Contribution à la connaissance des migrations de CO2 naturel dans le Bassin du Sud-Est de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO2 dans les réservoirs sédimentaires

Yolaine Rubert

▶ **To cite this version:**

Yolaine Rubert. Contribution à la connaissance des migrations de CO2 naturel dans le Bassin du Sud-Est de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO2 dans les réservoirs sédimentaires. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT : 2009ORLE2024 . tel-00452660

HAL Id: tel-00452660

https://theses.hal.science/tel-00452660

Submitted on 2 Feb 2010

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE ISTO

THÈSE présentée par :

Yolaine RUBERT

soutenue le : **27 mars 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Géologie et géochimie sédimentaire

Contribution à la connaissance des migrations de CO_2 naturel dans le Bassin du S-E de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO_2 dans les réservoirs sédimentaires

THÈSE dirigée par :

Mme Claire RAMBOZ	Chargé de Recherche, ISTO
Mr Yves-Michel LE NINDRE	Ingénieur, HDR, BRGM (co-directeur)

RAPPORTEURS :

Mr Michel LOPEZ	Professeur, Université de Montpellier
Mr Maurice PAGEL	Professeur, Université d'Orsay

JURY:

Mr Ary BRUAND	Professeur, Université d'Orléans, président du jury
Mr Yves-Michel LE NINDRE	Ingénieur, HDR, BRGM
Mr Marc LESCANNE	Ingénieur, TOTAL
Mr Michel LOPEZ	Professeur, Université de Montpellier, rapporteur
Mr Maurice PAGEL	Professeur, Université d'Orsay, rapporteur
Mr Thomas SHEPHERD	Docteur

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE ISTO

THÈSE présentée par :

Yolaine RUBERT

soutenue le : **27 mars 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Géologie et géochimie sédimentaire

Contribution à la connaissance des migrations de CO_2 naturel dans le Bassin du S-E de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO_2 dans les réservoirs sédimentaires

THÈSE dirigée par :

Mme Claire RAMBOZ	Chargé de Recherche, ISTO
Mr Yves-Michel LE NINDRE	Ingénieur, HDR, BRGM (co-directeur)

RAPPORTEURS :

Mr Michel LOPEZ	Professeur, Université de Montpellier
Mr Maurice PAGEL	Professeur, Université d'Orsay

JURY:

Mr Ary BRUAND	Professeur, Université d'Orléans, président du jury
Mr Yves-Michel LE NINDRE	Ingénieur, HDR, BRGM
Mr Marc LESCANNE	Ingénieur, TOTAL
Mr Michel LOPEZ	Professeur, Université de Montpellier, rapporteur
Mr Maurice PAGEL	Professeur, Université d'Orsay, rapporteur
Mr Thomas SHEPHERD	Docteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Claire et Yves-Michel d'avoir initié cette thèse et de m'avoir fait confiance tout au long des travaux tout en guidant mes pas dans le labyrinthe de la recherche. Merci également à Marc Lescanne pour l'accueil, le suivi et les encouragements tout au long de la thèse. Un grand merci à vous trois pour votre soutient et vos conseils.

Merci à Helene Pauwels, Isabelle Czernichowsky, Jean-Pierre Girard, Thomas Shepherd et Jonathan Pearce qui ont participé au projet précédent ma thèse et m'ont ensuite accompagné.

Je souhaite remercier les organismes ayant participé au financement de cette thèse qui n'aurait jamais eu lieu le cas contraire : la région Centre, le BRGM et TOTAL.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques, leurs suggestions ainsi que leur temps passé à l'évaluation de ce travail.

Cette thèse est basée principalement sur l'étude du forage V.Mo.2 et je remercie l'exploitant, et notamment Patrick Cousin et son équipe, pour leur accueil et leur disponibilité. Je remercie également TOTAL pour la mise à disposition des carottes de V.Mo.2.

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans torture de cailloux. Je remercie donc l'ensemble des bourreaux :

- qui ont scié, coupé les cailloux (Sylvain Janiec, Jean-Gabriel Badin, Véronique Ruffier et Dominique Guinamant) ;

- qui m'ont permis d'effectuer les observations microscopiques (Thierry Augé et Laurent Bailly, Laurent Thirkell, Christelle Briois, et Fatima Laggoun-Défarge) ;

- qui ont participé aux bombardements des cailloux (Jean-Michel Bény, Claire Bény, Olivier Rouer, Christian Gilles et Guillaume Wille) ;

- qui ont réalisé des attaques à l'acide (Christine Fléhoc, Catherine Guérrot et toute leur équipe).

Merci à tous ces bourreaux pour les conseils, explications et autres discussions.

La géochimie que se soit dans la méthodologie ou les interprétations, n'aurait pu se faire sans l'aide précieuse de Catherine Lerouge que je tiens à sincérement remercier pour la patience et la pédagogie dont elle a fait preuve pour m'initier au monde de la géochimie isotopique (et pas que !) ainsi que pour sa rigueur scientifique. Tu méritais bien ton H.D.R. !

Pour m'aérer de temps en temps entre deux tortures de cailloux, on m'a dépoussiérée sur le terrain dans le Bassin de Valence. Merci à Karine Le Pierres et Michel Brach pour m'avoir fait connaître les gaz des sols et merci à eux pour ces bons moments sur le terrain, maintenant je suis devenue une professionnelle de la foreuse Hilti sans fil. Merci également à Didier Bonijoly pour ma deuxième phase de dépoussiérage où là on s'est mis à traquer les fractures tout autour du bassin, entre deux plats de ravioles.

Merci à tous ceux de l' « annexe » du service Eau (Jean-Jacques, Rowena, Eric G. et P., Arnaud, Madjid, Emmanuel, Carole, Suzanne, Delphine, Vincent, Martine, Fawsia, Philippe, Stéphanie, Benoit, Christophe, Alexandre…). Merci à vous pour votre sympathie, cette bonne ambiance aux pauses café ainsi que ces discussions politico-culturelles (si, si ! ça arrivait souvent). Et puis il y a les autres, ceux de l'autre bâtiment, de l'autre côté de la fôret…tels que Géraldine, Marie, Nicolas J. et S., Laurent, Marc, Julie,...

Et puis merci à ma famille et aux potes qui ont su sans le vouloir m'apporter du réconfort, des encouragements, de l'oxygène…Merci les tontons, les tