. *Clay Min.*, vol. 29, pp. 651 - 663.
- MACPHERSON G.L. (1992) - Regional variations in formation water chemistry : major and minor elements, Frio Formation fluids, Texas. *A. A. P. G. Bull.*, vol. 76, pp. 740 - 757.
- MADE B., CLÉMENT A., FRITZ B. (1994) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagenétiques dans les bassins sédimentaires. Présentation du modèle géochimique KINDISP. *Rev. IFP*, vol. 49, pp. 569-601.
- MADE B. (1991) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau/roche. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 308 p.
- MARTIN J.M., MEYBECK M. (1979) - Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, vol. 7, pp. 173 - 206.
- MERINO E. (1975) - Diagenesis in tertiary sandstones from Kettleman North Dome, California. I. Diagenetic mineralogy. *J. Sed. Pet.*, vol. 45, pp. 320 - 336.
- MERINO E. (1975) - Diagenesis in tertiary sandstones from Kettleman North Dome, California. II. Interstitial solutions : distribution of aqueous species at 100°C and chemical relation to the diagenetic mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 39, pp. 1629 - 1645.
- MEYBECK M. (1984) - Le fleuve et le cycle géochimique des éléments. *Thèse d'Etat, Université Pierre & Marie Curie, Paris*.
- MICHARD G. (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Ed. Publisud*, 355 p.
- MICHARD G. (1982) - Rôle des anions mobiles dans le transport des éléments par les solutions hydrothermales. *C.R. Acad. Sci.*, t. 295 série II, pp. 451 - 454.
- MICHAU N. (1997) - Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord. *Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 184 p.
- MILLIKEN K.L., MACK L.E., LAND L.S. (1994) - Elemental mobility in sandstones during burial : whole-rock chemical and isotopic data, Frio formation, South Texas. *J. Sed. Res.*, vol. A64, pp. 788 - 796.
- MILLIKEN K.L. (1992) - Chemical behavior of detrital feldspars in mudrocks versus sandstones, Frio Formation (Oligocene), South Texas. *J. Sed. Pet.*, vol. 62, pp. 790 - 801.
- MILLIKEN K.L., MC BRIDE E.F., LAND L.S. (1989) - Numerical assessment of dissolution versus replacement in the subsurface destruction of detrital feldspars, Oligocene Frio Formation, South Texas. *J. Sed. Pet.*, vol. 59, pp. 740 - 757.
- MILLIKEN K.L. (1989) - Petrography and composition of authigenic feldspars, Oligocene Frio Formation, South Texas. *J. Sed. Pet.*, vol. 59, pp. 361 - 374.
- MILLIKEN K.L. (1988) - Loss of provenance information through subsurface diagenesis in Plio-Pleistocene sandstones, Northern Gulf of Mexico. *J. Sed. Pet.*, vol. 58, pp. 992 - 1002.
- MILSON J., RAWSON P.F. (1989) - The Peak Trough - a major control on the geology of the North Yorkshire coast. *Geol. Mag.*, vol. 126, pp. 699 - 705.
- MJOS R., PRESTHOLM E. (1993) - The geometry and organization of fluviodeltaic channel sandstones in the Jurassic Saltwick Formation, Yorkshire, England. *Sedimentology*, vol. 40, pp. 919 - 935.
- MORAD S., BERGAN M., KNARUD R., NYSTUEN J.P. (1990) - Albitization of detrital plagioclase in Triassic Reservoir Sandstones from the Snorre Field, Norwegian North Sea. *J. Sed. Pet.*, vol. 60, pp. 411 - 425.
- MORTON A.C., HALLSWORTH C.R. (1999) - Processes controlling the composition of heavy minerals assemblages in sandstones. *Sed. Geol.*, vol. 124, pp. 3 - 29.
- MORTON A.C. (1992) - Provenance of Brent Group sandstones : heavy mineral constraints. *In : Geology of the Brent Group*, MORTON A.C., HASZELDINE R.S., GILES M.R., BROWN S. eds. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, vol. 61, pp. 227 - 244.
- MORTON A.C. (1985) - Heavy minerals in provenance studies. *In : ZUFFA G.G. ed., Provenance of arenites*, pp. 249 - 277.
- MORTON A.C. (1984) - Stability of detrital heavy minerals in Tertiary Sandstones from the North sea Basin. *Clay Min.*, vol. 19, pp. 287 - 308.
- NAGY K.L., LASAGA A.C. (1993) - Simultaneous precipitation kinetics of kaolinite and gibbsite at 80°C and pH 3. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, pp. 4329 - 4335.
- NESBITT H.W., FEDO C.M., YOUNG G.M. (1997) - Quartz and feldspar stability, steady and non-steady state weathering and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *J. Geol.*, vol. 105, pp. 173 - 191.

- NESBITT H.W., YOUNG G.M., MAC LENNAN S.M., KEAYS R.R. (1996) - Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *J. Geol.*, vol. 104, pp. 525 - 542.
- NESBITT H.W., YOUNG G.M. (1984) - Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, pp. 1523 - 1534.
- NESBITT H.W., MARKOVICS G., PRICE R.C. (1980) - Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, pp. 1659 - 1666.
- ODOM I.E., DOE T.W., DOOT R.H. Jr (1976) - Nature of feldspar-grain size relations in some quartz-rich sandstones. *J. Sed. Pet.*, 46, pp. 862 - 870.
- OELKERS E.H., SCHOTT J., DEVIDAL J.L. (1994) - The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, pp. 2011 - 2024.
- OSBORNE M., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E. (1994) - Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea. *Clay Min.*, vol. 29, pp. 591 - 608.
- OXTOBY N., GLUYAS J., WILKINSON M., HASZELDINE S. (1997) - Discussion on aluminium loss during sandstone diagenesis. *J. Geol. Soc.*, vol. 154, pp. 747 - 751.
- PARKHURST D.L., THORSTENTON D., PLUMMER L.N. (1980) - PHREEQE : a computer program for geochemical calculations. USGS, Water Resources Investigations Report, pp. 80 -96.
- PEARCE T.J., JARVIS I. (1995) - High resolution chemostratigraphy of Quaternary distal turbidites : a case study of new methods for the analysis and correlation of barren sequences.). *In* : DUNAY R.E., HAILWOOD E.A. eds, Non-biostratigraphical methods of dating and correlation. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, n°89, pp. 107 - 143.
- POSTMA D. (1977) - The occurrence and chemical composition of recent Fe-rich mixed carbonates in a river bog. *J. Sed. Pet.*, vol. 47, pp. 1089 - 1098.
- POTDEVIN J.L., HASSOUTA L. (1997) - Bilan de matière des processus d'illitisation et de surcroissance de quartz dans un réservoir pétrolier du champ d'Ellon (Zone d'Alwyn, Mer du Nord). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, vol. 168, pp. 219 - 229.
- PRESTON J., HARTLEY A., HOLE M., BUCK S., BOND J., MANGE M., STILL J. (1998) - Integrated whole-rock trace element geochemistry and heavy mineral chemistry studies : aids to the correlation of continental red-bed reservoirs in the Beryl Field, UK North Sea. *Petrol. Geosc.*, vol. 4, pp. 7 - 16.
- PRIGOGINE I. (1968) - Introduction to thermodynamics of irreversible processes. *Wiley & Sons*, third edition, 150 p.
- PSYRILLOS A., HOWE J.H., MANNING D.A.C., BURLEY S.D. (1999) - Geological controls on kaolin particle shape and consequences for mineral processing. *Clay Min.*, vol. 34, pp. 193 - 208.
- PYE K., DICKSON J.A.D., SCHIAVON N., COLEMAN M.L., COX M. (1990) - Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, North Norfolk, England. *Sedimentology*, vol. 37, pp. 325 - 343.
- RACEY A., LOVE M.A., BUBOLECKI R.M., WALSH J.N. (1995) - The use of chemical element analyses in the study of biostratigraphically barren sequences : an example from the Triassic of the central North Sea (UKCS). *In* : DUNAY R.E., HAILWOOD E.A. eds, Non-biostratigraphical methods of dating and correlation. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, n°89, pp. 69 - 105.
- RAVENNE C., VIALLY R., RICHE P., TREMOLIERES P. (1987) - Sédimentation et tectonique dans le bassin marin Eocène supérieur-Oligocène des Alpes du Sud. *Rev. IFP*, vol. 42, pp. 529 - 553.
- RAWSON P.F., WRIGHT J.K. (1992) - The Yorkshire coast. *Geologist's Association guide n° 34*, 120 p.
- READING H.C. (1996) - Sedimentary environments : processes, facies and stratigraphy. Third ed. Blackwell Science, 688 p.
- REID I., FROSTICK L.E. (1985) - Role of settling, entrainment and dispersive equivalence and of interstice trapping in placer formation. *J. Geol. Soc.*, vol. 142, pp. 739 - 746.
- RIMSTIDT J.D., BALOG A., WEBB J. (1998) - Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 62, pp. 1851 - 1863.
- RUIZ CRUZ M.D., MORENO REAL L. (1993) - Diagenetic kaolinite/dickite (Betic Cordilleras, Spain). *Clays Clay Min.*, vol. 41, pp. 570 - 579.
- SAIGAL G.C., MORAD S., BJORLYKKE K., EGEBERG P.K., AAGAARD P. (1988) - Diagenetic albitization of detrital K-feldspar in Jurassic, Lower Cretaceous and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway. I. Textures and origin. *J. Sed. Pet.*, vol. 58, pp. 1003 - 1013.

- SAWYER E.W. (1986) - The influence of source rock type, chemical weathering and sorting on the geochemistry of clastic sediments from the Quetico metasedimentary belt, Superior Province, Canada. *Chem. Geol.*, vol. 55, pp. 77 - 95.
- SAYLES F.L. (1979) - The composition and diagenesis of interstitial solutions - I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 43, pp. 527 - 545.
- SCHEERENS S., STEINBERG M. (1997) - Mineralogy from geochemical data, a case study : Balazuc-1 borehole (Ardèche, Programme Géologie profonde de la France). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 168, pp. 207 - 217.
- SCHWAB F.L. (1975) - Framework mineralogy and chemical composition of continental margin-type sandstone. *Geology*, vol. 3, pp. 487 - 490.
- SCOTCHMAN I.C., JOHNES L.H., MILLER R.S. (1989) - Clay diagenesis and oil migration in Brent Group sandstones of NW Hutton Field, UK North Sea. *Clay Min.*, vol. 24, pp. 339 - 374.
- SEDQUI A. (1998) - Modélisation et simulation numérique de l'interaction fluide-minéral ; application à l'échange chimique avec transport entre un fluide aqueux et une solution solide à trois pôles. *Thèse Doctorat Université Jean Monnet et Ecole Nat. Sup. Des Mines de Saint-Etienne*, 177 p.
- SHAW T.J., GIESKES J.M., JAHNKE A. (1990) - Early diagenesis in differing depositional environments : the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 54, pp. 1233 - 1246.
- SHUTOV V.D., ALEKSANDROVA A.V., LOSIEVSKAYA S.A. (1970) - Genetic interpretation of the polymorphism of the kaolinite group in sedimentary rocks. *Sedimentology*, vol. 15, pp. 69 - 82.
- SINCLAIR H.D. (1994) - The influence of lateral basinal slope on turbidite sedimentation in the Annot sandstones of SE France. *J. Sed. Pet.*, vol. A64, pp. 42 - 54.
- SINCLAIR H.D. (1993) - High resolution stratigraphy and facies differentiation in the shallow marine Annot sandstones of SE France. *Sedimentology*, vol. 40, pp. 955 - 978.
- SLINGERLAND R.L. (1984) - Rôle de hydraulique sorting in the origin of fluvial placers. *J. Sed. Pet.*, vol. 54, pp. 137 - 150.
- SLINGERLAND R.L. (1977) - The effects of entrainment on the hydraulic equivalence relationships of light and heavy minerals in sands. *J. Sed. Pet.*, vol. 47, pp. 753 - 770.
- SMITH J.T., EHRENBERG S.N. (1989) - Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs : relationship to inorganic chemical equilibrium. *Marine Petrol. Geol.*, vol. 6, pp. 129 - 135.
- SOMMER F. (1978) - Diagenesis of Jurassic sandstones in the Viking Graben. *J. Geol. Soc.*, vol. 135, pp. 63 - 68.
- STANLEY D. (1975) - Sub-marine canyon and slope sedimentation (Grès d'Annot) in the French Maritime Alps. *9th International Sedimentological Congress, Nice*, 129 p.
- STANLEY D.J. (1963) - Vertical petrographic variability in Annot sandstone turbidites : some preliminary observations and generalizations. *J. Sed. Pet.*, vol. 33, pp. 783 - 788.
- STANLEY D. (1961) - Etudes sédimentologiques des grès d'Annot et de leurs équivalents latéraux. *Thèse Grenoble, IFP ref. 6821*.
- STEEFEL C.I., LASAGA A.C. (1994) - A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.*, vol. 294, pp. 593 - 620.
- STEEFEL C.I., LASAGA A.C. (1992) - Putting transport into water-rock interaction models. *Geology*, vol. 20, pp. 680 - 684.
- STEWART R.N.T., FALLICK A.E., HASZELDINE R.S. (1994) - Kaolinite growth during pore-water mixing : isotopic data from palaeocene sands, North Sea, UK. *Clay Min.*, vol. 29, pp. 627 - 636.
- STOESSEL R.K. (1987) - Mass transport in sandstones around dissolving plagioclase grains. *Geology*, vol. 15, pp. 295 - 298.
- STONECIPHER S.A., WINN J.R.D., BISHOP M.G. (1984) - Diagenesis of the Frontier Formation : a function of sandstone geometry, texture and composition, and fluid flux. *In* : Clastic Diagenesis, D.A. McDONALD, R.C. SURDAM eds, AAPG Memoir n°37, pp. 289 - 316.
- SULLIVAN K.B., MCBRIDE E.F. (1991) - Diagenesis of sandstones at shale contacts and diagenetic heterogeneity, Frio Formation, Texas. *AAPG Bull.*, vol. 75, pp. 121 - 138.
- SUNDBY B., SILVERBERG N., CHESSELET R. (1981) - Pathways of manganese in an open estuarine system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 45, pp. 293 - 307.
- SURDAM R.C., CROSSEY L.J., HAGEN E.S., HEASLER H.P. (1989) - Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *AAPG Bull.*, vol. 73, pp. 1 - 23.

- SURDAM R.C., BOESE S.W., CROSSEY L.J. (1984) - The chemistry of secondary porosity. *In* : Clastic Diagenesis, D.A. McDONALD, R.C. SURDAM eds, AAPG Memoir n°37, pp. 127 - 150.
- TARDY Y., GARRELS R.M. (1974) - A method of estimating the Gibbs free energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38, pp. 1101 - 1116.
- THOMAS M. (1986) - Diagenetic sequences and K/Ar dating in Jurassic sandstones, Central Vicking Graben : effects on reservoirs properties. *Clay Min.*, vol. 21, pp. 695 - 710.
- THOMSON J., JARVIS I., GREEN D.R.H., GREEN D.A., CLAYTON T. (1998) - Mobility and immobility of redox-sensitive elements in deep-sea turbidites during shallow burial. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 62, pp. 643 - 656.
- THORNER M.R., NICKEL E.H. (1976) - Supergene alterations of sulphides. III. The composition of associated carbonates. *Chem. Geol.*, vol. 17, pp. 45 - 72.
- TREVENA A.S., CLARK R.A. (1986) - Diagenesis of sandstone reservoirs of Pattani Basin, Gulf of Thailand. *AAPG Bull.*, vol. 70, pp. 299 - 308.
- VAN DE KAMP P.C., LEAKE B.E. (1996) - Petrology, geochemistry and Na-metasomatism of Triassic-Jurassic non-marine clastic sediments in the Newark Hartford and Deerfield rift basins, northeastern USA. *Chem. Geol.*, vol. 133, pp. 89 - 124.
- VAN DE KAMP P.C., LEAKE B.E. (1994) - Petrology, geochemistry, provenance and alteration of Pennsylvanian-Permian arkose, Colorado and Utah. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 105, pp. 1571 - 1582.
- WALKER T.R. (1984) - Diagenetic albization of potassium feldspar in arkosic sandstones. *J. Sed. Pet.*, vol. 54, pp. 3 - 16.
- WALSH M.P., BRYANT S.L., SCHECHTER R.S., LAKE L.W. (1984) - Precipitation and dissolution of solids attending flow through porous media. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, vol. 30, pp. 317 - 328.
- WARREN E.A., SMALLEY P.C., HOWARTH R.J. (1993) - Compositional variations of North Sea formation waters. *In* WARREN E.A., SMALLEY P.C. eds, North Sea formation waters atlas, *Geol. Soc. Mem.*, n°15, pp. 119 - 140.
- WHITE W.M. (1997) - Geochemistry. On-line book, Cornell University (Ithaca, New York), 700 p.
- WHITE A.F., BRANTLEY S.L. (1995) - Chemical weathering rates of silicate minerals, *Rev. Min.*, vol. 31, 584 p.
- WILKINSON M., HASZELDINE R.S. (1996) - Aluminium loss during sandstone diagenesis. *J. Geol. Soc. London*, vol. 153, pp. 657 - 660.
- WILSON M.D., PITTMAN E.D. (1977) - Authigenic clays in sandstones : recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *J. Sed. Pet.*, vol. 47, pp. 3 -31.
- WINTSCH R.P., KVALE C.M. (1994) - Differential mobility of elements in burial diagenesis of siliciclastic rocks. *J. Sed. Res.*, vol. A64, pp. 349 - 361.
- WOLERY T.J., JACKSON K.J., BOURCIER W.L., BRUTON C.J., VIANI B.E., KNAUSS K.G., DELANY J.M. (1990) - Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling. *In* : MELCHIOR D.C., BASSET R.L. eds. Chemical modelling of aqueous systems II, *ACS Symposium series*, vol. 416, pp. 104 - 116.
- WYBORN L.A.I., CHAPPELL B.W. (1983) - Chemistry of the Ordovician and Silurian greywackes of the Snowy Mountains, southeastern Australia : an example of chemical evolution of sediments with time. *Chem. Geol.*, vol. 39, pp. 81 - 92.
- YERINO L.N., MAYNARD J.B. (1984) - Petrography of modern marine sands from the Peru-Chile trench and adjacent areas. *Sedimentology*, vol. 31, pp. 83 - 89.

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma illustrant la notion d'équivalence hydraulique. Deux particules de taille et de densité différentes peuvent avoir la même vitesse de sédimentation. Ayant le même comportement lors du dépôt d'une suspension, on dit qu'elles sont hydrauliquement équivalentes.

Figure I.2 : Représentation des principaux types de transport des particules sédimentaires. A : en suspension. B : par saltation. C : par roulement sur le fond (traction).

Figure I.3 : Formation de placers dans les sables.

A. Illustration du mécanisme de ségrégation entre les minéraux lourds, de petite taille et la fraction grossière (quartz, feldspaths) par entrainement sorting (voir les explications dans le texte).

B. Résultat du fractionnement sur un grès.

Figure I.4 : Comportement des éléments en milieu aqueux suivant leurs propriétés ioniques et rédox. Les éléments non solubles sont caractérisés par des rayons et des charges ioniques intermédiaires.

Figure I.5 : Répartition des séries clastiques marines sur le diagramme $TiO_2/Zr - Na_2O$ (teneurs en majeurs exprimées en % poids et teneur en Zr en ppm) (modifié d'après Garcia et al., 1994). Les compositions sont distribuées à l'intérieur du triangle dont les pôles représentent les quartzites, les grès immatures et les shales alumineux. Elles résultent, en première approche, des fractionnements produits par l'altération et le tri sédimentaire.

Figure I.6 : Evolution de la composition des sédiments clastiques sur une représentation ternaire

$Al_2O_3-(CaO+Na_2O)-K_2O$ (modifié d'après Nesbitt et al., 1996). La distribution des compositions résulte de la combinaison de l'altération et du tri grès/shale.

A. Les points représentent les compositions d'échantillons issus d'un profil d'altération de la granodiorite de Toorong (Victoria, Australie), dont la composition est située approximativement sur le joint feldspath plagioclase (pl)/feldspath potassique (f-). L'évolution des compositions lors de l'altération s'accorde avec le modèle théorique proposé par Nesbitt & Young (1984), représentée par la flèche en trait plein. Les flèches tiretées montrent les variations de composition engendrées par le fractionnement sédimentaire. Les shales (sh) sont enrichis en alumine. On peut noter que les sables et grès ont un rapport feldspath-K/plagioclase d'autant plus élevé que l'altération est importante.

B. Représentation des compositions de grès et shale issu du démantèlement d'un granite dans le bassin de Mallacoota (Australie). Le cercle vide correspond à la composition du matériel détritique non fractionné et dérivé de l'altération du granite (représentée par la flèche en trait épais). Cette composition est répartie entre shales (plus alumineux) et grès, selon le même principe que pour la figure I.6A.

Figure II.1 : Localisation géographique et carte géologique de la côte du Yorkshire (modifié d'après Rawson & Wright, 1992).

Figure II.2 : Composantes morphologiques et sédimentaires des environnements fluviodeltaïques.

A. Bloc diagramme illustrant la séquence lithologique typique d'un contexte fluvial de rivière à méandre (modifié d'après Reading, 1996).

B. Paléogéographie et séquence lithologique d'un delta (modifié d'après Allen & Mercier, 1987).

Figure II.3 : Colonne lithostratigraphique, stratigraphie séquentielle du Ravenscar Group (d'après Hemingway & Knox, 1973 et Eschard et al., 1988, 1994) et échantillonnage géochimique sur les sites de Long Nab (LN) et Ravenscar (RV). Légende : MFS, surface d'inondation maximale ; CBN, cortège de bas niveau marin ; CT, cortège transgressif ; CHN, cortège de haut niveau marin. Les triangles pleins représentent les phases de transgression marine, les triangles vides, les phases régressives.

Figure II.4 : Cadre structural de la Mer du Nord (modifié d'après Barnard & Cooper, 1983). Les zones hachurées représentent des hauts structuraux.

Figure II.5 : Cadre structural et accidents majeurs du Bassin de Cleveland (modifié d'après Rawson & Wright, 1992).

Figure II.6 : Disposition des sondages sur le site de Ravenscar (carte d'après Rawson & Wright, 1992). Les puits, à l'est de la faille de Peak, sont numérotés de 1 à 18.

Figure II.7 : Coupe géologique schématique du Ravenscar Group au niveau de la faille de Peak à Ravenscar (d'après Rawson & Wright, 1992). Noter l'épaississement de la Saltwick Formation à l'est de la faille.

Figure II.8 : Procédure d'échantillonnage sur les carottes de sondages.

Figure II.9 : Localisation géographique des formations étudiées et carte géologique du Sud-Est de la France mettant en évidence les affleurements des Grès d'Annot (modifié d'après Hurst et al., 1999).

Figure II.10 : Modèle de dépôts turbiditiques en milieu marin profond (modifié d'après Reading, 1996).

Figure II.11 : Paléogéographie et morphologie des bassins de sédimentation lors de la mise en place des Grès d'Annot (d'après Ravanne et al., 1987).

Figure II.12 : Lithostratigraphie schématique (sans échelle) de la série Priabonienne (modifié d'après Ravenne et al., 1987). L'épaisseur de la série peut dépasser 1000 m.

Figure II.13 : Principaux affleurements des Grès d'Annot entre Barcelonnette et Annot et localisation des sites de prélèvement (modifié d'après Joseph & Ravenne, 1998).

Figure II.14a : Echantillonnage sur le site d'Annot (coupe d'après Garin, 1998). Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

Figure II.14b : Echantillonnage sur la coupe de Braux (coupe d'après Hilton, 1995). Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

Figure II.14c : Echantillonnage sur le site de Cime Dieu de Delfy (coupe d'après Joseph & Ravenne, 1998). Légende de granulométrie : si, silt ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; ga, galets.

Figure II.14d : Echantillonnage sur le site du Col de la Moutière (coupes d'après Joseph & Ravenne, 1998). Les coupes 1 et 3 sont distantes de 200 m. Les coupes 1 et 8 sont distantes de plus de 500 m. Légende de granulométrie : sh, niveau argileux ; f, grès fin ; gr, grès grossier ; gb, galets et blocs.

Figure II.15 : Séquence de dépôt d'une turbidite de haute densité suivant le modèle de Lowe (1982).

Figure II.16 : Séquence de dépôt d'une turbidite de basse densité (sans échelle), d'après Bouma (1962).

Figure III.1 : Diffractogrammes sur poudre de roche totale non orientée des grès et shales du Ravenscar Group (sondage RV18). Les feldspaths plagioclases ne sont pas différenciés entre eux. Il en est de même pour les micas et l'illite.

A. Diffractogrammes d'échantillons gréseux issus de divers faciès. On peut noter l'abondance variable de la kaolinite et la présence ou l'absence de feldspath K.

B. Diffractogrammes d'échantillons argileux. On peut noter l'abondance variable de la kaolinite, des feldspaths et de la sidérite.

Figure III.2 : Diffractogrammes de la fraction granulométrique inférieure à 2 µm de grès et shales du Ravenscar Group (sondage RV18), sur pâte orientée en conditions naturelles. Pour les grès, seules la kaolinite et l'illite (ou les micas) sont identifiées. La fraction fine des shales est plus diversifiée en minéraux argileux.

Figure III.3 : Variabilité chimique de l'aluminium et du zirconium dans le sondage RV18 pour les deux types d'échantillons, plugs et sections. Le diagramme de gauche concerne les plugs, celui de droite les sections. Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les unités stratigraphiques échantillonnées. Pour les sections de grès, cette symbolique est respectée puisque les sections correspondent à des faciès et/ou des unités différentes.

Figure III.4 : Variabilité chimique de l'aluminium et du fer dans le sondage RV18 pour les deux types d'échantillons, plugs et sections. Le diagramme de gauche concerne les plugs, celui de droite les sections. La légende est identique à la celle de la figure III.3.

Figure III.5 : Profils composition/profondeur permettant d'apprécier la variabilité verticale à l'échelle des unités stratigraphiques (profils supérieurs) et à celle des bancs, via les sections (profils inférieurs). La légende est fournie sur le profil de la Scarborough Formation. La variabilité observée pour les éléments Zr, Al, Na, K et Fe est dépendante du faciès et de l'unité stratigraphique considérée.

Figure III.6 : Diagrammes Zr/TiO₂ et Zr/Cr relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les distributions linéaires qui caractérisent chaque section de grès permettent de mettre en évidence l'existence d'une composante minéraux lourds (voir le texte pour les explications).

Figure III.7 : Diagrammes Al₂O₃/Zr et Al₂O₃/Fe₂O₃ relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18 montrant l'absence de corrélations entre ces éléments. Pour les grès, seule la section RV18C présente des teneurs en fer totalement indépendantes de celles de l'aluminium.

Figure III.8 : Diagrammes Al₂O₃/K₂O et Al₂O₃/Na₂O relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les corrélations entre l'aluminium et les deux autres éléments majeurs permettent de définir une composante quartz et une composante « fraction alumineuse » (voir texte). On peut noter par ailleurs que les compositions des grès sont totalement indépendantes de celles des niveaux argileux.

Figure III.9 : Diagrammes ternaires Al/Na/K et Al-Na/K/Mg (proportions molaires) illustrant l'interprétation minéralogique de la composante alumineuse pour les sections des sondages LN15 et RV18. On retrouve l'absence de relations entre les compositions des grès et celles des shales.

Figure III.10 : Diagrammes Fe₂O₃/MnO et Fe₂O₃/Zn relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Les corrélations fortes entre le fer et des éléments tels que le manganèse ou le zinc pour la section RV18C permet de définir une composante géochimique « diagenèse précoce », représentant la sidérite.

Figure III.11 : Diagrammes ternaires Al/Zr/Cr et Al/Zr/Sc (en proportions molaires) relatifs aux sections des sondages LN15 et RV18. Ceux-ci permettent de caractériser la signature chimique des composantes « minéraux lourds » et « fraction alumineuse ». On peut remarquer que les grès du sondage LN15 présentent des rapports Cr/Zr et Sc/Zr, caractéristiques de la composante ML, différents des sections RV18A, C, K et F. Par ailleurs, le rapport Cr/Al de la section RV18F, caractéristique de la composante AL, est particulièrement élevé en raison de l'abondance de fragments lithique d'origine volcanique.

Figure III.12 : Diagramme Zr^*/Cr^* relatif aux sections des sondages LN15 et RV18 et schéma interprétatif des corrélations observées au sein de chaque section gréseuse. Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 , afin d'effacer la dilution engendrée par le quartz. La comparaison avec la figure III.6 montre que les distributions des grès ne sont plus dirigées vers l'origine du diagramme. Les corrélations obtenues permettent de caractériser chimiquement les composantes AL et ML. Il faut noter par ailleurs que les compositions normalisées des niveaux argileux sont particulièrement homogènes, quelle que soit l'unité stratigraphique considérée.

Figure III.13 : Diagrammes K/Al - Na/Al (en proportions molaires) pour les sections et plugs du sondage RV18. Cette figure révèle que certains plugs, notamment ceux correspondant au faciès d'épandage de crevasse ont des compositions intermédiaires entre les grès sodiques et les niveaux argileux. On peut également noter que, d'une part, les compositions des plugs recouvrent celles des sections et, d'autre part, certaines d'entre elles n'ont pas d'équivalent dans les sections (Scarborough Formation).

Figure III.14 : Diagrammes Zr/TiO₂ relatifs aux sections et plugs du sondage RV18. Ceux-ci montrent que les corrélations observées dans les sections sont toujours visibles, mais moins nettes, pour les plugs du fait de la présence de matériel argileux. Cependant, dans les grès propres, ces corrélations sont fortes (cas de l'Ellerbeck Formation). L'échantillonnage par plugs met également en évidence que la signature chimique des grès du Sycarham Member n'est pas unique.

Figure III.15 : Représentations ternaires Al/Zr/Cr et Al/Zr/Sc (en proportions molaires) relatives aux plugs du sondage RV18 illustrant les signatures chimiques des composantes ML et AL. Pour faciliter la comparaison, les droites de corrélations relatives aux sections du sondage RV18 ont été reproduites. Les compositions des niveaux argileux ont également été représentés en grisé. On retrouve grossièrement les signatures chimiques des deux composantes obtenues via les sections. De plus, de nouvelles caractéristiques sont identifiées dans les plugs (notamment pour le Sycarham Member).

Figure III.16 : Diagrammes ternaires Al/Na/K et Al-Na/K/Mg (en proportions molaires) relatifs aux plugs du sondage RV18, illustrant l'interprétation minéralogique de la composante AL. La composition des niveaux argileux est représentée en grisé. Le diagramme Al/Na/K est caractérisé par une distribution des échantillons en ligne brisée qui n'apparaissait pas pour les sections (figure III.9).

Figure III.17 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs de l'Ellerbeck Formation pour les sondages RV10 et RV18. Ces deux représentations permettent d'apprécier la variabilité latérale au sein de cette formation. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne, tant pour les signatures chimiques des composantes ML et AL que pour le contenu minéralogique de la composante AL.

Figure III.18 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs de la Scarborough Formation pour les sondages RV7, RV15 et RV18. Ces deux représentations permettent d'apprécier la variabilité latérale au sein de cette formation. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne pour les signatures chimiques des composantes ML et AL. Le contenu minéralogique de la composante AL est semblable dans les sondages RV7 et RV18. Les plugs du sondage RV15 sont caractérisés par des compositions plus sodiques et alumineuses.

Figure III.19 : Représentations ternaires Al/Cr/Zr et Al/Na/K relatives aux plugs du Sycarham Member pour les sondages RV4, RV10, RV17 et RV18. Ces deux représentations permettent d'apprécier la variabilité latérale au sein de cette unité. On peut constater que la correspondance entre les deux sondages est bonne pour les signatures chimiques des composantes ML et AL. Il apparaît ainsi deux grands ensembles, communs à tous les sondages. Le contenu minéralogique de la composante AL est marqué par une distribution vers le pôle Al. La gamme de proportion relative de kaolinite est toutefois différente d'un puits à l'autre.

Figure III.20 : Corrélations densité/concentration en fer (A) et $\Delta\rho$ /concentration en fer (B) pour les plugs issus des grès du Sycarham Member des sondages RV4, RV10, RV17 et RV18. Les différences de densité constatées entre sondages ne peuvent être qu'artificielles. L'utilisation des variations de densité, par rapport à une valeur de référence permet de définir une corrélation unique, quel que soit le sondage. La droite de régression ainsi obtenue est : $Fe_2O_3 (\%) = 92,36 * \Delta\rho + 0,71$ ($r^2 = 0,98$).

Figure III.21 : Profils verticaux des variations de densité ($\Delta\rho$) relatifs aux plugs du Sycharham Member pour l'ensemble des sondages du site de Ravenscar. Au-delà d'un seuil de 0,05, symbolisé par les traits tiretés, les $\Delta\rho$ représentent un enrichissement en fer notable. Pour faciliter la comparaison entre sondages, la répartition spatiale des puits est fournie.

Figure III.22 : Diagrammes pH-Eh, pS^{2-} -Eh et $P(CO_2)$ -Eh illustrant la stabilité du fer ferreux et ferrique et des phases minérales portant le fer (hématite, sidérite, pyrite, magnétite) (d'après Garrels & Christ, 1965 ; Berner, 1964).
A. Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction du pH et des conditions rédox, correspondant à des conditions de surface (25°C, 1 bar). La quantité totale de carbone dissous est de 1 mol/kg d'eau, les quantités totales de soufre et de fer dissous sont de 10^{-6} mol/kg d'eau. L'hématite est le minéral stable dans les conditions oxydantes. Les autres minéraux ne peuvent exister que dans des environnements réducteurs. Leur stabilité dépend fortement des activités du soufre et du carbone (voir B et C).
B. Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction de l'activité du soufre (représentée par pS^{2-} , i.e. l'opposé du logarithme de l'activité du soufre) et des conditions rédox (25°C, 1 bar, pH = 7,4 et $pCO_2 = 10^{-2}$ bar). L'existence de la pyrite nécessite une forte activité du soufre.
C. Stabilité des minéraux porteurs du fer en fonction de la pression partielle de CO_2 et des conditions rédox (25°C, 1 bar, pH = 7,4 et $pS^{2-} < 14$). Le champ de stabilité de la sidérite croît avec la pression partielle de CO_2 .

Figure IV.1 : Profils composition/profondeur permettant d'apprécier la variabilité verticale pour divers faciès gréseux. La légende est fournie sur le profil de la section AN-D sur la coupe de la Chambre du Roi. L'amplitude des variations dépend de l'élément et du faciès considérés.

Figure IV.2 : Diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 relatifs aux sections. La répartition des échantillons permet de définir trois composantes : carbonate (CaO élevé), grès et shales (Al_2O_3 élevé). Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les sites de prélèvement, de telle sorte que toutes les sections représentées sont différenciées.

Figure IV.3 : Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* relatifs aux sections. Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 . Les distributions linéaires qui caractérisent les grès sur le diagramme Zr^*/Ce^* permettent de mettre en évidence l'existence d'une composante minéraux lourds (voir le texte pour les explications). Le chrome apparaît, quant à lui, peu dépendant du zirconium.

Figure IV.4 : Diagrammes Al_2O_3/K_2O et Al_2O_3/Na_2O , relatifs aux sections. Les teneurs sont normalisées à l'aide d'un indice de dilution, DI, défini dans le texte. On peut noter que les compositions des grès sont peu variables.

Figure IV.5 : Diagrammes Al_2O_3/CaO et Al_2O_3/SiO_2 relatifs à l'ensemble des échantillons. Nous retrouvons les trois composantes identifiées lors de l'étude des sections. Les symboles représentent divers faciès et les couleurs les sites de prélèvement.

Figure IV.6 : Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* relatifs à l'ensemble des échantillons. Les remarques de la figure IV.3 restent valables.

Figure IV.7 : Diagrammes Al_2O_3/K_2O et Al_2O_3/Na_2O , relatifs à l'ensemble des échantillons. Les teneurs sont normalisées à l'aide d'un indice de dilution, DI, défini dans le texte. On peut noter que les compositions des grès sont toujours peu variables.

Figure IV.8 : Diagrammes Zr^*/Cr^* relatifs à l'ensemble des échantillons. La lecture de cette représentation met en évidence les caractéristiques des différents faciès en terme de gamme de composition et de type de variabilité (diagramme de droite). Ces propriétés peuvent alors être utilisées pour discriminer les grès sur le plan sédimentologique.

Figure IV.9 : Diagrammes Zr^*/Cr^* et Zr^*/Ce^* . Les concentrations sont normalisées à 15% d' Al_2O_3 . Les échantillons sont représentés en fonction de leur site de prélèvement, identifié par une couleur et de la granulométrie, identifiée par un symbole. Il apparaît ainsi que les niveaux grossiers sont appauvris en minéraux lourds à la différence des niveaux gréseux moyens et fins. Par ailleurs, la composition des shales est relativement peu variable et différente de celle des grès.

Figure IV.10 : Diagrammes ternaires $Al/Na/K$ (en proportions molaires). La discrimination des échantillons est proposée par faciès (symbole) et par site de prélèvement (couleur) sur le diagramme de gauche et par taille de grain (symbole) et site de prélèvement (couleur) sur le diagramme de droite. Il apparaît alors que la distribution en ligne brisée résulte essentiellement des variations de granulométrie au sein des grès.

Figure V.1 : Equilibre feldspath K/albite en fonction de la température, d'après la base de données de DIAPHORE.

L'augmentation de température entraîne un accroissement du champ de stabilité de l'albite.

Figure V.2 : Composition d'eaux de formations sur le diagramme de stabilité log ((Na⁺)/(K⁺)) en fonction de T.

Presque toutes les eaux échantillonnées sur le Bassin de Pattani (Thaïlande) et sur le Greater Alwyn (Mer du Nord) ont des compositions correspondant à l'équilibre feldspath K-albite ou tombent dans le champ de stabilité de l'albite. Pour Haltenbanken (Norvège) et la Gulf Coast (Etats-Unis), la situation est plus contrastée.

(Sources : Gulf Coast, Frio formation, McPherson (1992) ; Pattani, grès Miocène, Lundegard & Trevena (1990) ; Greater Alwyn, grès du Brent Group, Bazin et al. (1998) ; Haltenbanken, grès du Trias et du Jurassique, Egeberg & Aagaard (1989)).

Figure V.3 : Contexte géologique de faible profondeur, lors d'une période de bas niveau marin, autorisant l'infiltration d'eaux de surface.

Figure V.4 : Contexte géologique à gradient de température, correspondant à un régime tectonique particulier. Le réservoir est ennoyé depuis la surface.

Figure V.5 : Représentation schématique du réservoir 1D simulé. Il s'agit d'un barreau constitué de 50 mailles d'égales dimensions. Les compositions initiales de l'eau interstitielle et de la roche sont identiques pour toutes les mailles. Seule la température peut varier et croître de l'amont vers l'aval.

Figure VI.1 : Spectre de composition élémentaire des eaux douces et salées retenues pour les simulations. D'après Michard (1989) et Krauskopf & Bird (1995).

Figure VI.2 : Evolution du grès simulé en l'absence d'écoulement (système clos). Influence de la température, du plagioclase considéré et de l'introduction d'une contrainte sur la pCO₂. qog : surcroissances de quartz.

A. Le plagioclase est l'anorthite. Conditions de simulation : 25°C, eau marine et pCO₂ fixée à 10⁻² bar.

B. Le plagioclase est l'oligoclase (An₂₅). Conditions de simulation : 25°C, eau marine et pCO₂ fixée à 10⁻² bar.

C. Conditions de simulation : oligoclase, 25°C, eau marine, absence de contrainte sur la pCO₂.

D. Conditions de simulation : oligoclase, 100°C, eau marine, absence de contrainte sur la pCO₂.

Figure VI.3 : Evolution du grès simulé en l'absence d'écoulement (système clos). Influence de la température, de la présence de micas et d'illite. La pCO₂ n'est pas imposée dans ces essais.

A. Le mica considéré est la muscovite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).

B. Le mica considéré est la phengite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).

C. Présence de phengite et d'illite. Conditions de simulation : 25°C, eau de nappe (calco-carbonatée).

D. Présence de phengite et d'illite. Conditions de simulation : 100°C, eau de nappe (calco-carbonatée).

Figure VI.4a : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La pCO₂ n'est pas fixée.

On peut observer la propagation de trois fronts de réactions successifs de l'amont vers l'aval, correspondant à l'altération des feldspaths et à la précipitation de kaolinite et de calcite.

Figure VI.4b : Evolution de la composition chimique de l'eau interstitielle dans les conditions précédentes. Les fronts de réaction entraînent des variations brutales des activités des espèces aqueuses. Entre deux fronts de réaction, la composition de l'eau est constante.

Figure VI.5 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, oligoclase. Température de simulation : 25°C. La pCO₂ n'est pas fixée.

L'introduction de l'oligoclase dans le système ne modifie pas la séquence diagénétique observée précédemment. En revanche, le bilan relatif à la destruction du plagioclase calcique diffère par la formation plus limitée de kaolinite, la formation massive d'albite et l'absence de consommation du quartz.

Figure VI.6 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau de nappe (calco-carbonatée), à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, oligoclase, phengite et illite. Température de simulation : 25°C. La pCO₂ n'est pas fixée.

L'illite est rapidement éliminée du réservoir. La présence de phengite introduit un nouveau front de dissolution intermédiaire entre ceux de l'albite et du feldspath potassique.

Figure VI.7 : Evolution de la composition minérale d'un grès, dans les mêmes conditions que pour la figure VI.6, à l'exception de la température, fixée ici à 100°C.

Dans ces conditions, l'illite est beaucoup plus stable et se forme au détriment de la kaolinite. Par ailleurs, l'altération des feldspaths donne lieu à la précipitation d'illite.

Figure VI.8 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau diluée, à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La pCO₂ n'est pas fixée.

La comparaison avec la figure VI.4a montre que les fronts de dissolution des feldspaths progressent moins vite. De plus, la calcite n'est plus associée à ces dissolutions successives.

Figure VI.9 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à la circulation d'une eau marine, à température constante. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite, anorthite. Température de simulation : 25°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas considérée.

La séquence diagénétique d'altération des feldspaths n'est pas modifiée par rapport aux situations précédentes. En revanche, l'activité élevée du sodium permet de précipiter de l'albite en grande quantité, lors de la dissolution du plagioclase calcique.

Figure VI.10a : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. Le système évolue en l'absence de contrainte sur la $p\text{CO}_2$.

Le gradient de température permet de transformer le feldspath potassique en albite. Il n'y a pas de front de réaction net et la réaction, bien que très lente, est favorisée aux températures les plus élevées. Par ailleurs, il y a également formation d'albite en faible quantité à partir du quartz et de la kaolinite.

Figure VI.10b : Evolution de la composition chimique de l'eau interstitielle dans les conditions précédentes. Sous l'effet du gradient de température, les activités des espèces aqueuses évoluent continûment de l'amont vers l'aval.

Figure VI.11 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite et phengite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

Hormis à l'entrée du système (déséquilibre «résiduel»), la phengite est tout à fait inerte dans ces conditions. Il faut noter que la teneur initiale en feldspath potassique vaut 1%. Cette faible proportion entraîne la disparition totale du feldspath alcalin.

Figure VI.12 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 50°C et la dernière à 99°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

La comparaison avec la figure VI.10a montre qu'aux températures élevées l'albitisation du feldspath potassique est favorisée. Ici, il est possible de dissoudre 3 % de feldspath-K (en volume) en 10 millions d'années, à l'aval.

Figure VI.13 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine en déséquilibre avec la roche. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

On peut reconnaître les effets du déséquilibre de l'eau injectée, par les fronts successifs d'altération des feldspaths en amont, et ceux du gradient de température, par l'albitisation du feldspath potassique en aval.

Figure VI.14 : Evolution de la composition minérale d'un grès soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'une eau marine équilibrée avec la maille d'entrée. Le réservoir contient les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, albite. Conditions de simulation : la première maille (entrée) est à 25°C et la dernière à 74°C. La $p\text{CO}_2$ n'est pas fixée.

Les trois essais correspondent à des compositions initiales différentes :

A. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 3 %.

B. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 1 %.

C. calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

La comparaison des cas A, B, C montre que la quantité de feldspath-K albitisé, à un instant donné, est indépendante des proportions initiales des deux feldspaths.

Figure VI.15 : Evolution de la composition chimique sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires) d'un réservoir gréseux soumis à la circulation d'une eau de nappe calco-carbonatée, à 25°C. Le grès simulé est constitué initialement des minéraux suivants : quartz (60 %), calcite (0,5 %), kaolinite (0,5 %), feldspath-K (3 %), albite (3 %) et anorthite (3 %). Chaque symbole représente une date d'édition et chaque couleur une maille du modèle. Le trajet suivi par le grès peut être décomposé en 3 étapes, correspondant à l'altération successive des feldspaths. 1 : dissolution du plagioclase calcique, entraînant la formation d'albite et de kaolinite et l'enrichissement relatif du grès en sodium. 2 : dissolution de l'albite, les compositions évoluent alors vers le côté Al-K dans le secteur grisé. 3 : altération du feldspath potassique, avec une évolution des compositions vers le pôle Al, la kaolinite étant le seul minéral aluminosilicaté subsistant.

Figure VI.16 : Evolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'eau salée équilibrée avec la première maille. Trois compositions initiales sont représentées sur cette figure. Dans tous les cas, les compositions évoluent vers le joint Na-Al. Les compositions finales dépendent des teneurs initiales en feldspath potassique, kaolinite et phengite.

A. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 0,5 % - albite, 6 % - feldspath-K, 3 %.

B. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 3 %.

C. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 3 % - feldspath-K, 1 % - phengite, 1 %.

Figure VI.17 : Evolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à un gradient de température (5°C/km) et à la circulation d'eau salée équilibrée avec la première maille. Les deux essais diffèrent uniquement par leur proportion initiale en kaolinite. On peut constater qu'elle contrôle le rapport Na/Al de la roche finale.

A. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 1 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

B. Composition initiale du grès : calcite, 0,5 % - quartz, 60 % - kaolinite, 3 % - albite, 0,1 % - feldspath-K, 1 %.

Figure VI.18 : Représentations schématiques de l'évolution de la composition chimique du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à la circulation d'une eau de surface en déséquilibre avec la roche pour des températures inférieures à 100°C. Le grès contient initialement les minéraux suivants : calcite, quartz, kaolinite, feldspath-K, plagioclase calcique.

A. Le grès est riche en feldspaths.

B. Le grès est plus mature qu'en A (et plus alumineux), entraînant une distribution des compositions plus limitée.

Les deux exemples montrent que les parties du diagramme Al/Na/K concernées par l'évolution de la composition du grès simulé peuvent être très variables d'une simulation à l'autre et dépendent de la composition initiale du grès.

Figure VI.19 : Comparaison de la distribution des compositions chimiques des grès du Ravenscar Group (en grisé) et des compositions initiale et finale du grès simulé sur une représentation ternaire Al/Na/K (en proportions molaires). Le réservoir est soumis à la circulation d'une eau salée équilibrée avec la première maille et à un gradient de température de 5°C/km. Le grès contient les minéraux suivants : calcite, quartz, albite, kaolinite, feldspath-K et phengite. CI : composition initiale - CF : composition finale (5 millions d'années).

Plusieurs trajets, correspondant à des compositions initiales différentes, sont représentés. L'albitisation complète (points CF) fournit des compositions semblables à celles observées dans la série fluviodeltaïque. En faisant varier la composition initiale, on peut obtenir des dispersions similaires à celle observée pour les grès du Ravenscar Group.

Liste des planches

Planche III.1 : Observation au MEB (électrons secondaires) des surcroissances de quartz dans les niveaux gréseux (sondage RV18). Les faces planes et nettes sont caractéristiques du nourrissage des grains de quartz.

- a. Les surcroissances sont particulièrement bien développées dans les pores propres. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- b. La présence de kaolinite (k) ou d'argiles (flèches blanches) semble inhiber la formation des surcroissances de quartz. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- c. Surcroissances de quartz développées dans un pore propre. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).

Planche III.2 : Observation au MEB (électrons secondaires) des feldspaths dans les grès (sondage RV18).

- a. Plagioclase (albite pure, d'après les analyses en EDS-X) partiellement dissous, le long des plans de clivage. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- b. Présence des deux espèces de feldspaths, plagioclase (ab) et potassique (fk). Le plagioclase est partiellement dissous (le résidu est purement sodique) alors que le feldspath K est peu altéré. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- c. Plagioclase (albite) partiellement dissous et albitisé. Noter la bordure nette du grain altéré (flèches blanches) qui pourrait représenter une surcroissance. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).

Planche III.3 : Observation au MEB (électrons secondaires) de la kaolinite diagénétique (sondage RV18).

- a. Pore totalement occlus par la présence d'un agrégat de kaolinite secondaire. Les petits booklets de kaolinite ne présentent pas d'orientation préférentielle. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- b. Détail d'un agrégat de kaolinite. On peut souligner l'épaisseur variable des kaolins. Fragment de roche, grès de remplissage de chenal deltaïque, Gristhorpe Fm (37 m).
- c. Distribution des agrégats de kaolinite (k) en pore-filling, au sein des grès. La précipitation des kaolins s'étend sur plusieurs pores connectés tout en épargnant certaines zones du grès. lame mince, grès d'avant-côte (upper shoreface), Scarborough Fm (7m).

Planche III.4 : Observation au MEB (électrons secondaires) de la sidérite oxydée (sondage RV18).

- a. Concrétion de sidérite (sphérolite) au sein d'un grès. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- b. Sidérite oxydée gainant les grains de quartz et de feldspath (ab). On peut noter également la présence de sphérolites (s). lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).
- c. Relations entre sidérite et kaolinite. La sidérite oxydée recouvre les grains de quartz et de feldspath (ab), mais ne gaine pas les agrégats de kaolinite. Le remplissage des pores par les argiles secondaires semble donc postérieur à la précipitation de sidérite et peu gêné par celle-ci. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).

Planche III.5 : Observation au MEB (électrons secondaires) des minéraux lourds (sondage RV18).

- a. Concentration des petits minéraux lourds (en clair sur le cliché) dans un lit très peu épais. Autour de ce niveau, les minéraux lourds sont rares. Le niveau enrichi est parallèle à la stratification du grès (représentée par le trait tireté). lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- b. Association de différentes variétés de minéraux lourds, dans un lit enrichi : zircon (Zr), oxyde de titane (Ti) et monazite (mz). Par ailleurs, on trouve également du spinelle chromifère à proximité de cet assemblage. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Saltwick Fm (137 m).
- c. Dissolution partielle de grains d'ilménite (ilm) convertis en oxydes de titane (Ti) recristallisés dans les grains primaires ou sur leurs bordures. lame mince, grès de remplissage de chenal deltaïque, Sycharham Member (77 m).

Planche III.6 : Observation au MEB (électrons secondaires) des niveaux argileux (sondage RV18).

- a. Vue d'ensemble permettant d'apprécier la texture des grains grossiers, quartz (q) et feldspath potassique (fk). Les grains, relativement petits par comparaison avec leurs équivalents dans les grès, sont très irréguliers. lame mince, argiles de plaine d'inondation, Saltwick Fm (131 m).
- b. Vue générale montrant la morphologie des feldspaths (ab, albite et fk, feldspath potassique) et de la sidérite (s). Le feldspath potassique est en bon état. Le plagioclase, de composition purement albitique, paraît quelque peu altéré. La sidérite se développe sous la forme de plages de carbonates plus ou moins étendues. lame mince, argiles de plaine d'inondation, Saltwick Fm (128 m).

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Sections échantillonnées sur les carottes du sondage RV18.

Tableau III.1 : Estimation qualitative de l'abondance des principales phases minérales présentes dans les grès et shales du Ravenscar Group (sondages RV10 et RV18) obtenue par DRX sur poudre de roche totale non orientée. Cette abondance est représentée par le symbole +. Sur les diffractogrammes, les micas ne sont pas différenciés de l'illite. Légende : tr, traces ; p, pyrite ; a, ankérite ; c, calcite.

Tableau III.2 : Analyse quantitative de la composition chimique de certaines phases minérales par microsonde électronique. Tous les échantillons analysés proviennent du sondage RV18. Les concentrations des différents oxydes sont données en pourcentage poids. La colonne «total » représente la somme des pourcentages des différents oxydes.

Tableau III.3 : Estimation semi-quantitative (erreur absolue de +/- 5 %) des proportions relatives des différents argiles dans les grès et shales du Ravenscar Group (sondages RV10 et RV18) par diffraction X des fractions granulométriques inférieures à 2 mm, sur pâte orientée. Les carbonates éventuellement présents dans les séparations ont été préalablement dissous. Les proportions sont exprimées en pourcentages de la quantité totale d'argiles dans la fraction fine. La présence d'autres minéraux tels que quartz ou feldspaths est signalée par le symbole x. Illite et mica, caractérisés par une réflexion basale à 10 Å ne sont pas différenciés. Légende : i/s, interstratifiés illite/smectite ; tr, traces ; g, goethite.

Tableau III.4 : Calcul des proportions relatives (% poids) des différentes composantes : zircon pour ML, goethite pour DP, albite, kaolinite et fraction argileuse *s.l.* pour AL, et quartz. Pour les hypothèses de calcul voir le texte.

Tableau IV.1 : Evaluation qualitative de l'abondance des principales phases minérales présentes dans les grès et shales de la formation des Grès d'Annot et dans les Marnes Bleues sous-jacentes, obtenue par DRX sur poudre de roche totale non orientée. Cette abondance est représentée par le symbole +. Sur les diffractogrammes, les micas ne sont pas différenciés de l'illite. Légende : tr, traces.

Tableau IV.2 : Estimation semi-quantitative (erreur absolue de +/- 5 %) des proportions relatives des différents argiles dans les grès et shales de la formation des Grès d'Annot et des Marnes Bleues par DRX des fractions granulométriques inférieures à 2 µm, sur pâte orientée. Les séparations ont été préalablement décarbonatées. Les proportions sont exprimées en pourcentages de la quantité totale d'argiles dans la fraction fine. La présence d'autres minéraux tels que quartz ou feldspaths est signalée par le symbole x. Illite et mica, caractérisés par une réflexion basale à 10 Å ne sont pas différenciés. Légende : tr, traces.

Tableau V.1 : Influence de la pression sur les constantes d'équilibre (exprimées en logarithme) des minéraux, pour une température de 100°C, selon le programme SUPCRT92.

Tableau VI.1 : Composition élémentaire (en mol/kg d'eau) des eaux utilisées dans les simulations (représentées en gras). Pour comparaison, une gamme de composition des eaux de rivière est fournie. Cette compilation repose sur les données de Michard (1989), Krauskopf & Bird (1995), White (1997). Pour le fer et l'aluminium, les gammes proposées ne sont que très partielles, en raison de la rareté des données disponibles.

Tableau VI.2 : Conditions d'inversion de l'ordre des fronts de dissolution de l'albite et du feldspath potassique. Le rapport Na*/K* correspond au rapport des teneurs en proportions molaires du sodium et du potassium contenus dans la roche et portés par les deux feldspaths. Ces résultats sont relatifs aux eaux salées, de type eau de mer.

ANNEXE A

Méthodes et conditions d'analyse utilisées

Deux grands ensembles de techniques d'analyses ont été utilisés ici. Le premier ensemble permet de caractériser les phases minérales, leur association dans la roche ainsi que les propriétés texturales des minéraux. La composition chimique élémentaire de la roche et des minéraux peut être obtenue par le second ensemble de techniques, qui présentent l'avantage de permettre l'analyse rapide et précise d'un grand nombre d'échantillons. Toutes ces techniques d'analyses, aujourd'hui très répandues, ainsi que les modes de préparation des échantillons sont décrits dans ce chapitre.

I. Préparation des échantillons

A. Broyage

La roche prélevée, une fois lavée et sciée, a été concassée et placée dans une jarre en agate contenant deux anneaux d'agate. L'agitation de la jarre dans un broyeur durant 15 minutes permet de broyer finement l'échantillon.

B. Lames minces

Deux types de lames minces, d'épaisseur 30 microns, ont été utilisés pour l'étude des roches :

- une série de lames minces couvertes, mises à disposition par l'IFP, correspondant à la quasi-totalité des échantillons de type « plugs » des sondages RV10 et RV18 des Grès du Ravenscar Group ;
- une série de lames minces polies, non couvertes (confectionnées à St Etienne), destinées à l'observation au microscope électronique, d'une part, et à leur passage à la microsonde électronique, d'autre part.

Dans les deux cas, la roche utilisée pour la fabrication des lames est directement prélevée sur l'échantillon destiné aux analyses chimiques.

Enfin, les roches poreuses, essentiellement les échantillons de Ravenscar (ceux des Grès d'Annot présentant une porosité détruite par la cimentation de calcite), ont été imprégnées d'une résine colorée rouge ou bleue, afin de mieux visualiser la porosité au microscope optique.

C. Séparation des fractions granulométriques fines

Afin de permettre l'étude de la population des minéraux argileux, certains échantillons ont fait l'objet d'une séparation granulométrique par sédimentation (à 2, 4 et 8 microns), suivant la méthode décrite par Holtzapffel (1985). La roche totale broyée a été mise en suspension dans de l'eau pure, puis, après un temps de sédimentation correspondant à une fraction granulométrique donnée (selon une relation dérivée de la loi de Stokes), le surnageant est prélevé à la seringue et centrifugé.

II. Caractérisation pétrographique et analyse minéralogique des grès

A. Microscopie optique

Les lames minces ont été observées en lumière transmise sur des microscopes polarisant Zeiss dont l'un permet la visualisation sur écran vidéo par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Il est également possible d'observer les lames en lumière réfléchie, avec ce microscope, ce qui permet de ne voir que la surface de l'échantillon.

B. Microscopie électronique à balayage

1. Principe

Dans un microscope électronique à balayage (MEB), des électrons, destinés à bombarder l'échantillon, sont produits par un filament chauffé puis accélérés sous une différence de potentiel (qui peut varier de 1 à 50 kV). Le faisceau électronique est alors focalisé, puis arrive à la surface de l'échantillon. Le principe du MEB repose sur la récupération des signaux produits lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière. Les principaux signaux résultant de cette interaction sont (figure A.1) :

- des rayons X, produits par désexcitation des atomes. Ils sont alors utilisés pour caractériser chimiquement la matière (voir *infra.*)
- des électrons secondaires, émis par les couches d'atomes superficielles de l'échantillon, lorsque ceux-ci sont entrés en collision avec des électrons incidents.
- des électrons rétrodiffusés, qui sont des électrons incidents simplement déviés lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon.

L'intérêt du MEB est de balayer la surface de l'échantillon avec le faisceau et de capter les signaux produits en chaque point par un ensemble de détecteurs, ce qui permet de reproduire une image, point par point, sur un écran.

Les modes de visualisation de l'échantillon principalement utilisés sont les observations en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés.

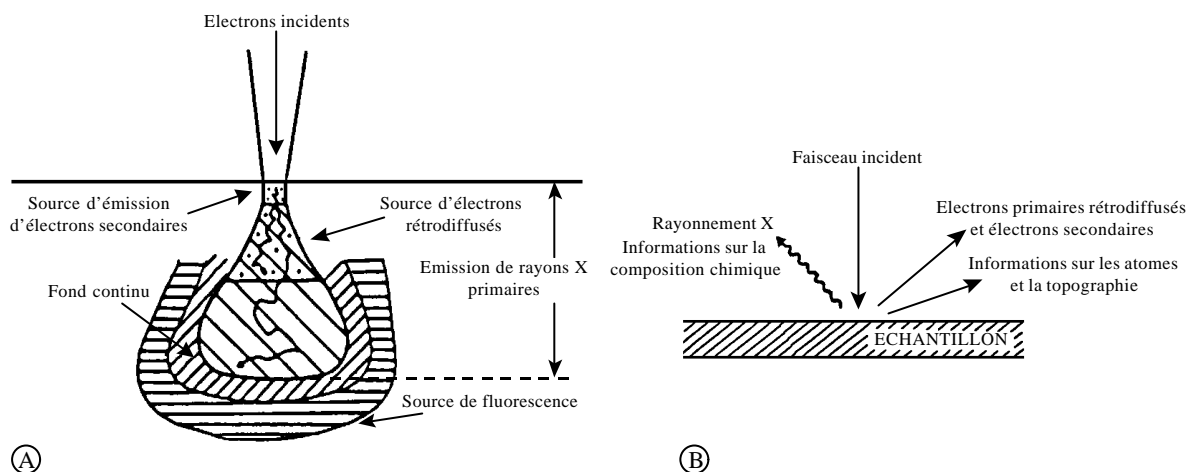


Figure A.1: Signaux produits lors de l'excitation de la matière par un bombardement d'électrons.

- A. Volume excité et source des différents signaux. Les zones concernées par chaque signal ne sont pas équivalentes.
- B. Informations portées par les différents signaux résultant de l'interaction du faisceau incident et de l'échantillon.

2. Appareillage

L'observation a été effectuée sur le MEB JEOL JSM-840 de l'Ecole des Mines en mode électrons secondaires uniquement, avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} A. Les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone et parfois à l'or, afin d'être conducteurs. L'observation en électrons secondaires révèle la texture de la roche, la morphologie des minéraux, des grains et de la porosité. Les échantillons ont été étudiés essentiellement sous la forme de lames minces (observation de la surface plane), et, pour certains, sous la forme de fragments de grès issus de cassures fraîches pour apprécier la morphologie spatiale des minéraux impliqués dans les réactions diagenétiques.

L'acquisition des images est pilotée par le système IMIX PTS mis au point par la société PGT (Princeton Gamma-Tech), installé sur une station de travail.

Les images numériques acquises en niveaux de gris sur la station de travail associée au MEB ont pu être traitées (réduction du bruit de fond, binarisation de l'image) par le logiciel d'analyse d'image du système IMIX PTS. Ces analyses ont permis, en particulier, d'apprécier la microporosité des agrégats de kaolinite néoformée ainsi que l'abondance de ce minéral secondaire dans certains échantillons.

C. Diffraction des rayons X

1. Principe

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction entre un rayonnement X de longueur d'onde bien définie et la matière. Le rayonnement X résulte du bombardement d'une surface métallique, appelée anticathode, par un faisceau d'électrons produit par une cathode et accéléré par une différence de potentiel. Les rayons X émis par l'anticathode (et donc leur longueur d'onde) sont caractéristiques des atomes qui la constitue. L'interaction de ce rayonnement avec la matière, lors de son absorption, provoque notamment la diffusion des rayons X ; les électrons des atomes excités de l'échantillon vont émettre un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident. On parle alors de diffraction des rayons X (DRX). Pour un solide cristallisé, l'observation d'un rayonnement diffracté est soumise à des conditions géométriques particulières permettant l'existence d'interférences constructives. Ainsi, pour des plans d'atomes parallèles (hkl) séparés par une distance d_{hkl} (distance interréticulaire), ces conditions se traduisent par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

où θ représente l'angle d'incidence du faisceau primaire par rapport à la surface de l'échantillon, n , l'ordre de la réflexion et λ , la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (figure A.2). Une famille de plans d'indice (hkl) ne pourra donc diffracter les rayons X que dans la direction définie par l'angle θ . Cette relation permet de déterminer les distances interréticulaires du solide cristallisé analysé et donc d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Cette technique de caractérisation des phases ne peut donc pas être utilisée pour identifier des phases amorphes, car celles-ci sont dépourvues de structure cristalline.

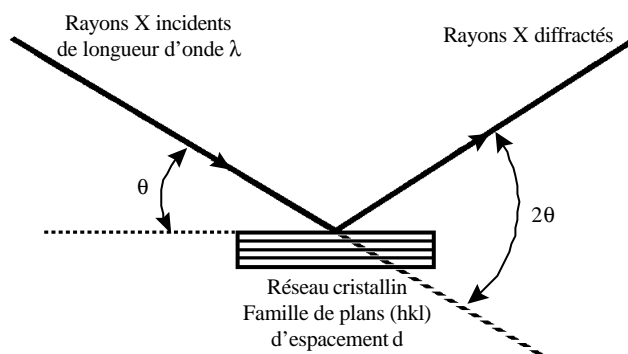


Figure A.2 : Illustration de la loi de Bragg, $2.d_{hkl}.\sin \theta = n.\lambda$

2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre D5000 de Siemens, à goniomètre. Le rayonnement X incident est obtenu à partir d'une anticathode de cuivre et caractérisé par une longueur d'onde $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$. Les conditions d'analyse sont 40 kV et 30 mA. Le choix des fentes utilisées résulte d'un compromis entre résolution et intensité du rayonnement diffracté. En entrée, on trouve une fente de divergence de 1 mm et des fentes de Soller qui permettent de focaliser le rayonnement incident afin de limiter sa divergence. En amont du détecteur, on trouve une fente anti-diffusion de 1 mm, un bloc de fentes de Soller et une fente de résolution de 0,1 mm. En sortie, un monochromateur en graphite permet de s'affranchir du rayonnement K_{β} et de la fluorescence émise par l'échantillon. Ceci a pour conséquence de réduire considérablement le signal (80 % de perte) et d'améliorer le rapport signal/bruit. Le monochromateur est une alternative au filtre de nickel couramment utilisé qui ne supprime que le rayonnement K_{β} . La limite de détection des phases est de l'ordre de 2 %. Le principe du système d'analyse est présenté sur la figure A.3.

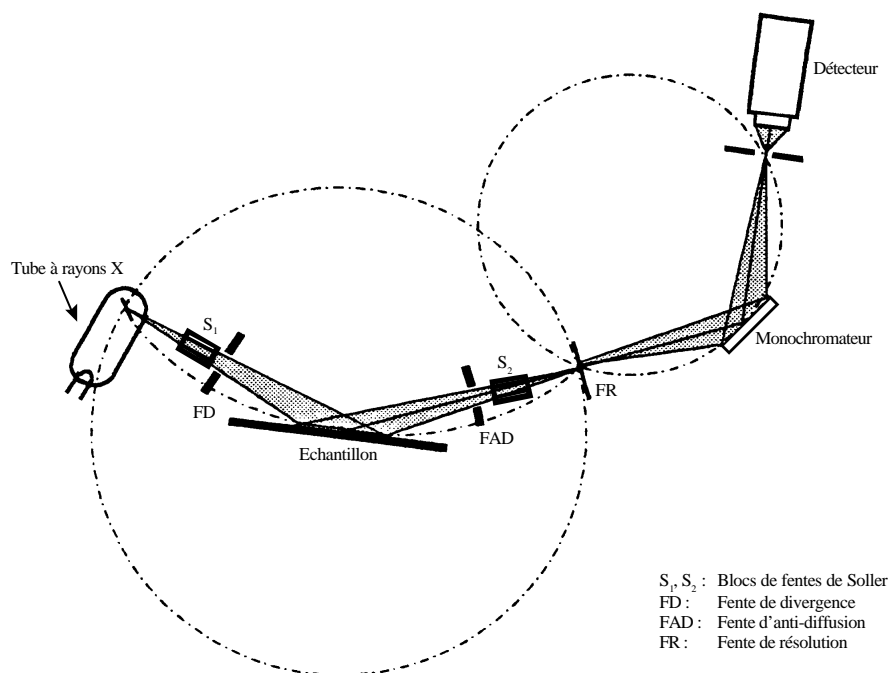


Figure A.3: Schéma de principe du système d'analyse diffractométrique à goniomètre, muni d'un monochromateur.

Le domaine angulaire balayé, le pas angulaire et le temps de comptage dépendent du type de préparation analysée. Ainsi, afin de caractériser l'ensemble des phases minérales potentiellement présentes, les acquisitions ont été effectuées sur l'intervalle $[2,5^\circ ; 60^\circ]$ en 2θ , pour les poudres non orientées avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ en 2θ et un temps de comptage de 2 s. Pour les préparations

orientées, le domaine angulaire utile à la discrimination des phases argileuses est inclus dans l'intervalle $[2,5^\circ ; 30^\circ]$ en 2θ . Le pas angulaire et le temps de comptage sont inchangés.

L'acquisition et le traitement des diffractogrammes est réalisé sur PC. L'analyse qualitative et l'identification des phases est effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT v3.3 de la société SOCABIM. Le module de traitement comprend les options communes de lissage, de soustraction de bruit de fond et de recherche automatique de phases à partir de critères définis par l'utilisateur (nom du minéral, éléments constitutifs du minéral). L'identification des phases est réalisée par comparaison des raies de diffraction obtenues avec les données du fichier PDF (Powder Diffraction File) édité et mis à jour chaque année par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

L'analyse fine et la discrimination des minéraux argileux a été réalisée « manuellement » par comparaison des diffractogrammes obtenus, d'une part, dans les conditions naturelles et, d'autre part, à l'issue des traitements de chauffage et de saturation à l'éthylène-glycol. Une analyse semi-quantitative (estimation à $\pm 5\%$) sur la fraction fine a été effectuée par comparaison des hauteurs de raies caractéristiques selon les recommandations de Holtzapffel (1985).

3. Préparation des échantillons

Deux types de préparations ont été analysées en DRX :

- préparations de poudres non orientées : la poudre résultant du broyage est déposée sur une lame de verre rainurée et arasée sans compaction, afin d'obtenir une surface plane. Les effets de texture et l'orientation préférentielle des cristaux sont *a priori* limités.
- préparations de pâtes orientées : ces préparations concernent les fractions granulométriques fines. La fraction fine prélevée est déposée sur une lame de verre rainurée et étalée à l'aide d'une lamelle afin d'orienter les minéraux. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des minéraux argileux, dont la structure cristalline est caractérisée par l'empilement de feuillets. La distinction entre les minéraux argileux peut être réalisée en étudiant, d'une part, l'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles et, d'autre part, la variabilité de cette équidistance sous l'action de divers traitements. L'orientation des préparations est réalisée suivant une direction parallèle à celle des feuillets. Deux traitements ont été réalisés sur les préparations orientées : chauffage pendant deux heures à 490°C , afin de distinguer la kaolinite de la chlorite (destruction plus ou moins totale de la kaolinite à cette température) ; mise sous vapeur d'éthylène glycol des préparations durant deux jours, pour permettre le gonflement des feuillets smectitiques et pouvoir caractériser ainsi les minéraux interstratifiés du type illite/smectite.

III. Analyse chimique élémentaire des grès

A. Microsonde électronique

1. Principe

Le principe de la microsonde électronique est semblable à celui du MEB quant à la production du faisceau électronique incident : le faisceau est focalisé sur une région de l'échantillon de l'ordre de quelques microns carrés. Les rayons X émis par la surface bombardée sont analysés par un spectromètre à rayons X. Les photons sont captés, classés suivant leur énergie (caractéristique des éléments excités) et comptés. Cette méthode permet de quantifier précisément la composition chimique des minéraux constituant la roche, particulièrement lorsque ceux-ci sont de composition variable (solutions solides : feldspaths, minéraux argileux).

2. Appareillage

La microsonde électronique utilisée est de type Camebax (Laboratoire de Pétrologie, de Minéralogie et de Métallogénie, Université Pierre & Marie Curie, Paris). Les échantillons analysés sont sous la forme de lames minces polies et métallisées au carbone. Le seuil de détection dépend des éléments à doser et des conditions d'analyse. Dans le meilleur des cas, il est possible de descendre à un seuil de détection de l'ordre de 100 ppm. Les points à analyser sont repérés grâce à un microscope optique polarisant à fort grossissement. Les éléments analysés dans notre étude sont Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe sur des minéraux tels que feldspaths, micas, minéraux ferrifères, argiles et lithoclastes.

B. Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS-X)

Cette technique de détection du rayonnement X émis par des atomes excités est couplée au MEB. Les photons captés par le détecteur sont classés dans des canaux d'énergie donnée. En première approximation, dans un canal d'énergie, le nombre de photons est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément qui a émis ces photons caractéristiques. La détection des éléments analysables est simultanée, ce qui permet une acquisition rapide. Cependant, l'analyse effectuée est essentiellement qualitative, même s'il est possible de doser l'échantillon. On obtient, par cette technique, un spectre de dispersion caractéristique de la composition chimique de la zone de l'échantillon bombardée. Le couplage avec le MEB, permet également de balayer la surface à analyser et de réaliser ainsi une cartographie de la répartition de certains éléments sur une surface donnée.

Sur les spectres de dispersion, seuls les éléments situés après le bore dans le tableau périodique peuvent être détectés. Toutefois, en deçà du sodium, le dosage des éléments n'est pas possible. De plus, l'utilisation de cette technique à but quantitatif est limitée car l'erreur réalisée sur le dosage de chaque élément est de l'ordre de 1 %. Il est par conséquent préférable d'avoir recours à la microsonde électronique pour effectuer des dosages représentatifs et précis.

L'analyse est régie par le système IMIX PTS qui gère le MEB. Les conditions d'acquisition sont imposées par l'utilisation du microscope.

C. Fluorescence de rayons X

1. Principe

Le principe de la fluorescence de rayons X (XRF) est semblable à ceux mis en œuvre dans les méthodes précédentes. Les radiations primaires produites par le tube à rayons X excitent les atomes de l'échantillon et entraînent l'émission, par ces derniers, d'un rayonnement photonique, dit de fluorescence, dans toutes les directions. Ces photons ont une longueur d'onde caractéristique de l'élément qui a émis le rayonnement. L'intensité d'une raie de longueur d'onde donnée est alors convertie en concentration de l'élément, ayant produit cette raie, dans l'échantillon.

Cependant, la composition des échantillons est généralement multi-élémentaire et les effets interéléments compliquent la relation entre intensité et composition de l'échantillon (effet de matrice) : le rayonnement de fluorescence X émis par un élément peut jouer le rôle de faisceau incident sur un autre élément de l'échantillon. Le second élément émet alors un rayonnement résultant de la fluorescence liée au faisceau incident et de celle liée à un élément de l'échantillon. Le signal émis par le second élément sera renforcé et celui issu du premier élément sera diminué du fait de son absorption partielle.

2. Appareillage

L'appareil utilisé est un analyseur XRF Philips PW 1404, à source de rayonnement X polychromatique constitué par un tube à anticathode en rhodium. Les conditions d'analyse sont variables suivant les éléments dosés et sont prises dans la gamme 40-80 kV pour la différence de potentiel et 35-70 mA pour l'intensité. Un collimateur permet la récupération d'un faisceau secondaire unidirectionnel qui est dirigé sur un cristal analyseur. Ce dernier diffracte les longueurs d'onde suivant la loi de Bragg. Trois cristaux analyseurs sont disponibles. Le choix du cristal dépend de l'élément dosé. Il est également possible d'utiliser deux détecteurs, seuls ou en combinaison : détecteur à flux gazeux, efficace pour les éléments légers et détecteur à scintillation, utilisé préférentiellement pour les éléments lourds. Le schéma de principe de la XRF est illustré sur la figure A.4.

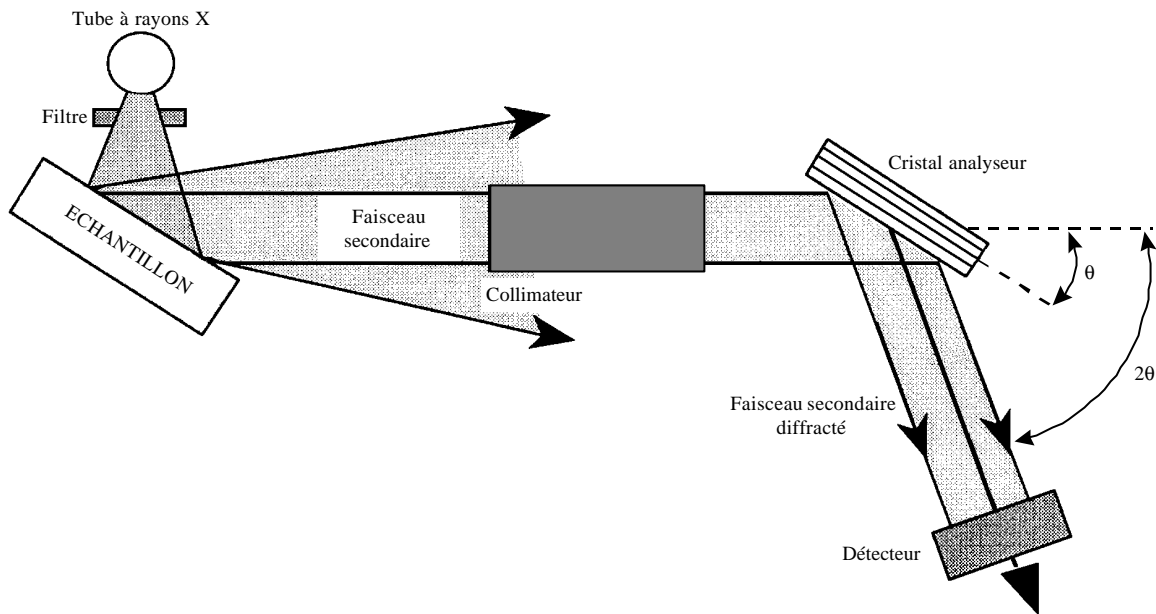


Figure A.4 : Schéma de principe du système d'analyse de fluorescence de rayons X.

La fluorescence X permet de doser des éléments dont le numéro atomique est compris entre 5 et 92 (i.e. du bore à l'uranium). Cependant, les préparations et les programmes d'analyse diffèrent selon que l'on dose des éléments majeurs ou des éléments présents à l'état de traces. Pour les éléments majeurs, les effets de matrice sont atténués grâce à la préparation qui consiste à diluer fortement l'échantillon initial (1/20). Pour les éléments en traces, les effets de matrice sont corrigés par comparaison des raies caractéristiques de fluorescence, d'une part, et de l'effet Compton pour chaque élément (« méthode des α théoriques »), d'autre part. Ceci n'est possible que pour les éléments plus lourds que le fer. Ainsi, les traces légères telles que V, Cr et Sc ne sont pas dosées en XRF.

Le seuil de détection est, en moyenne, de l'ordre de 2 à 10 ppm. Toutefois, l'erreur relative est plus importante aux faibles teneurs et le rendement de la fluorescence croît avec le numéro atomique de l'élément dosé.

Enfin, l'étalonnage de l'appareil est régulièrement réalisé par régression linéaire, à partir du dosage de standards internationaux de composition connue.

Les éléments majeurs dosés (représentés sous la forme d'oxydes) sont : MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, CaO, TiO₂, MnO et Fe₂O₃. Le programme d'analyse des éléments en trace concerne une quinzaine d'éléments dans notre étude : Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, Ce, Pb, Th et U.

3. Préparation des échantillons

Les préparations sont de deux types suivant que l'on analyse les éléments majeurs ou en traces. Les échantillons destinés aux analyses des éléments en traces sont préparés sous la forme de pastilles pressées. La préparation est constituée d'un mélange de 10 g de poudre de roche et de 3 g de cire à compacter. Le mélange est ensuite compacté pour donner une pastille cylindrique.

La préparation des échantillons destinés à l'analyse des éléments majeurs nécessite une dilution de l'échantillon afin de réduire les effets de matrice et est techniquement plus compliquée car elle demande plus d'opérations. Dans un premier temps, 1 g de poudre de roche est portée à 960 °C dans un four durant deux heures. A la sortie, après refroidissement, la poudre calcinée est pesée et la variation de masse (perte au feu, PF) constatée traduit la perte des éléments volatiles, tels que l'eau ou les carbonates, lors du chauffage. Par la suite, on procède à la dilution de l'échantillon en mélangeant 300 mg de la poudre calcinée à 300 mg de nitrate de lithium et 5,4 g de fondant ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Le tout, placé dans un creuset, est porté à 1100°C durant 11 minutes puis coulé dans un moule et refroidi. Le produit final constitue une perle prête à être analysée.

D. Spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-AES)

1. Principe

Comme pour les méthodes décrites précédemment, un atome de l'échantillon est excité à la suite du transfert d'une certaine quantité d'énergie engendré par la collision avec une autre particule. Ceci entraîne l'éjection des électrons des couches supérieures et une modification de l'état énergétique de l'atome. Le retour à un niveau énergétique stable se traduira par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ , caractéristique de l'élément excité. Le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré. La source d'énergie utilisée pour exciter les particules est ici un plasma, i.e. un gaz ionisé électriquement neutre dont la température peut être localement très élevée (10 000 K).

2. Appareillage

L'appareil utilisé est un analyseur Jobin-Yvon 138 Ultrace à analyse séquentielle. Il comprend (figure A.5) :

- une source de nébulisation, d'atomisation et d'excitation de l'échantillon ; celui-ci, sous forme liquide, est aspiré dans le nébuliseur, transformé en un aérosol fin et homogène ; l'atomisation de l'aérosol et l'excitation des atomes est réalisée dans le plasma obtenu à partir de l'ionisation d'un gaz, l'argon ;

- un dispositif optique de récupération et d'analyse du signal émis comprenant un monochromateur contenant un «réseau» sur lequel sont gravés 2400 traits/mm et dont le but est de diffracter la lumière ;
- un système de traitement du signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative du signal émis (photomultiplicateur, système d'interface informatique Spectralink).

Il est possible de doser tous les éléments stables du tableau périodique. Le seuil de détection est théoriquement très bas (bien inférieur au ppm), mais, en pratique, il est relativement variable et dépend non seulement des éléments dosés mais également des conditions opératoires.

Pour chaque élément à doser, la procédure de calibration et de correction analytique est la suivante :

- calage des raies avec une solution dont la teneur en l'élément considéré est supérieure à 10 ppm ;
- calibration en concentration à partir d'une solution dite de contrôle, passée régulièrement lors des séances d'analyse, afin de compenser les dérives de l'appareil ;
- les concentrations finales des éléments analysés sont corrigées en ayant recours à des standards internationaux aux concentrations connues.

Hormis le silicium, les éléments majeurs dosés sont les mêmes qu'en fluorescence de rayons X auxquels il faut ajouter Na_2O et K_2O . Les éléments en traces dosés par ICP-AES sont : Sc, V, Cr, Ni, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, les quatre terres rares La, Ce, Eu, Yb et Th

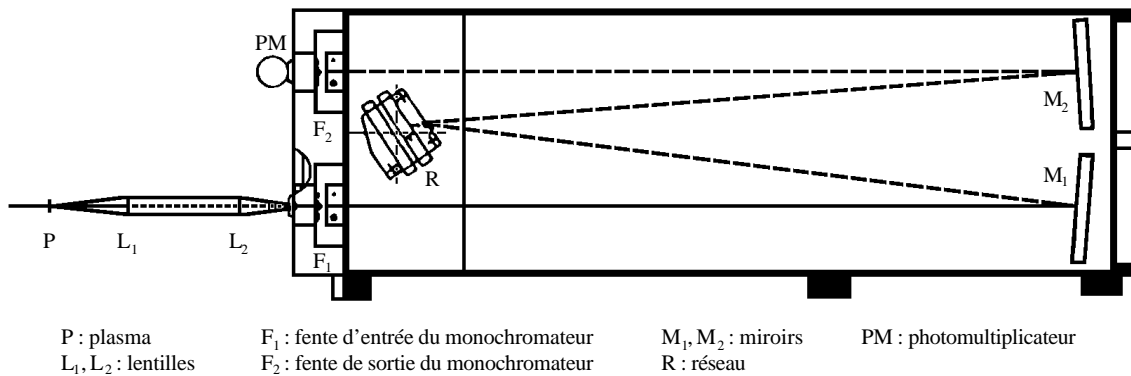


Figure A.5 : Schéma de principe du système d'analyse ICP-AES à monochromateur.

3. Préparation des échantillons

La préparation consiste en la mise en solution de la poudre de roche. Pour réaliser cela, 20 à 500 mg de poudre calcinée (i.e. le résidu de la perte au feu) placés dans un récipient en Téflon, subissent des attaques acides successives (acide nitrique, acide chlorhydrique, acide fluorhydrique) à une température de l'ordre de 100 à 150°C. L'évaporation de l'acide fluorhydrique entraîne la volatilisation du silicium qui ne pourra donc pas être dosé par cette technique. A la suite des attaques acides, le résidu est mis en solution dans 250 ml d'acide chlorhydrique 2M et prêt à être analysé.

Il est important de noter que pour l'étude de grès riches en quartz comme dans notre cas, le dosage très précis de la silice n'est généralement pas utile. Ainsi, l'analyse complète des constituants majeurs par fluorescence X, sur perle, est peu intéressante. Plus un grès sera riche en SiO₂, plus il sera pauvre en tous les autres éléments majeurs et moins les dosages issus de la XRF seront précis. Le recours à l'ICP-AES est un moyen de contourner cette difficulté, car la méthode, de par sa plus grande sensibilité, permet de descendre à des seuils de détection bien plus bas. Par conséquent, la fluorescence X a été réservée au dosage d'éléments en trace et, dans certains cas où des éléments majeurs autres que la silice sont abondants (tels que le calcium, pour les Grès d'Annot, ou le fer, dans les grès du Ravenscar Group où la sidérite est particulièrement développée), au dosage de constituants majeurs.

Les interprétations et les discussions présentées dans ce mémoire reposent donc sur les résultats issus des analyses de roche totale par :

- ICP pour l'ensemble des éléments majeurs, hormis la silice recalculée sur une base de 100 %, à l'exception des échantillons riches en éléments tels que Ca (niveaux carbonatés), Al (niveaux argileux) ou Fe (niveaux sidéritiques), pour lesquels des analyses par XRF ont été réalisées sur perles ;
- ICP pour les éléments en trace suivants : Sc, V, Cr, La, Eu, Yb ;
- fluorescence X pour les éléments en trace Zn, Ga, Rb, Zr, Sn et Pb ;
- par l'une ou l'autre méthode pour Ni, Sr, Y, Nb, Ba, Ce, Th et U. Pour ces éléments, comme les deux résultats sont disponibles, il est possible de repérer les erreurs d'analyse et de traiter les problèmes de pollution accidentelle des échantillons.

Bibliographie

HOLTZAPFFEL T. (1985) - Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Geol. Nord, Pub. n° 12, 136 p.*

ANNEXE B

Tableau des compositions chimiques analysées sur les grès du Ravenscar Group

Éléments de lecture du tableau de données

Section

Les quatre premiers caractères désignent le sondage étudié (LN15, RV10, RV18, etc...). Cette désignation est complétée par une lettre représentant le type d'échantillonnage : P, pour plugs et toute autre lettre (A, B, C, etc...) pour les sections.

Numéro d'échantillon (num)

Les échantillons sont numérotés de la manière suivante : une lettre, désignant qu'il s'agit d'un plug, P ou bien qu'il est issu d'une section (A, B, etc...), suivie d'un nombre.

Unité

Les abréviations utilisées représentent les unités stratigraphiques suivantes :

SCBY-3	Scalby 3 Member
SCBY-1	Scalby 1 Member
SCARB	Scarborough Formation
GRISTH	Gristhorpe Member
MILLEP	Millepore Bed Member
SYCARH	Sycarham Member
CLOUGH	Cloughton Formation
ELLERB	Ellerbeck Formation
SALT	Saltwick Formation

Faciès

Les abréviations utilisées représentent les faciès suivants :

FLU-CLS	grès propre de remplissage de chenal fluvial
FLU-SAS	grès argileux de remplissage de chenal fluvial
FLU-VAS	grès très argileux de remplissage de chenal fluvial

DEL-MEA	grès propre de remplissage de chenal deltaïque à méandres
DEL-DIS	grès propre de remplissage de chenal deltaïque distributaire
DEL-SAS	grès argileux de remplissage de chenal deltaïque distributaire
FLOODPL	argiles de plaine d'inondation
CREV-SP	grès argileux à très argileux d'épandage de crevasse
HARDGR	hardground
LAG-SAS	grès argileux, dépôts lagunaires
SHO-UPP	grès propre d'avant-côte (<i>upper shoreface</i>)
SHO-MID	grès argileux d'avant-côte (<i>middle shoreface</i>)
SHO-LOW	grès très argileux d'avant-côte (<i>lower shoreface</i>)
MAR-SAS	grès argileux marin
MAR-MUD	argiles marines
MAR-CB	carbonates marins

Porosité (poro)

La porosité est exprimée en pourcentage du volume de roche total. Elle n'est disponible que pour les plugs. La valeur 0 représente l'absence de mesures.

Perméabilité (perm)

La perméabilité est exprimée en millidarcy (mD). Elle n'est disponible que pour les plugs. La valeur 0 représente l'absence de mesures.

Profondeur (prof)

La profondeur est exprimée en mètres.

Éléments majeurs

Les concentrations en éléments majeurs (représentés sous la forme d'oxydes), ainsi que la perte au feu (LOI), sont exprimées en pourcentage poids. La valeur 0 signifie que la teneur de l'élément est inférieure au seuil de détection.

Éléments traces

Les concentrations en éléments traces sont exprimées en ppm (parties par millions). La valeur 0 signifie que la teneur de l'élément est inférieure au seuil de détection.

Section	Num	Unité	Faciès	Poro	Perm	Prof	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni
RV4P	P38	SYCARH	DEL-DIS	25,6	2957	22,7	93,82	0,504	3,05	0,855	0,005	0,03	0,025	0,142	0,093	0,042	1,43	0	6,4	51,4	107	0	5,4
RV4P	P41	SYCARH	DEL-DIS	26,3	2933	23,3	93,30	0,486	3,3	0,965	0,005	0,032	0,03	0,139	0,091	0,047	1,61	0	6,21	48,3	114	0	5,69
RV4P	P44	SYCARH	DEL-DIS	25,5	1137	23,9	92,65	0,598	3	1,77	0,021	0,035	0,043	0,178	0,112	0,052	1,54	0	9,03	52,3	121	0	11,5
RV4P	P46	SYCARH	DEL-DIS	24,3	972	24,3	90,55	0,441	2,34	4,41	0,089	0,007	0,035	0,114	0,091	0,07	1,85	0	13,3	53,9	112	0	20,5
RV4P	P49	SYCARH	DEL-DIS	26,2	2594	24,9	92,26	0,313	3,49	1,8	0,025	0,029	0,04	0,123	0,088	0,05	1,78	0	6,87	39	82,4	0	7,28
RV4P	P52	SYCARH	DEL-DIS	21,8	1669	25,5	94,11	0,516	2,68	1,01	0,009	0,031	0,042	0,084	0,087	0,045	1,39	0	6,46	42,4	121	0	5,2
RV4P	P54	SYCARH	DEL-DIS	22,4	1025	25,9	89,77	0,636	3,13	3,9	0,069	0,04	0,032	0,077	0,135	0,05	2,16	0	12,2	66,1	203	0	13,8
RV4P	P57	SYCARH	DEL-DIS	26,5	3599	26,45	93,83	0,35	3,06	0,808	0,005	0,04	0,053	0,108	0,103	0,053	1,59	0	6,2	44	86,5	0	7,02
RV4P	P59	SYCARH	DEL-DIS	25,2	4230	26,85	95,36	0,27	2,35	0,605	0,005	0,03	0,052	0,11	0,072	0,047	1,1	0	5	34,5	58	0	4,79
RV4P	P61	SYCARH	DEL-DIS	24,35	3086	27,3	94,96	0,313	2,54	0,66	0,007	0,032	0,032	0,111	0,082	0,039	1,22	0	4,92	35,2	76,2	0	5,91
RV4P	P65	SYCARH	DEL-DIS	24,1	2287	28,1	94,07	0,693	2,68	0,934	0,011	0,03	0,023	0,106	0,084	0,04	1,33	0	7,92	44,6	122	0	12,8
RV4P	P67	SYCARH	DEL-DIS	25,1	2066	28,5	93,90	0,502	2,65	1,14	0,014	0,035	0,023	0,148	0,095	0,041	1,45	0	7,58	38,9	96	0	8,05
RV4P	P70	SYCARH	DEL-DIS	23,4	586	29,1	91,86	0,427	4,29	1,04	0,007	0,041	0,028	0,2	0,099	0,048	1,96	0	6,38	63,5	104	0	5,86
RV4P	P73	SYCARH	DEL-DIS	24,2	282	29,7	91,28	0,445	4,67	1,1	0,006	0,047	0,025	0,288	0,133	0,045	1,96	0	5,22	54,8	66,8	0	11
RV4P	P76	SYCARH	DEL-DIS	24,4	775	30,3	85,52	0,402	1,84	9,27	0,159	0,026	0,025	0,109	0,089	0,065	2,5	0	5,7	54	59,9	0	37,7
RV4P	P79	SYCARH	DEL-DIS	25,8	782	30,85	78,04	0,179	1,66	14,18	0,094	0,159	0,031	0,093	0,069	0,061	3,6	0	4,1	40,3	32	0	19,2
RV4P	P82	SYCARH	DEL-DIS	25,9	859	31,45	80,54	0,171	1,89	11,86	0,042	0,173	0,026	0,117	0,061	0,068	3,2	0	2,65	14,7	11,6	0	14,7
RV4P	P85	SYCARH	DEL-DIS	24,6	584	32,05	87,11	0,377	1,97	7,8	0,079	0,057	0,021	0,194	0,076	0,037	2,28	0	2,73	23,6	24,1	0	18,1
RV4P	P88	SYCARH	DEL-DIS	28,9	1172	32,7	93,96	0,471	1,57	2,3	0,024	0,025	0,036	0,189	0,086	0,031	1,31	0	3,15	28	25,2	0	12,5
RV4P	P90	SYCARH	DEL-DIS	26,6	2271	33,1	92,48	0,383	3,08	2,16	0,003	0,028	0,025	0,1	0,097	0,039	1,61	0	1,43	17,9	18,9	0	6,72
RV7P	P20	SCARB	SHO-MID	19,3	17,8	22,8	93,14	0,491	2,95	0,96	0,001	0,047	0,043	0,631	0,633	0,02	1,08	0	1,46	12,8	25,7	0	3,18
RV7P	P21	SCARB	SHO-MID	19,15	15,8	23,05	92,74	0,539	3,29	0,952	0,002	0,053	0,043	0,666	0,649	0,024	1,04	0	1,94	13,9	29,1	0	3,64
RV7P	P22	SCARB	SHO-MID	17,45	10,8	23,25	94,01	0,553	2,8	0,456	0,0008	0,045	0,037	0,577	0,567	0,022	0,93	0	2,11	14,1	28,1	0	2,81
RV7P	P23	SCARB	SHO-MID	21,7	22,4	23,5	91,25	0,51	4,33	0,622	0,001	0,081	0,051	0,768	0,812	0,023	1,55	0	1,8	19	28,4	0	3,7
RV7P	P24	SCARB	SHO-MID	22,8	41	23,65	91,41	0,61	3,81	1,02	0,001	0,068	0,053	0,869	0,709	0,028	1,42	0	2,73	16,2	40,8	0	4,67
RV7P	P25	SCARB	SHO-MID	21,8	20,5	23,9	90,07	0,675	4,59	1,22	0,002	0,09	0,059	0,877	0,855	0,036	1,53	0	2,36	21,1	42,8	0	5,02
RV7P	P28	SCARB	MAR-SAS	21,9	0,8	27,45	80,46	1,36	9,77	1,58	0,003	0,367	0,115	0,939	1,83	0,06	3,52	0	8,18	57,5	82,9	0	11
RV7P	P29	SCARB	MAR-SAS	21,6	0,6	27,65	78,73	1,45	9,74	2,67	0,003	0,308	0,119	0,895	1,88	0,051	4,15	0	8,59	65,1	77,9	0	7,04
RV7P	P30	SCARB	MAR-SAS	21,2	1,6	27,95	85,71	0,566	7,23	1,09	0,003	0,212	0,12	1,18	1,42	0,047	2,42	0	4,39	32,3	35,1	0	8,95
RV7P	P31	SCARB	MAR-SAS	20,1	0,8	28,45	82,42	1,16	7,93	2,11	0,002	0,242	0,11	1	1,35	0,093	3,58	0	6,91	58,1	69,8	0	6,96

Section	Num	Unité	Faciès	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Eu	Dy	Yb	Pb	Th	U
RV4P	P36	SYCARH	DEL-DIS	0	28,8	3,4	3,4	33,0	3,98	76,8	11,2	23,3	0	0	14,9	32	0,449	0	0,452	5,9	0,407	0
RV4P	P38	SYCARH	DEL-DIS	0	30,9	1,1	0	16,3	3,79	64,9	8,2	16,5	0	0	8,32	17,9	0,363	0	0,373	4,9	2,12	5
RV4P	P41	SYCARH	DEL-DIS	0	29,0	2,0	0	17,6	4,29	69,8	9,2	14,3	0	0	9,95	20,9	0,397	0	0,41	3,6	0,692	0
RV4P	P44	SYCARH	DEL-DIS	0	23,5	2,1	0	21,0	5,74	85,0	10,1	16,4	0	0	11,1	25,5	0,634	0	0,575	7,3	0,59	0
RV4P	P46	SYCARH	DEL-DIS	0	26,6	1,6	0	20,0	6,62	73,2	7,6	30,1	0	0	11,2	28,7	0,624	0	0,758	0,0	0,483	4
RV4P	P49	SYCARH	DEL-DIS	0	20,1	2,1	0	18,1	5,39	55,3	6,5	11,9	0	0	11,1	26,5	0,476	0	0,503	5,0	0,566	0
RV4P	P52	SYCARH	DEL-DIS	0	18,1	1,6	0	18,2	4,68	62,3	8,3	15,8	0	0	10,1	23,4	0,504	0	0,411	4,8	1,69	0
RV4P	P54	SYCARH	DEL-DIS	0	24,4	2,2	0	19,0	7,96	115	8,7	27,0	0	0	12,4	30,9	0,754	0	0,811	6,6	0,381	0
RV4P	P57	SYCARH	DEL-DIS	0	22,5	2,4	0	24,1	5,47	65,9	9,4	7,5	0	0	13,4	30,2	0,618	0	0,405	12,8	1,68	3
RV4P	P59	SYCARH	DEL-DIS	0	17,6	1,1	0	16,3	4,96	68,8	6,9	8,5	0	0	24,7	26,1	0,85	0	1,81	5,7	3,24	0
RV4P	P61	SYCARH	DEL-DIS	0	16,0	1,3	0	16,8	3,81	80,2	5,6	4,5	0	0	10,1	20,6	0,495	0	0,468	5,0	2	0
RV4P	P65	SYCARH	DEL-DIS	0	23,9	1,7	0	17,6	4,03	80,4	10,8	17,6	0	0	8,89	19,5	0,332	0	0,412	3,8	0,758	0
RV4P	P67	SYCARH	DEL-DIS	0	23,5	2,0	0	20,4	3,83	104	8,4	17,7	0	0	9,87	23,5	0,499	0	0,387	7,9	1,94	0
RV4P	P70	SYCARH	DEL-DIS	0	21,5	2,5	0	24,5	3,39	114	9,0	18,4	0	0	11	26,9	0,423	0	0,334	6,5	1,89	0
RV4P	P73	SYCARH	DEL-DIS	0	26,1	2,7	3,3	27,9	3,89	192	9,1	18,5	0	0	12,3	30,4	0,495	0	0,396	0,0	1,73	0
RV4P	P76	SYCARH	DEL-DIS	0	98,8	1,4	0	18,9	5,76	269	7,2	18,8	0	0	9,2	23,3	0,515	0	1,03	13,5	2,03	3
RV4P	P79	SYCARH	DEL-DIS	0	61,7	1,7	0	17,4	4,19	116	4,0	18,2	0	0	5,71	17,5	0,652	0	1,21	5,5	2,41	0
RV4P	P82	SYCARH	DEL-DIS	0	40,5	1,3	0	17,5	5,66	113	3,9	21,7	0	0	5,74	18,1	0,6	0	1,14	6,1	1,06	0
RV4P	P85	SYCARH	DEL-DIS	0	53,4	0,9	0	15,8	3,98	191	6,9	16,0	0	0	6,29	16,6	0,329	0	0,806	6,0	0,823	0
RV4P	P88	SYCARH	DEL-DIS	0	43,1	0,1	0	16,7	6,19	316	7,1	9,0	0	0	20,4	20	0,641	0	1,96	7,0	1,76	0
RV4P	P90	SYCARH	DEL-DIS	0	32,1	1,1	0	16,5	5,46	301	6,0	15,7	0	0	9,32	19,4	0,319	0	0,547	5,9	4,61	0
RV7P	P20	SCARB	SHO-MID	0	6,4	1,7	14,3	27,3	4,12	460	8,6	160	0	0	8,59	17,2	0,206	0	0,483	9,5	1,75	0
RV7P	P21	SCARB	SHO-MID	0	7,4	0,4	13,5	26,6	4,18	560	10,2	140	0	0	9,78	20,6	0,221	0	0,462	8,6	3	0
RV7P	P22	SCARB	SHO-MID	0	6,4	0,6	12,9	24,7	3,41	486	10,1	136	0	0	9,04	18,8	0,204	0	0,369	14,1	3,87	4
RV7P	P23	SCARB	SHO-MID	0	8,4	2,3	18,8	31,2	3,96	335	9,3	120	0	0	9,69	21,1	0,212	0	0,43	8,6	1,71	0
RV7P	P24	SCARB	SHO-MID	0	9,6	1,1	16,6	30,9	8,06	558	11,4	119	0	0	14	29,1	0,322	0	0,858	13,0	3,11	3
RV7P	P25	SCARB	SHO-MID	0	9,3	1,8	20,6	33,4	10,4	472	13,5	145	0	0	13,9	27,3	0,411	0	1,01	10,2	3,23	0
RV7P	P28	SCARB	MAR-SAS	0	33,9	6,7	54,6	64,6	25,5	955	27,7	290	0	0	37,9	77,9	0,961	0	2,11	8,6	13,4	8
RV7P	P29	SCARB	MAR-SAS	0	47,8	7,6	57,0	77,4	23,5	662	30,9	359	0	0	42,4	90,4	1,11	0	2	12,0	9,44	0
RV7P	P30	SCARB	MAR-SAS	0	25,6	4,8	39,2	53,9	8,27	151	13,5	275	0	0	32,4	37,5	0,887	0	2,61	9,9	2,74	0
RV7P	P31	SCARB	MAR-SAS	0	28,2	5,2	38,6	57,2	23,1	661	25,4	232	0	0	35,7	86,2	1,17	0	2,1	15,4	9,34	5

ANNEXE C

Tableau des densités mesurées sur les grès du Sycarham Member (Ravenscar Group)

Éléments de lecture du tableau de données

Sondage

Les quatre premiers caractères désignent le sondage étudié (RV10, RV18, etc...). Seuls les plugs (P) du Sycarham Member sont représentés sur ce tableau.

Numéro d'échantillon (num)

Les échantillons sont numérotés de la manière suivante : une lettre, désignant qu'il s'agit d'un plug, P suivie d'un nombre.

Faciès

Les abréviations utilisées représentent les faciès suivants :

DEL-DIS	grès propre de remplissage de chenal deltaïque distributaire
DEL-SAS	grès argileux de remplissage de chenal deltaïque distributaire
FLOODPL	argiles de plaine d'inondation

Profondeur (prof)

La profondeur est exprimée en mètres.

Densité

La densité est un paramètre sans unité.

Porosité (poro)

La porosité est exprimée en pourcentage du volume de roche total. Elle n'est disponible que pour les plugs. La valeur 0 représente l'absence de mesures.

Perméabilité (perm)

La perméabilité est exprimée en millidarcy (mD). Elle n'est disponible que pour les plugs. La valeur 0 représente l'absence de mesures.

Sondage	Num	Faciès	Prof	Densité	Poros	Perm	Sondage	Num	Faciès	Prof	Densité	Poros	Perm
RV5P	P38	DEL-DIS	31,5	2,656	27,35	91,41	RV6P	P28	DEL-DIS	40,7	2,61	25,46	145,33
RV5P	P39	DEL-DIS	31,7	2,659	25,86	327	RV6P	P29	DEL-DIS	40,9	2,6	25,17	195
RV5P	P40	DEL-DIS	31,9	2,658	25,68	504	RV6P	P30	DEL-DIS	41,1	2,6	25,13	184
RV5P	P41	DEL-DIS	32,1	2,655	26,2	176	RV6P	P31	DEL-DIS	41,3	2,6	24,73	168
RV5P	P42	DEL-DIS	32,4	2,657	25,63	217	RV6P	P32	DEL-DIS	41,5	2,6	26,63	330
RV5P	P43	DEL-DIS	32,55	2,656	27,58	407	RV6P	P33	DEL-DIS	41,7	2,6	26,34	232
RV5P	P44	DEL-DIS	32,75	2,655	27,74	510	RV6P	P34	DEL-DIS	41,9	2,6	25,56	209
RV5P	P45	DEL-DIS	32,95	2,657	27,38	502	RV6P	P35	DEL-DIS	42,6	2,6	23,4	118
RV5P	P46	DEL-DIS	33,15	2,664	26,61	291	RV6P	P36	DEL-DIS	42,8	2,6	24,15	732
RV5P	P47	DEL-DIS	33,35	2,661	25,72	291	RV6P	P37	DEL-DIS	43	2,6	23,52	727
RV5P	P48	DEL-DIS	33,55	2,656	28,38	728	RV6P	P38	DEL-DIS	43,2	2,6	23,49	325
RV5P	P49	DEL-DIS	33,75	2,652	23,75	177	RV6P	P39	DEL-DIS	43,35	2,85	26,34	2,28
RV5P	P50	DEL-DIS	33,95	2,656	22,82	599	RV6P	P40	DEL-DIS	43,55	2,6	22,97	292
RV5P	P51	DEL-DIS	34,15	2,651	26,61	1731	RV6P	P41	DEL-DIS	43,75	2,64	23,82	548
RV5P	P52	DEL-DIS	34,35	2,656	26,82	2497	RV6P	P42	DEL-DIS	43,95	2,6	25,34	674
RV5P	P53	DEL-DIS	34,55	2,651	26,78	2394	RV6P	P45	DEL-DIS	44,55	2,6	24,55	729
RV5P	P54	DEL-DIS	34,75	2,652	27,77	2795	RV6P	P46	DEL-DIS	44,8	2,6	18,18	11,62
RV5P	P55	DEL-DIS	34,95	2,651	28,12	3769	RV6P	P47	DEL-DIS	45	2,59	25	1112
RV5P	P56	DEL-DIS	35,15	2,654	26,1	1312	RV6P	P48	DEL-DIS	45,2	2,59	24,84	1263
RV5P	P57	DEL-DIS	35,35	2,652	25,54	1688	RV6P	P50	DEL-DIS	45,6	2,59	24,61	1059
RV5P	P58	DEL-DIS	35,55	2,661	25,66	1552	RV6P	P52	DEL-DIS	46	2,59	24,38	957
RV5P	P59	DEL-DIS	35,75	2,674	25,58	1131	RV6P	P53	DEL-DIS	46,25	2,61	24,08	1925
RV5P	P60	DEL-DIS	35,95	2,662	24,52	1095	RV6P	P54	DEL-DIS	46,45	2,6	24,85	2590
RV5P	P61	DEL-DIS	36,1	2,657	26,96	2017	RV6P	P55	DEL-DIS	46,6	2,63	19,93	351
RV5P	P62	DEL-DIS	36,3	2,653	26,08	2603	RV6P	P56	DEL-DIS	46,75	2,65	21,2	236
RV5P	P63	DEL-DIS	36,5	2,658	27,85	2817	RV6P	P57	DEL-DIS	47	2,64	21,31	88,85
RV5P	P64	DEL-DIS	36,7	2,655	27,46	3790	RV6P	P59	DEL-DIS	47,3	2,63	23,76	727
RV5P	P65	DEL-DIS	36,85	2,675	18,28	289	RV6P	P60	DEL-DIS	47,5	2,64	21,51	274
RV5P	P66	DEL-DIS	37,05	2,66	26,39	4377	RV6P	P61	DEL-DIS	48,7	2,62	22,3	700
RV5P	P67	DEL-DIS	37,25	2,663	23,3	1307,6	RV6P	P62	DEL-DIS	48,9	2,65	22,36	259
RV5P	P68	DEL-DIS	37,45	2,728	19,52	152	RV6P	P63	DEL-DIS	49,1	2,62	24,15	1044
RV5P	P69	DEL-DIS	37,65	2,671	18,81	257	RV6P	P64	DEL-DIS	49,35	2,65	23,11	1913
RV5P	P70	DEL-SAS	37,85	2,668	16,49	72,45	RV6P	P65	DEL-DIS	49,55	2,61	23,28	2471
RV5P	P71	DEL-DIS	38,25	2,659	27,4	987	RV6P	P66	DEL-DIS	49,75	3,1	39,69	28,42
RV5P	P72	DEL-DIS	38,4	2,659	27,17	923							
RV5P	P73	DEL-DIS	38,6	2,659	26,73	823	Sondage	Num	Faciès	Prof	Densité	Poros	Perm
RV5P	P74	DEL-DIS	38,8	2,659	26,37	788	RV7P	P104	DEL-SAS	55,3	2,91	23,84	1,65
RV5P	P75	DEL-DIS	39	2,661	25,88	551	RV7P	P105	DEL-SAS	55,55	2,61	24,01	67,6
RV5P	P76	DEL-SAS	39,2	2,692	23,33	25,23	RV7P	P106	DEL-DIS	55,85	2,6	25,2	115
RV5P	P77	DEL-DIS	39,4	2,868	29,91	7,9	RV7P	P107	DEL-DIS	56,15	2,6	25,74	128
RV5P	P78	DEL-DIS	39,6	2,658	26,28	1705	RV7P	P108	DEL-DIS	56,4	2,61	24,51	74,2
RV5P	P79	DEL-DIS	39,8	2,656	26,88	1259	RV7P	P109	DEL-DIS	56,65	2,67	21,81	14,61
RV5P	P80	DEL-DIS	40	2,655	26,95	2035	RV7P	P110	DEL-DIS	56,85	2,6	24,1	66,8
RV5P	P81	DEL-DIS	40,2	2,654	26,1	1077	RV7P	P112	DEL-DIS	57,25	2,6	24,35	1113
RV5P	P82	DEL-DIS	40,6	2,657	24,64	1519	RV7P	P113	DEL-DIS	57,4	2,6	25,71	944
RV5P	P83	DEL-DIS	40,8	2,669	26,03	721	RV7P	P114	DEL-DIS	57,65	2,61	24,98	901
RV5P	P84	DEL-DIS	41	2,663	27,74	311	RV7P	P115	DEL-DIS	57,9	2,6	25	705
RV5P	P85	DEL-DIS	41,2	2,662	26,24	589	RV7P	P116	DEL-DIS	58,15	2,61	24,79	503
RV5P	P86	DEL-DIS	41,4	2,67	25,19	286	RV7P	P117	DEL-DIS	58,4	2,61	24,38	429
RV5P	P87	DEL-DIS	41,6	2,674	25,46	302	RV7P	P118	DEL-DIS	58,8	2,6	25,06	982
RV5P	P88	DEL-DIS	41,75	2,671	25,35	702	RV7P	P119	DEL-DIS	59,05	2,6	24,37	663
RV5P	P89	DEL-DIS	41,95	2,666	26,16	726	RV7P	P120	DEL-DIS	59,35	2,6	24,38	1344
RV5P	P90	DEL-DIS	42,15	2,664	27,24	1012	RV7P	P121	DEL-DIS	59,6	2,6	23,79	1328
RV5P	P91	DEL-DIS	42,3	2,665	26,52	782	RV7P	P122	DEL-DIS	59,8	2,62	19,93	402
RV5P	P92	DEL-DIS	42,55	2,671	25,72	1442	RV7P	P123	DEL-DIS	60	2,6	25,2	2134
RV5P	P93	DEL-DIS	42,75	2,689	25,65	817	RV7P	P124	DEL-DIS	60,2	2,6	25,06	774
RV5P	P94	DEL-DIS	42,95	2,671	27,33	3229	RV7P	P125	DEL-DIS	60,45	2,6	24,86	1206
RV5P	P95	DEL-DIS	43,15	2,677	26,6	2810	RV7P	P126	DEL-DIS	60,7	2,61	14,83	25,78
RV5P	P96	DEL-DIS	43,35	2,661	26,77	619	RV7P	P127	DEL-DIS	60,95	2,63	23,75	1103
RV5P	P98	DEL-SAS	43,95	2,673	22,2	44,73	RV7P	P128	DEL-DIS	61,2	2,63	22,41	615
							RV7P	P129	DEL-DIS	61,4	2,61	24,75	991
							RV7P	P130	DEL-DIS	61,7	2,61	36,81	908
							RV7P	P131	DEL-DIS	62	2,6	24,54	1002
							RV7P	P132	DEL-DIS	62,2	2,6	24,18	2315
							RV7P	P133	DEL-DIS	62,6	2,61	25,17	1006
							RV7P	P134	DEL-DIS	62,95	2,63	25,93	1963
							RV7P	P135	DEL-DIS	63,2	2,61	24,91	1512

ANNEXE D

Tableau des compositions chimiques analysées sur les Grès d'Annot

Eléments de lecture du tableau de données

Site

Les quatre premiers caractères désignent le sondage étudié (LN15, RV10, RV18, etc...). Cette désignation est complétée par une lettre représentant le type d'échantillonnage : P, pour plugs et toute autre lettre (A, B, C, etc...) pour les sections.

Section

Les abréviations utilisées représentent les sites de prélèvement suivants :

ANNOT	Annot
BRAUX	Route de Braux
DELFY	Cime Dieu de Delfy
MOUT	Col de la Moutière
BMC	Caïre Brun (Barre de la Mauvaise Côte)
CDBL	Cime de la Blanche
CHAL	Chalufy

Numéro d'échantillon (num)

Les échantillons sont numérotés de la manière suivante : une série de lettres (BR, CDD, CM, etc...), représentatives du site de prélèvement (à l'exception d'Annot) suivie d'une combinaison de chiffres et de lettre.

Section (type d'échantillon)

Les sections sont désignées par une série de lettres (AN, BR, CDD, etc...) représentatives du site de prélèvement suivie d'une combinaison de lettres et de chiffres (A, B, SS, A5, etc...). Les échantillons caractérisés par les abréviations SANDS (grès), BMARL (Marnes Bleues), SHALE, DBRFL (*debris-flow*), correspondent à des échantillons isolés.

Faciès

Les appellations utilisées représentent les faciès suivants :

chenal	grès de remplissage de chenal
barre	grès massif
banc	banc de grès
hétérol	hétérolithique, alternance grès-shales
turbid	turbidite
debris	<i>debris-flow</i> (matrice)
galet	galet pris dans un des <i>debris-flows</i>
bmarl	Marnes Bleues

Granulométrie (granulo)

La classification granulométrique, depuis les shales jusqu'aux grès très grossiers et à galets, est déduite des coupes sédimentologiques et donc approximative.

Éléments majeurs

Les concentrations en éléments majeurs (représentés sous la forme d'oxydes), ainsi que la perte au feu (LOI), sont exprimées en pourcentage poids. La valeur 0 signifie que la teneur de l'élément est inférieure au seuil de détection.

Indice de dilution (DI)

On introduit un indice de dilution, DI, défini ainsi :

$$DI = \frac{100}{100 - CaO - LOI}$$

Ceci permet d'étudier les teneurs corrigées en éléments et correspondant alors au matériel décarbonaté et anhydre.

Éléments traces

Les concentrations en éléments traces sont exprimées en ppm (parties par millions). La valeur 0 signifie que la teneur de l'élément est inférieure au seuil de détection.

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	DI	Sc	V	Cr	Ni	Zn
CHAL	CH4-J	SANDS	barre		0,25	10,7	1,46	0,029	0,619	0,363	2,49	2,9	0,083	1,5	1,019	3,89	24,1	23,4	12,4	25,1	11,1
CHAL	CH4-K	SANDS	chenal		0,131	10,4	1,1	0,019	0,435	0,506	2,34	3,46	0,059	1,3	1,018	2,17	13,8	17,9	8,2	16,7	10,5
CHAL	CH4-M	SANDS	chenal		0,147	9,88	0,857	0,024	0,396	1,69	2,35	3,31	0,057	2,28	1,041	2,69	14,8	16,9	14,8	21,4	10,1
CHAL	CH4-O1	SANDS	barre		0,234	9,67	1,69	0,04	0,665	4,1	2,23	2,93	0,081	4,78	1,097	3,81	24,1	20	10,1	28,5	10,6
CHAL	CH4-O2	SANDS	barre		0,224	9,18	1,7	0,043	0,637	4,69	2,2	2,8	0,073	5,26	1,110	3,3	24,3	18,6	9,4	22,5	10,0
CHAL	CH4-P	SANDS	chenal		0,13	10,3	0,85	0,022	0,416	0,98	2,46	3,61	0,058	1,54	1,026	2,18	14,3	13	7,1	15,6	10,2
CHAL	CH4-Q	SANDS	barre		0,205	9,86	1,25	0,032	0,564	3,14	2,37	3,07	0,072	3,63	1,073	3,31	21,6	16,3	13,6	24,9	10,6
CHAL	CH4-R1	SANDS	barre		0,247	9,06	1,16	0,033	0,526	3,73	2,29	2,65	0,09	4,01	1,084	3,17	24,6	19	7,7	28,2	9,5
CHAL	CH4-R2	SANDS	barre		0,234	9,96	1,36	0,031	0,625	2,95	2,35	3	0,08	3,52	1,069	3,8	26,7	18,3	11,2	33,9	10,5
BMC	BMC-C1	SANDS	banc		0,429	10,3	2,32	0,033	0,984	4,81	2,14	2,59	0,123	5,34	1,113	5,18	37,4	24,6	13,0	35,7	11,7
BMC	BMC-C3	SANDS	banc		0,198	9,33	1,02	0,022	0,525	3,37	2,27	2,79	0,077	3,53	1,074	2,5	17,6	16,5	6,7	17,8	9,6
BMC	BMC-C4	SANDS	banc		0,138	9,19	0,928	0,027	0,456	4,24	2,33	2,89	0,06	4,37	1,094	2,31	13,8	12,3	6,2	17,0	9,5
BMC	BMC-C5	SANDS	banc		0,204	9,3	1,15	0,025	0,566	3,43	2,32	2,65	0,085	3,56	1,075	3,14	18,1	22	8,8	21,1	10,0
BMC	BMC-D1A	SANDS	banc		0,332	9,42	2,35	0,056	1,13	8,65	2,05	2,39	0,098	8,59	1,208	4,82	34,5	24,6	12,7	37,8	11,7
BMC	BMC-D1B	SANDS	banc		0,331	7,94	1,7	0,062	0,816	11,1	2,07	1,98	0,115	10,26	1,272	3,55	22,5	18,9	7,5	28,9	9,2
BMC	BMC-D3	SANDS	banc		0,213	9,69	1,55	0,028	0,748	3,83	2,26	3,07	0,076	3,98	1,085	3,17	22,6	18,2	8,9	25,0	11,1
BMC	BMC-D4	SANDS	banc		0,208	9,58	1,47	0,034	0,719	4,61	2,32	2,86	0,076	4,75	1,103	3,21	20,9	18,3	7,8	23,4	10,2
BMC	BMC-D5	SANDS	barre		0,186	9,84	1,2	0,018	0,587	2,06	2,31	3,32	0,073	2,54	1,048	2,84	16,7	16,4	7,5	18,8	10,6
BMC	BMC-E1	SANDS	barre		0,115	9,9	0,834	0,031	0,359	2,48	2,44	3,5	0,059	2,68	1,054	1,95	10,8	12,9	7,1	14,1	9,5
BMC	BMC-E2	SANDS	barre		0,109	9,68	0,91	0,045	0,335	2,02	2,66	3,3	0,062	2,2	1,044	1,69	11,5	12,8	7,1	14,5	10,3
BMC	BMC-E3	SANDS	barre		0,099	9,81	0,888	0,043	0,31	1,13	2,69	3,43	0,058	1,49	1,027	1,73	10,9	10,6	7,0	12,4	10,3
BMC	BMC-F	SANDS	barre		0,15	9,94	1,08	0,019	0,481	1,68	2,41	3,48	0,066	2,1	1,039	2,37	15,5	16,1	8,4	19,7	10,3
BMC	BMC-G	SANDS	banc		0,349	8,68	1,46	0,035	0,694	5,31	2,17	2,24	0,12	5,39	1,120	4,1	20	19,7	9,4	23,5	9,0
BMC	BMC-H1	SANDS	barre		0,259	9,23	1,17	0,023	0,617	2,77	2,16	2,86	0,09	3,17	1,063	3,37	19,8	19,8	7,8	20,5	9,9
BMC	BMC-H2	SANDS	barre		0,117	9,25	0,883	0,032	0,431	4,49	2,17	3,22	0,053	4,55	1,099	2,29	12,6	12,5	6,1	17,6	9,6
BMC	BMC-H3	SANDS	barre		0,213	9,46	1,19	0,024	0,588	2,75	2,19	3,01	0,076	3,11	1,062	3,29	19,2	18,9	8,2	19,6	10,5
BMC	BMC-H6	SANDS	barre		0,115	9,68	0,865	0,02	0,424	2,17	2,19	3,53	0,053	2,46	1,049	2,18	11,9	16,6	8,6	14,6	9,7
BMC	BMC-I	SANDS	barre		0,261	10,8	1,46	0,019	0,801	2,2	2,33	3,28	0,087	2,93	1,054	4,32	25,3	21,8	9,4	16,8	10,6
BMC	BMC-J	SANDS	barre		0,162	10	1,05	0,022	0,493	2,56	2,44	3,37	0,062	2,86	1,057	2,85	14,9	17,3	6,7	24,0	12,2

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Pb
ANNOT	D1	AN-D	chenal	grossier	139	92	12,0	100	7,2	503	12,3	25,7	0,50	1,09	15,7	6,1
ANNOT	D2	AN-D	chenal	grossier	138	89	12,8	95	5,1	489	12,4	25,2	0,47	1,04	18,1	5,7
ANNOT	D3	AN-D	chenal	grossier	140	89	11,3	101	4,1	486	12,4	24,6	0,37	0,99	17,5	5,7
ANNOT	D4	AN-D	chenal	très grossier	141	89	11,8	103	4,3	489	12,1	25,2	0,37	0,89	16,1	5,3
ANNOT	D5	AN-D	chenal	très grossier	139	90	11,7	104	3,7	502	12,4	24,0	0,34	0,93	17,9	5,7
ANNOT	D6	AN-D	chenal	très grossier	138	89	11,3	103	7,8	483	12,1	25,9	0,41	1,09	16,9	5,5
ANNOT	SS1	AN-SS	barre	grossier à galets	126	119	13,5	76	4,6	438	10,8	21,8	0,48	1,13	14,9	4,9
ANNOT	SS2	AN-SS	barre	grossier à galets	130	109	12,4	76	4,8	473	11,0	22,7	0,44	1,08	16,7	4,6
ANNOT	SS3	AN-SS	barre	grossier à galets	124	150	12,5	74	4,1	458	9,7	19,9	0,43	0,95	15	4,3
ANNOT	SS4	AN-SS	barre	grossier	127	120	15,8	78	4,7	440	10,2	20,8	0,47	1,21	16	4,6
ANNOT	SS5	AN-SS	banc	très grossier	124	121	13,9	124	6,8	429	14,3	30,3	0,60	1,41	15,3	5,9
ANNOT	SS6A	AN-SS	banc	grossier	135	108	20,5	162	10,1	437	22,4	44,9	0,73	1,76	16,7	8,9
ANNOT	SS6B	AN-SS	banc	moyen	131	108	16,2	152	8,0	448	21,2	45,1	0,77	1,53	16	7,7
ANNOT	SS7	AN-SS	banc	fin	94	186	25,1	131	4,7	390	18,2	37,7	0,70	1,85	13,2	6,2
ANNOT	SS8A	AN-SS	banc	fin	103	140	20,4	146	4,6	387	16,8	33,6	0,64	1,57	14,8	6,0
ANNOT	SS8B	AN-SS	banc	fin	107	124	18,8	164	8,4	405	17,7	38,5	0,62	1,45	12,4	7,9
ANNOT	E1	AN-E	heterol	moyen	91	193	17,5	75	3,9	349	11,3	25,2	0,54	1,17	14,8	4,1
ANNOT	E2	AN-E	heterol	shale	236	119	38,1	178	26,1	428	42,9	88,7	1,21	3,49	28,3	23,2
ANNOT	E3A	AN-E	heterol	grossier	125	173	14,6	40	1,5	526	9,2	20,3	0,54	0,96	17,6	2,3
ANNOT	E3B	AN-E	heterol	shale	239	117	37,5	188	26,5	447	44,3	97,1	1,23	3,19	23,8	24,5
ANNOT	E4	AN-E	heterol	moyen	81	219	31,7	285	9,7	312	30,4	63,2	0,90	2,32	12,8	12,1
ANNOT	E5	AN-E	heterol	shale	173	120	30,4	193	18,8	449	37,1	85,6	1,18	2,79	30,1	15,9
ANNOT	E6	AN-E	heterol	moyen	94	167	29,1	232	5,3	352	27,8	54,7	0,89	2,31	15,2	10,2
ANNOT	E7A	AN-E	heterol	moyen	100	140	17,8	145	4,6	555	15,8	31,3	0,63	1,53	14,2	6,0
ANNOT	E7B	AN-E	heterol	moyen	92	161	29,9	234	4,9	406	23,6	46,6	0,74	2,29	11,6	10,2
ANNOT	E7C	AN-E	heterol	moyen	100	133	20,0	158	14,9	396	20,0	41,3	0,70	2,78	14,9	6,9
ANNOT	E7D	AN-E	heterol	moyen	99	128	22,2	222	6,8	375	25,8	53,2	0,68	1,82	13,9	9,5
ANNOT	E8	AN-E	heterol	shale	188	129	35,3	206	22,3	421	44,8	89,6	1,13	3,28	20,8	17,4
ANNOT	E9	AN-E	heterol	shale	164	147	34,0	185	19,5	397	44,9	93,0	1,23	3,19	21,4	14,9
BRAUX	BR1	BR-A	turbid	moyen	131	96	18,8	142	6,6	480	19,0	39,5	0,58	1,75	19,4	8,1
BRAUX	BR2	BR-A	turbid	moyen à fin	133	95	16,5	160	8,1	471	17,3	39,9	0,57	1,51	17,1	7,6
BRAUX	BR3A	BR-A	turbid	moyen à fin	120	176	18,5	141	6,2	426	19,3	37,2	0,63	1,69	16,4	7,1
BRAUX	BR3B	BR-A	turbid	moyen à fin	127	162	19,3	151	5,9	448	18,3	34,7	0,62	1,52	17,8	7,2
BRAUX	BR3C	BR-A	turbid	moyen à fin	124	157	19,8	158	6,7	439	21,7	40,1	0,67	1,70	15,7	8,2
BRAUX	BR4A	BR-A	turbid	moyen à fin	128	168	21,0	156	9,4	509	22,9	47,8	0,68	1,74	18,8	9,9
BRAUX	BR4B	BR-A	turbid	moyen à fin	125	165	22,5	152	12,9	514	22,6	45,4	0,70	2,24	18,9	9,6
BRAUX	BR4C	BR-A	turbid	moyen à fin	124	167	22,2	164	8,6	447	22,5	43,8	0,68	1,89	16,7	10,2
BRAUX	BR4D	BR-A	turbid	moyen à fin	123	173	24,1	168	8,3	444	21,8	41,1	0,66	2,07	16,8	9,5
BRAUX	BR4E	BR-A	turbid	moyen à fin	119	183	25,1	159	7,9	427	21,4	45,4	0,70	2,09	12,8	9,5
BRAUX	BR4F	BR-A	turbid	moyen à fin	118	200	27,2	155	8,2	442	22,6	44,3	0,70	2,04	18,2	9,0
BRAUX	BR4G	BR-A	turbid	moyen à fin	123	196	25,2	136	12,4	485	20,2	40,2	0,71	1,91	15,7	8,3
BRAUX	BR4H	BR-A	turbid	moyen à fin	128	195	27,2	138	10,7	560	22,0	43,9	0,75	2,21	18,7	9,6
BRAUX	BR5A	BR-A	turbid	fin	113	214	33,5	212	10,0	420	27,7	61,3	0,86	2,74	17,7	12,8
BRAUX	BR5B	BR-A	turbid	fin	110	233	34,3	218	9,9	450	27,7	60,0	0,90	2,78	18,4	12,6
BRAUX	BR6	BR-A	turbid	fin	128	193	35,8	245	21,4	426	35,7	76,8	1,05	3,55	21,6	15,4
BRAUX	BR7	BR-A	turbid	shale	164	228	37,5	157	19,0	382	37,0	80,4	1,13	2,73	24,5	16,8
BRAUX	BR8	BR-A	turbid	shale	140	357	33,4	130	16,2	289	32,5	70,6	1,02	2,43	18,4	11,7
BRAUX	BR9	BR-A	turbid	shale	159	271	30,8	132	17,7	345	35,0	71,2	0,96	2,46	24,6	14,7
BRAUX	BR11	SANDS	turbid	très grossier	135	92	15,8	83	15,4	520	11,8	25,4	0,54	1,92	20,2	5,9
BRAUX	BR12	SANDS	turbid	très grossier	141	92	14,8	94	5,0	508	10,7	24,4	0,48	1,41	17,6	6,5
BRAUX	BR18	BMARL	bmarl	shale	55	753	16,1	58	6,1	220	15,1	26,2	0,46	1,15	10,3	5,5
BRAUX	BR19	BMARL	bmarl	shale	97	557	24,7	83	8,8	319	21,0	43,6	0,70	2,15	13,4	7,5
BRAUX	BR20	BMARL	bmarl	shale	97	550	23,3	82	8,0	215	21,8	46,1	0,70	1,83	14,6	6,7
BRAUX	BR21A	BR-B	turbid	moyen à fin	75	247	23,4	174	11,8	452	19,8	44,2	0,83	2,09	17,0	6,5
BRAUX	BR21B	BR-B	turbid	moyen à fin	79	237	23,7	175	7,3	519	20,7	40,1	0,64	1,83	17,4	7,8
BRAUX	BR21C	BR-B	turbid	moyen à fin	72	242	24,5	214	4,4	401	21,6	45,3	0,67	2,09	13,9	7,0
BRAUX	BR21D	BR-B	turbid	moyen à fin	76	243	20,7	188	5,9	574	17,1	36,3	0,51	1,89	13,7	8,1
BRAUX	BR22A	BR-B	turbid	moyen à fin	74	240	22,3	180	3,8	410	19,4	37,8	0,51	1,77	15,4	6,5
BRAUX	BR22B	BR-B	turbid	fin	75	253	23,1	187	16,5	321	21,6	43,9	0,84	3,08	12,8	7,6
BRAUX	BR22C	BR-B	turbid	fin	74	258	22,8	233	6,3	297	20,5	44,0	0,66	1,93	13,2	8,6

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Pb
BRAUX	BR22D	BR-B	turbid	fin	77	249	27,2	221	5,7	373	24,8	51,4	0,69	2,22	15,5	9,3
BRAUX	BR23	BR-B	turbid	shale	129	374	28,5	131	11,9	367	27,6	59,1	0,92	2,21	20,5	9,1
BRAUX	BR24	BR-B	turbid	shale	127	438	26,3	111	9,2	279	28,4	55,5	0,95	2,24	15,2	9,9
BRAUX	BR25	BMARL	shale	shale	74	692	16,4	64	13,8	167	20,0	30,1	0,84	2,19	9,1	4,8
ANNOT	D0	BMARL	bmarl	shale	90	662	22,3	74	11,3	264	24,4	38,3	0,75	1,64	11,8	6,0
ANNOT	F0	AN-F	heterol	shale	233	116	41,6	202	22,5	506	47,0	81,8	1,22	3,36	26,1	22,4
ANNOT	F1A	AN-F	heterol	moyen à fin	140	109	15,7	114	8,3	602	15,8	32,2	0,55	1,39	22,6	5,7
ANNOT	F1B	AN-F	heterol	moyen à fin	126	106	15,5	101	5,6	469	13,7	27,7	0,53	1,22	21,6	5,4
ANNOT	F2	AN-F	heterol	moyen à fin	137	106	12,4	73	4,7	609	10,8	22,4	0,49	1,08	20,2	4,3
ANNOT	F3	AN-F	heterol	moyen à fin	120	103	21,4	174	5,7	651	19,0	36,3	0,62	1,74	17,7	8,2
ANNOT	F4	AN-F	heterol	moyen à fin	110	107	17,6	127	12,0	674	16,8	30,1	0,60	2,00	15,6	6,8
ANNOT	F5	AN-F	heterol	moyen à fin	120	101	15,7	118	5,6	442	13,8	27,8	0,54	1,40	16,1	5,6
ANNOT	F6	AN-F	heterol	moyen à fin	109	109	22,4	164	5,5	411	19,3	41,7	0,65	1,85	15,8	7,9
ANNOT	F7	AN-F	heterol	moyen à fin	110	118	26,1	269	4,8	606	25,1	51,8	0,75	2,40	14,7	10,4
ANNOT	F8	AN-F	heterol	moyen à fin	101	120	29,1	292	5,4	397	29,2	56,5	0,69	2,62	14,4	10,7
ANNOT	F9	AN-F	heterol	shale	235	122	35,0	183	23,6	468	44,4	84,3	1,06	3,50	23,4	19,8
ANNOT	F10	AN-F	heterol	shale	219	129	35,3	169	24,9	426	42,8	88,4	1,19	3,40	28,4	19,3
DELFI	CDDA	SHALE	heterol	shale	241	136	36,5	162	24,4	461	43,6	79,5	1,26	3,12	17,5	15,8
DELFI	CDDB	DBRFL	debris	shale	149	138	21,1	106	7,6	393	20,5	38,5	0,73	1,71	17,3	7,8
DELFI	CDDC	SHALE	heterol	shale	208	276	28,9	115	17,9	453	34,9	68,2	0,95	2,43	20,9	14,3
DELFI	CDD1	SANDS	chenal	grossier	131	96	12,3	81	2,8	479	10,9	20,8	0,45	1,04	16,1	5,5
DELFI	CDD2	SANDS	barre	grossier	114	145	16,2	142	4,7	376	17,2	30,7	0,62	1,44	16,0	7,3
DELFI	CDD3	SHALE	heterol	fin	171	132	28,4	182	16,1	445	34,4	58,3	1,12	2,61	26,9	12,2
DELFI	CDD4	SANDS	heterol	moyen à fin	135	283	23,3	123	12,7	398	24,2	43,2	0,95	1,74	17,3	8,0
DELFI	CDD5	SANDS	heterol	moyen	107	170	22,9	221	6,0	482	22,8	45,1	0,71	1,96	12,8	10,1
DELFI	CDD6	SANDS	heterol	grossier à moyen	110	131	34,8	319	9,1	422	35,2	65,9	0,87	2,71	14,7	14,5
DELFI	CDD7	SANDS	barre	très grossier	135	90	12,4	87	3,3	466	13,7	27,2	0,80	1,24	17,9	7,4
DELFI	CDD7B	SANDS	banc	fin	87	259	38,3	253	12,6	321	30,7	52,4	1,00	2,77	13,6	12,5
DELFI	CDD8	CDD-A	heterol	shale	221	214	33,8	119	16,7	475	40,0	74,7	1,13	2,78	17,8	14,5
DELFI	CDD9	CDD-A	heterol	silt	191	235	25,4	131	19,2	462	35,1	61,8	1,13	2,55	18,1	12,4
DELFI	CDD10	CDD-A	heterol	silt	152	241	28,8	202	13,4	501	35,4	66,1	1,02	2,63	18,3	14,0
DELFI	CDDTER	CDD-A	heterol		120	230	28,8	201	7,7	417	27,1	53,2	0,95	2,26	26,4	10,4
DELFI	CDD11	CDD-A	heterol	moyen à fin	93	357	21,2	181	7,1	403	21,0	41,7	0,83	1,87	20,1	6,9
DELFI	CDD12	CDD-A	heterol	shale	203	156	25,7	146	16,5	469	37,1	68,9	1,19	3,00	22,5	12,1
DELFI	CDD13	CDD-A	heterol	fin	91	344	32,4	248	7,2	376	30,0	56,7	0,86	2,52	13,3	10,2
DELFI	CDD14	DBRFL	debris	shale	147	144	16,8	97	4,2	441	18,1	31,5	0,60	1,56	18,5	6,9
DELFI	CDD15	DBRFL	galet		197	177	29,2	137	14,7	365	38,5	80,5	1,18	3,14	14,9	13,3
DELFI	CDD16	SANDS	barre	très grossier	128	114	14,0	86	1,7	445	14,2	26,7	0,53	1,13	17,9	4,9
DELFI	CDD17	SANDS	barre	grossier	129	125	7,9	87	1,8	437	11,7	21,8	0,47	0,88	15,8	4,4
DELFI	CDD18	SANDS	chenal	très grossier	129	116	12,7	100	6,0	448	14,0	24,6	0,48	1,33	19,1	4,9
DELFI	CDD19	SHALE	heterol	shale	253	113	36,3	149	21,3	445	44,5	83,0	1,29	3,89	23,3	17,1
DELFI	CDD20	SHALE	heterol	shale	246	96	38,0	156	22,2	440	46,3	94,9	1,35	4,27	22,7	17,7
DELFI	CDD31	BMARL	bmarl	shale	37	1055	13,0	57	6,8	120	12,8	23,0	0,48	1,17	4,4	4,3
DELFI	CDD32	BMARL	bmarl	shale	36	1059	11,8	55	4,8	110	12,9	20,2	0,42	1,08	3,9	2,9
DELFI	CDD33	BMARL	bmarl	shale	31	1204	10,2	52	4,4	81	10,4	16,6	0,31	0,84	5,8	2,8
MOUT	CM12A1	CM-A5	heterol	grossier	95	227	18,6	165	4,9	329	19,7	37,8	0,60	1,50	16,5	7,1
MOUT	CM12A2	CM-A5	heterol	grossier	99	211	16,1	159	2,9	322	17,2	34,0	0,86	1,48	17,4	6,2
MOUT	CM12A3A	CM-A5	heterol	grossier à moyen	89	259	17,7	165	2,3	294	19,6	38,7	0,68	1,42	16,5	7,2
MOUT	CM12A3B	CM-A5	heterol	grossier à moyen	73	276	31,4	401	7,1	245	35,4	64,6	0,80	2,58	14,5	12,6
MOUT	CM12A3C	CM-A5	heterol	grossier à moyen	78	267	24,4	271	5,1	257	27,0	56,2	0,75	2,02	14,1	9,8
MOUT	CM12A4	CM-A5	heterol	moyen	120	134	15,1	139	6,9	351	17,2	33,1	0,55	1,31	17,5	6,6
MOUT	CM12A5A	CM-A5	heterol	moyen	77	246	22,9	240	8,2	247	30,7	47,3	0,83	1,76	13,0	8,7
MOUT	CM12A5B	CM-A5	heterol	moyen	75	250	30,7	371	7,9	239	35,1	61,9	0,88	2,37	13,8	13,1
MOUT	CM12A6	CM-A5	heterol	moyen	87	223	19,1	165	5,9	269	22,3	35,0	0,64	1,56	14,0	7,6
MOUT	CM12A7	CM-A5	heterol	moyen	89	247	22,2	220	4,5	295	26,2	41,3	0,65	1,57	13,9	9,8
MOUT	CM12A8	CM-A5	heterol	moyen	98	222	27,0	326	8,3	321	37,0	58,9	0,83	2,00	17,1	11,7
MOUT	CM13A	CM-A5	heterol	shale	243	109	38,7	157	24,3	567	44,4	104,2	1,51	3,68	27,6	18,4
MOUT	CM15	DBRFL	debris	shale	146	121	18,4	103	6,5	438	18,0	40,0	0,73	1,45	19,1	6,8
MOUT	CM16	CM-A7	heterol	shale	206	149	38,3	183	16,6	470	43,1	84,3	1,17	3,13	23,7	15,2
MOUT	CM17	CM-A7	heterol	shale	86	242	20,7	218	5,0	347	22,4	45,7	0,70	1,83	17,8	8,8

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Pb
MOUT	CM18A	CM-A7	heterol	très grossier	104	256	13,5	75	2,1	377	10,3	21,0	0,53	0,93	20,0	3,8
MOUT	CM18B	CM-A7	heterol	grossier	94	272	19,3	95	6,4	424	16,2	28,3	0,75	1,48	15,3	4,5
MOUT	CM18C	CM-A7	heterol	shale	260	77	39,2	189	27,6	524	47,6	97,7	1,40	3,96	22,0	17,9
MOUT	CM19	CM-A7	heterol	shale	183	171	40,0	280	17,2	443	46,2	85,3	1,23	3,17	19,8	17,7
MOUT	CM20A	SANDS	chenal	grossier à galets	104	221	9,7	61	2,1	666	8,2	16,5	0,43	0,79	18,4	4,4
MOUT	CM20B	SANDS	chenal	grossier à galets	110	155	13,6	71	2,2	479	11,0	21,9	0,54	0,99	18,5	4,0
MOUT	CM20C	SANDS	chenal	très grossier	106	163	12,6	70	3,1	385	11,2	20,1	0,67	1,25	13,8	4,6
MOUT	CM21A	SANDS	chenal	grossier à galets	128	112	13,4	123	3,2	430	15,3	27,8	0,55	1,38	18,2	6,5
MOUT	CM21B	SANDS	chenal	grossier à galets	112	146	13,5	81	1,0	399	11,1	21,2	0,45	0,97	16,1	6,2
MOUT	CM1	CM-B1	chenal	grossier	159	85	17,7	113	2,7	496	15,5	28,4	0,53	1,43	20,8	6,3
MOUT	CM2	CM-B1	barre	grossier	121	101	15,1	79	0,8	424	12,5	20,5	0,54	1,01	17,5	3,9
MOUT	CM3	CM-B1	barre	grossier à galets	131	111	13,8	81	3,3	481	12,9	22,1	0,52	1,06	15,9	3,8
MOUT	CM4	CM-B1	barre	grossier	134	107	11,1	74	1,1	487	10,6	20,2	0,43	0,95	16,4	4,8
MOUT	CM5	CM-B1	barre	moyen	118	160	10,8	66	1,3	400	9,2	21,1	0,41	0,79	18,0	3,6
MOUT	CM6A	CM-B2	heterol	moyen	107	160	11,6	69	0,0	363	8,2	20,3	0,44	0,77	15,3	3,8
MOUT	CM6B	CM-B2	heterol	moyen	91	271	10,0	68	0,6	336	8,6	17,6	0,40	0,84	11,5	3,2
MOUT	CM7	CM-B2	heterol	moyen	96	209	16,3	110	4,8	357	14,1	25,8	0,71	1,63	16,2	4,5
MOUT	CM8	CM-B2	heterol	shale	187	199	31,4	146	14,3	421	32,8	73,7	1,27	3,21	22,1	10,9
MOUT	CM9	CM-B2	heterol	moyen	71	290	27,1	294	3,6	263	25,2	50,8	0,76	2,34	13,2	10,3
MOUT	CM10A	CM-B3	turbid	moyen à fin	114	310	25,9	184	8,4	608	27,8	54,6	0,97	2,30	13,3	8,4
MOUT	CM10B	CM-B3	turbid	fin	105	341	27,0	172	9,9	409	24,3	53,9	0,91	2,26	14,3	8,4
MOUT	CM10C	CM-B3	turbid	fin	85	387	28,0	203	12,5	365	28,4	57,8	1,09	2,37	11,4	8,0
MOUT	CM10D	CM-B3	turbid	fin	163	318	29,2	117	13,4	550	28,5	57,8	1,17	2,35	20,6	10,4
MOUT	CM10E	CM-B3	turbid	fin	180	310	30,9	113	15,6	461	31,8	63,3	1,07	2,32	19,5	10,7
MOUT	CM11A	CM-B4	barre	moyen	94	295	13,1	109	0,8	418	11,7	23,2	0,41	0,98	15,0	3,9
MOUT	CM11B	CM-B4	heterol	moyen	86	369	12,9	109	5,3	295	14,4	26,6	0,53	1,34	12,3	5,7
MOUT	CM11C	CM-B4	heterol	moyen	82	262	16,7	147	5,7	283	15,9	30,3	0,73	1,73	14,4	6,9
MOUT	CM11D	CM-B4	heterol	moyen à fin	80	311	28,7	334	4,2	343	29,9	53,4	0,79	2,66	16,9	12,3
MOUT	CM11E	CM-B4	heterol	shale	87	306	19,8	217	4,2	301	22,5	45,4	0,76	1,79	17,0	9,2
MOUT	CM11F	CM-B4	heterol	shale	237	95	36,6	173	22,4	521	51,6	95,8	1,40	3,19	25,3	18,9
MOUT	CM12B1A	CM-B5	heterol	grossier	100	194	15,9	110	7,7	315	14,6	29,1	0,72	1,39	18,9	5,6
MOUT	CM12B1B	CM-B5	heterol	grossier	103	194	14,9	84	2,7	323	13,8	25,9	0,49	1,15	16,6	6,8
MOUT	CM12B2	CM-B5	heterol	grossier	108	167	11,6	85	0,7	338	10,8	23,5	0,47	0,98	18,4	4,4
MOUT	CM12B3A	CM-B5	heterol	grossier à moyen	112	127	11,9	80	2,8	333	11,1	23,2	0,48	0,83	19,0	4,6
MOUT	CM12B3B	CM-B5	heterol	grossier à moyen	102	177	13,6	68	1,2	325	11,3	19,2	0,50	0,91	17,1	3,7
MOUT	CM12B4A	CM-B5	heterol	grossier à moyen	88	249	21,6	195	1,6	303	23,9	43,2	0,68	1,45	17,7	9,7
MOUT	CM12B4B	CM-B5	heterol	grossier à moyen	85	228	16,7	170	6,9	288	18,4	39,7	0,58	1,66	12,1	7,4
MOUT	CM12B5A	CM-B5	heterol	moyen	66	290	23,1	224	4,5	222	23,8	51,1	0,76	2,15	12,1	10,3
MOUT	CM12B5B	CM-B5	heterol	moyen	66	304	28,9	363	6,9	227	33,0	67,6	0,76	1,98	15,8	12,2
MOUT	CM14A	CM-B6	chenal	très grossier	114	164	9,0	100	3,6	428	12,8	23,0	0,44	1,05	18,3	4,9
MOUT	CM14B	CM-B6	barre	très grossier	112	167	9,6	82	1,9	421	11,7	23,3	0,36	0,68	16,9	4,7
MOUT	CM14C	CM-B6	barre	grossier	115	178	11,7	79	2,8	409	11,2	22,6	0,53	1,02	17,2	4,8
MOUT	CM14D	CM-B6	heterol	grossier	89	315	18,9	117	5,6	395	17,0	35,2	0,69	1,49	15,0	6,9
MOUT	CM21C	SANDS	barre	grossier à galets	119	135	11,7	74	1,9	585	9,2	18,8	0,46	0,96	16,0	4,2
MOUT	CM21D	SANDS	barre	grossier à galets	125	139	14,4	64	0,6	470	12,0	14,9	0,36	1,08	16,9	4,9
MOUT	CM15V	DBRFL	debris		148	146	18,1	110	5,6	443	18,3	35,0	0,83	1,50	19,3	7,0
MOUT	CM12C1	CM-C5	heterol	grossier à moyen	84	250	32,7	325	11,6	266	33,8	57,6	1,05	3,19	15,4	12,3
MOUT	CM12C2	CM-C5	heterol	grossier à moyen	110	123	16,6	123	2,6	355	14,3	28,5	0,63	1,35	18,2	4,9
MOUT	CM12C3	CM-C5	heterol	moyen	120	157	21,0	156	3,1	399	15,9	31,5	0,63	1,52	17,9	6,7
MOUT	CM12C4	CM-C5	heterol	moyen à fin	124	79	13,4	109	2,8	363	13,4	24,5	0,47	1,17	17,2	5,6
MOUT	CM12C5	CM-C5	heterol	moyen à fin	123	82	20,8	171	4,1	377	21,0	39,5	0,64	1,50	20,4	10,5
MOUT	CM14E	SANDS	banc	très grossier	124	110	15,2	132	4,4	414	16,0	33,2	0,55	1,48	16,7	5,7
BMC	BMCA1	SHALE	heterol		192	199	33,0	177	19,3	439	39,6	77,5	1,28	3,26	20,9	14,3
BMC	BMCA2	BMC-A	chenal		130	94	13,2	101	2,3	443	15,3	26,8	0,54	1,16	19,0	5,7
BMC	BMCA3	BMC-A	chenal		118	125	13,6	86	0,9	432	13,2	23,3	0,55	1,26	16,5	4,7
BMC	BMCA4	BMC-A	chenal		119	132	12,7	87	2,3	417	13,1	25,5	0,62	1,10	16,4	4,9
BMC	BMCA5	BMC-A	chenal		124	139	13,8	104	1,2	429	12,5	26,0	0,55	1,22	15,1	4,8
BMC	BMCA6	BMC-A	chenal		118	149	14,3	97	3,5	410	13,3	25,8	0,50	1,11	15,8	6,2
BMC	BMCA7	BMC-A	chenal		122	132	13,4	94	5,0	421	11,8	23,1	0,48	1,12	16,7	4,2
BMC	BMCA8	BMC-A	chenal		125	136	14,3	110	3,4	421	13,9	26,1	0,58	1,07	14,1	5,6

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Pb
BMC	BMCA9	BMC-A	chenal		120	148	13,3	88	2,9	417	12,1	21,8	0,56	0,95	16,9	4,4
BMC	BMCA10	BMC-A	chenal		92	258	11,3	72	2,4	321	10,3	20,0	0,52	0,82	12,6	4,4
BMC	BMCA11	BMC-A	chenal		122	139	12,3	80	4,2	427	12,4	21,7	0,50	0,97	18,5	4,5
BMC	BMCA12	BMC-A	chenal		120	144	11,7	98	2,5	410	11,5	22,6	0,43	0,85	16,0	4,6
BMC	BMCB2	BMC-B	chenal		127	110	15,4	129	4,0	458	15,6	31,7	0,48	1,00	15,4	5,9
BMC	BMCB3	BMC-B	chenal		133	103	13,3	108	2,7	453	13,2	26,2	0,55	1,04	19,1	5,1
BMC	BMCB4	BMC-B	chenal		128	117	16,0	105	2,4	467	14,0	26,6	0,57	1,20	18,4	5,0
BMC	BMCB5	BMC-B	chenal		134	120	16,6	109	2,6	464	14,4	27,8	0,55	1,13	18,4	5,9
BMC	BMCB6	BMC-B	chenal		133	109	14,5	119	1,4	484	14,5	26,3	0,49	0,99	20,1	5,2
BMC	BMCB7	BMC-B	chenal		138	115	15,2	117	5,4	513	16,2	30,5	0,51	1,34	21,3	6,2
BMC	BMCB8	BMC-B	chenal		124	142	14,7	105	4,0	465	13,1	27,6	0,53	1,17	16,5	6,0
BMC	BMCB9	BMC-B	chenal		130	117	14,0	109	2,5	457	14,9	27,4	0,50	1,10	14,5	5,5
BMC	BMCB10	BMC-B	chenal		140	103	15,3	115	3,3	485	12,9	23,4	0,46	1,28	19,3	5,0
BMC	BMCB11	BMC-B	chenal		128	121	13,9	110	1,9	441	13,8	28,4	0,45	1,14	15,4	6,5
BMC	BMCB12	BMC-B	chenal		129	117	14,3	99	4,7	455	15,9	24,4	0,49	1,12	16,4	5,9
CDBL	BL1A	BL-A	turbid		62	497	26,0	233	7,0	275	32,0	59,4	1,07	2,32	13,3	9,5
CDBL	BL1B	BL-A	turbid		58	529	29,4	274	7,6	253	36,4	65,0	1,09	2,43	13,7	10,9
CDBL	BL1C	BL-A	turbid		92	438	29,7	207	10,7	348	35,7	60,7	1,01	2,36	16,5	10,5
CDBL	BL1D	BL-A	turbid		102	408	30,7	212	8,9	380	36,5	67,0	1,02	2,41	16,6	11,8
CDBL	BL1E	BL-A	turbid		105	413	32,8	215	10,3	370	37,3	67,9	1,08	2,48	18,7	11,9
CDBL	BL2A	BL-A	turbid		126	403	28,5	155	10,7	379	37,0	72,4	1,16	2,38	16,7	11,9
CDBL	BL2B	BL-A	turbid		133	411	27,3	128	11,6	411	36,1	61,8	1,17	2,18	16,2	10,9
CDBL	BL3	BL-A	turbid		179	302	29,1	113	12,7	445	42,2	76,1	1,05	2,54	12,1	13,7
CDBL	BL4	DBRFL	debris		130	262	22,7	120	7,3	469	24,4	49,0	0,80	1,78	21,2	8,8
CDBL	BL6A1	BL-B	banc		117	93	15,0	115	3,3	436	16,2	30,3	0,56	1,19	21,5	6,4
CDBL	BL6A2	BL-B	banc		129	87	12,9	87	3,9	457	11,6	26,5	0,50	1,03	20,2	7,1
CDBL	BL6B	BL-B	banc		125	87	13,4	91	3,3	444	13,0	24,6	0,45	1,34	16,5	6,4
CDBL	BL6C1	BL-B	banc		113	83	11,9	91	2,2	387	10,3	20,7	0,41	1,13	17,2	5,2
CDBL	BL6C2	BL-B	banc		115	81	12,3	87	2,0	410	12,9	26,4	0,46	1,07	14,4	5,8
CDBL	BL6D	BL-B	banc		119	80	12,3	96	2,7	419	13,3	28,5	0,39	0,95	14,1	6,2
CDBL	BL6E1	BL-B	banc		99	83	17,9	192	3,5	355	20,3	42,1	0,65	1,66	17,7	9,0
CDBL	BL6E2	BL-B	banc		104	85	17,1	156	3,6	384	17,6	34,3	0,50	1,48	16,5	8,5
CHAL	CH4-A	BMARL	bmarl		51	657	15,4	56	5,4	163	22,9	33	0,98	3,03	8,5	4,9
CHAL	CH4-B	BMARL	bmarl		78	647	15,1	63	7,1	231	20,6	44	0,78	1,53	14,5	8,0
CHAL	CH4-C	BMARL	bmarl		125	304	22	119	13,0	481	30,6	77,2	1,01	2,32	24,8	17,0
CHAL	CH4-D	CH4-E	turbid		78	263	29,1	155	10,0	290	28,8	73,2	1,09	2,52	20,6	12,4
CHAL	CH4-F	CH4-E	turbid		154	318	23,6	108	13,9	418	31	75,8	1,10	2,41	13,5	17,0
CHAL	CH4-H2	SANDS	barre		87	89	14,4	151	9,4	321	19,9	52	0,72	1,35	26,7	11,0
CHAL	CH4-I0	CH4-E	turbid		150	205	23,8	113	12,2	439	27,7	66,8	0,97	2,21	20,1	16,8
CHAL	CH4-L	SHALE	heterol		162	192	26	123	13,9	441	30,6	77,9	1,19	2,59	25,9	16,2
CHAL	CH4-N	SHALE	heterol		180	249	27,7	105	14,6	359	33,7	79,8	1,12	2,41	18,9	17,7
BMC	BMC-C2	SHALE	heterol		277	69	34,1	158	20,1	554	48,2	118	1,59	3,31	24,1	25,2
BMC	BMC-D2	SHALE	heterol		243	111	31,4	182	18,6	522	54,9	89,4	1,85	5,74	22,2	23,2
CHAL	CH4-E1	CH4-E	turbid		77	209	23,1	175	8,8	318	25,3	52,8	1,00	2,13	25,5	11,1
CHAL	CH4-E2	CH4-E	turbid		67	255	23	268	8,1	280	30,8	59,6	0,91	2,12	15,6	13,9
CHAL	CH4-E3	CH4-E	turbid		68	234	20,6	187	9,3	289	26,8	45,4	0,85	1,74	13,2	11,4
CHAL	CH4-E4	CH4-E	turbid		68	211	24,1	268	9,4	275	31,2	62,5	0,99	2,25	14,2	15,1
CHAL	CH4-E5	CH4-E	turbid		80	194	23,4	202	10,3	305	30,8	55,7	0,97	2,14	24,0	13,5
CHAL	CH4-G1	SANDS	barre		84	198	12,5	101	5,2	329	14,5	27,2	0,57	1,12	17,0	6,7
CHAL	CH4-G2	SANDS	barre		81	198	11,9	112	5,0	281	13,4	26,9	0,60	1,13	15,9	7,4
CHAL	CH4-H1	SANDS	barre		77	155	15,5	132	4,5	300	15,5	28,6	0,70	1,41	14,7	7,9
CHAL	CH4-H3	SANDS	barre		77	115	13,7	126	6,7	296	15,4	30,4	0,69	1,26	14,7	7,8
CHAL	CH4-I1	CH4-I	barre		90	197	18,1	150	7,3	344	24,9	38,9	0,91	3,05	16,4	10,3
CHAL	CH4-I2	CH4-I	barre		91	182	17	160	6,5	344	20,7	39	0,73	1,77	16,1	10,4
CHAL	CH4-I3	CH4-I	barre		88	173	14,5	136	6,7	327	16,4	32,6	0,60	1,52	15,4	9,3
CHAL	CH4-I4	CH4-I	barre		77	216	16,5	166	5,7	303	17,8	34	0,64	1,68	12,9	9,1
CHAL	CH4-I5	CH4-I	banc		97	104	13,4	153	8,2	375	18	35,9	0,58	1,47	21,1	10,8
CHAL	CH4-I6	CH4-I	banc		93	134	13	119	7,3	396	14,9	32,2	0,62	1,47	19,3	8,3
CHAL	CH4-I7	CH4-I	banc		84	154	22,5	322	6,4	315	29,7	57	0,84	2,23	14,5	16,7
CHAL	CH4-I8	CH4-I	banc		86	163	17,9	131	6,2	321	15,9	32,4	0,69	1,75	14,6	6,3

Site	Num	Section	Faciès	Granulo	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Eu	Yb	Pb
CHAL	CH4-J	SANDS	barre		113	78	9,8	130	7,1	422	14,6	29	0,47	1,19	15,5	8,7
CHAL	CH4-K	SANDS	chenal		134	86	8,9	71	3,8	496	10,3	19,6	0,49	0,99	19,5	6,4
CHAL	CH4-M	SANDS	chenal		123	110	12,4	71	4,4	471	15,7	20,9	0,71	2,11	18,2	5,0
CHAL	CH4-O1	SANDS	barre		105	157	16,8	124	6,0	425	16,6	32,8	0,69	1,40	14,9	7,5
CHAL	CH4-O2	SANDS	barre		101	168	15,3	110	5,6	414	14,3	27,8	0,63	1,34	14,8	6,4
CHAL	CH4-P	SANDS	chenal		134	95	10,9	75	4,3	511	10,8	20,4	0,53	1,03	17,4	5,5
CHAL	CH4-Q	SANDS	barre		114	139	17,1	108	5,5	448	15,1	26,1	0,64	1,16	16,0	7,3
CHAL	CH4-R1	SANDS	barre		97	149	19,3	175	5,7	404	22	40,2	0,75	1,54	13,5	10,0
CHAL	CH4-R2	SANDS	barre		106	134	16,7	134	6,8	434	17	35,3	0,67	1,27	12,8	7,0
BMC	BMC-C1	SANDS	banc		100	170	24,7	255	8,8	375	30	60,8	0,97	2,07	18,5	14,5
BMC	BMC-C3	SANDS	banc		101	150	13,1	128	5,0	351	15	30,9	0,55	1,20	14,0	7,4
BMC	BMC-C4	SANDS	banc		101	178	10,7	70	4,2	360	10,2	21,7	0,52	0,96	13,9	5,2
BMC	BMC-C5	SANDS	banc		98	146	12,3	102	5,0	338	16,4	26,7	0,74	2,26	16,4	6,5
BMC	BMC-D1A	SANDS	banc		91	271	16	134	8,8	395	18,6	38,5	0,73	1,39	12,3	7,9
BMC	BMC-D1B	SANDS	banc		73	337	22,3	263	6,7	311	26	51,8	0,86	2,03	14,9	13,0
BMC	BMC-D3	SANDS	banc		113	147	13,3	95	5,4	429	12,6	26,5	0,63	1,16	19,7	6,5
BMC	BMC-D4	SANDS	banc		102	165	12	79	5,5	383	12,2	23,1	0,59	0,99	17,1	5,1
BMC	BMC-D5	SANDS	barre		122	116	11,6	100	5,7	447	12,5	24,7	0,53	1,03	15,6	6,2
BMC	BMC-E1	SANDS	barre		125	130	10,4	69	3,7	490	10,4	19,5	0,45	0,92	18,5	5,9
BMC	BMC-E2	SANDS	barre		117	119	10,2	64	4,3	471	10,3	18,2	0,51	0,94	18,0	5,8
BMC	BMC-E3	SANDS	barre		124	102	10	61	3,6	491	9,78	18,2	0,48	0,98	16,6	5,5
BMC	BMC-F	SANDS	barre		123	110	11,1	74	4,9	469	11	22,6	0,54	0,99	19,8	5,5
BMC	BMC-G	SANDS	banc		85	189	23	282	7,5	334	38,7	59,5	1,04	3,49	16,9	13,6
BMC	BMC-H1	SANDS	barre		105	123	19,2	224	5,9	378	26,4	51,9	0,69	1,94	15,8	12,0
BMC	BMC-H2	SANDS	barre		114	167	12,6	74	3,9	431	12	20,8	0,56	1,36	17,5	5,8
BMC	BMC-H3	SANDS	barre		107	127	15,4	133	6,4	401	17,7	31,8	0,56	1,42	13,8	8,7
BMC	BMC-H6	SANDS	barre		127	117	11	67	3,8	475	12	21,8	0,47	1,13	16,6	6,4
BMC	BMC-I	SANDS	barre		119	126	14,9	99	5,2	450	20,1	32,6	0,54	1,58	18,8	8,8
BMC	BMC-J	SANDS	barre		124	121	11,6	135	7,0	440	14,1	25,3	0,52	1,26	16,4	7,3

ABSTRACT

Sandstones are generally high-quality reservoirs for hydrocarbon migration, storage and recovery thanks to their petrophysical properties. Therefore, sandstone characterization is an important field of research in petroleum geology. So, great series of sedimentary environments have been studied by sedimentologists to describe the 3D architecture of sandstone bodies and of permeability barriers and to characterize internal facies distribution.

Petrographic, mineralogic and geochemical properties, that allow to link primary (sedimentation) or secondary (diagenesis) phenomena to porosity and permeability variations, are not taken into account in sedimentological descriptions. Nevertheless, a modelling approach of mineral diagenesis based on physical and chemical processes has been developed for many years. Powerful softwares and computers allow to perform simulations and to propose mass balance calculations that have to be validated by field data.

Then, geochemical and mineralogical characterization of sandstone reservoirs could be very useful for sedimentologic and diagenetic studies. Testing the potential of geochemistry is the aim of this work.

Two geological formations have been studied : Ravenscar Group fluviodeltaic sandstones (Middle Jurassic, Yorkshire coast, United Kingdom) and turbiditic Annot Sandstones (Eocene-Oligocene, South-East Basin, France). Sampling strategy has been defined to estimate vertical and lateral variability at different scales between sedimentary facies as well as within a single bed.

Geochemical study shows that facies are characterized by their chemical composition and by their elementary variability. It also allows to better understand distribution of minerals and elements in the rock.

Thus, entrainment sorting between small heavy minerals and the other particles generates great variations for elements hosted in the different classes of detrital particles (Zr, Cr, Th, etc. for heavy minerals ; Al, Na, K, etc. for clastic particles). Chemical characteristics, valid vertically over several meters, can be defined for each class. Some of them, relating to non-mobile elements, allow to identify variations in sediment source. Segregation has also been observed in the clastic fraction between coarse and non-coarse particles during sedimentation.

Two major diagenetic transformations, i.e. kaolinitization and feldspar albitization, have also generated a particular distribution of the chemical composition of aluminous fraction in Ravenscar Group sandstones.

This result has been used to validate the numerical modelling of the diagenesis of these sandstones with the DIAPHORE code developed by Institut Français du Pétrole. Neof ormation of kaolinite is thus realized in the temperature interval 25-80°C, whatever the composition of surface water. Clay precipitation, associated with successive dissolution of feldspars, is induced by circulation of water in disequilibrium with sandstone. Albitization of plagioclase feldspar occurs at low temperature and is poorly dependent on the water composition. Finally, albitization of K-feldspar is effective for temperatures greater than 50°C only if marine or brine waters flow in a reservoir that is subjected to a temperature gradient. Simulations confirm the great influence of permeability and fluid flow for aluminosilicate diagenesis.

Variations of the chemical composition of aluminous fraction in Ravenscar Group sandstones have been reproduced by the simulations. Conditions that allow chemical reactions are consistent with the geological setting of the sandstones. Thus, the major and independent diagenetic transformations require several episodes of water flow.

The results of this work suggest that the geochemical approach could be integrated more systematically within sandstone reservoir studies.

Keywords : geochemistry, sedimentary sorting, diagenesis, reaction/transport/texture modelling, Ravenscar Group, Annot Sandstones.

RESUME

Les grès présentent un intérêt particulier en géologie pétrolière car ils possèdent généralement des gammes de porosité et de perméabilité favorables à la migration, au piégeage et à la récupération des hydrocarbures. Leur caractérisation fait donc l'objet d'études poussées. Ainsi, de nombreux sédimentologues ont analysé en détail une grande variété de systèmes sédimentaires afin de décrire la géométrie des corps gréseux et des barrières de perméabilité, et de caractériser l'organisation interne des faciès sédimentaires. Ces travaux ont conduit à la corrélation des données de puits et à l'élaboration de modèles statistiques prédictifs.

Ces descriptions sédimentologiques ne prennent pas en compte les caractères pétrographiques, minéralogiques ou géochimiques qui permettraient pourtant d'attribuer des causes directes, primaires ou secondaires, aux variations de porosité et de perméabilité rencontrées dans les roches. De plus, depuis quelques années, la diagenèse minérale, souvent à l'origine de ces variations, fait l'objet d'une modélisation déterministe qui s'appuie sur les processus physiques et chimiques mis en œuvre. Des logiciels de plus en plus performants permettent ainsi de réaliser des simulations destinées à proposer des bilans géochimiques variés qu'il est nécessaire de valider par des observations de terrain.

Cette thèse a pour objectif, d'une part, de compléter les études sédimentologiques par l'acquisition et l'analyse de données géochimiques et, d'autre part, de mieux comprendre la diagenèse des grès réservoirs en associant la géochimie à la modélisation numérique.

Deux formations géologiques, analogues de réservoirs exploités, ont servi de support à cette étude : les grès fluviodeltaïques du Ravenscar Group (Jurassique Moyen, côtes du Yorkshire, Royaume-Uni) et les Grès turbiditiques d'Annot (Eocène-Oligocène, Bassin du Sud-Est, France). L'échantillonnage a été réalisé afin d'apprécier la variabilité verticale et latérale de composition à diverses échelles (centimétrique à hectométrique) aussi bien entre faciès sédimentaires qu'au sein d'un même niveau lithostratigraphique.

L'étude géochimique montre que les faciès sont caractérisés par leur gamme de composition chimique ainsi que par leur style de variabilité élémentaire. Elle permet également de mieux comprendre la répartition des minéraux et des éléments au sein de la roche.

Ainsi, dans certains faciès, le tri sédimentaire entre les petits minéraux lourds et le reste de la roche (*entrainment sorting*) engendre des variations de teneur importantes pour les éléments portés par ces différentes classes de particules détritiques (Zr, Cr, Th, etc. pour les minéraux lourds ; Al, Na, K, etc. pour la fraction clastique). Des caractéristiques chimiques propres à chacune de ces populations de minéraux, valables à une échelle verticale de plusieurs mètres, peuvent alors être définies. Certaines d'entre elles, relatives aux éléments immobiles, permettent d'identifier des variations dans l'alimentation déritique. Une ségrégation s'opère également au sein de la fraction clastique entre les particules les plus grosses, dont la nature dépend de la maturité du grès, et les autres grains lors du dépôt.

Deux transformations diagénétiques majeures, à savoir la kaolinisation et l'albitisation des feldspaths, sont également à l'origine de la distribution particulière des compositions chimiques de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group.

Ce dernier point a été utilisé pour tester et valider la modélisation numérique de la diagenèse des grès du Ravenscar Group à l'aide du code numérique DIAPHORE de l'Institut Français du Pétrole. La néoformation de kaolinite apparaît alors possible dans la gamme de température 25-80°C, quel que soit le type d'eau superficielle considéré. La précipitation des argiles est induite par la présence et la circulation d'une eau en déséquilibre avec le réservoir gréseux, entraînant la dissolution successive des feldspaths. L'albitisation des feldspaths plagioclases s'effectue à faible température et dépend assez peu du type d'eau injectée. Enfin, l'albitisation des feldspaths potassiques est plus délicate à réaliser et n'est efficace que pour des eaux marines ou saumâtres à des températures supérieures à 50°C, et circulant dans un réservoir soumis à un gradient de température. Les simulations confirment donc l'importance de la perméabilité et de la circulation des fluides dans la diagenèse des aluminosilicates.

Les variations de composition chimique de la fraction alumineuse des grès du Ravenscar Group sont reproduites dans les simulations. Les conditions nécessaires aux transformations sont particulières mais compatibles avec le contexte géologique des grès étudiés. Les principales transformations diagénétiques, indépendantes, nécessitent alors plusieurs épisodes de circulation d'eau pour rendre compte de la diversité des compositions chimiques et minérales observées.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse laissent à penser que l'on pourrait intégrer plus systématiquement l'approche géochimique dans les études de réservoir.

Mots-clés : géochimie, tri sédimentaire, diagenèse, modèle réaction/transport/texture, Ravenscar Group, Grès d'Annot.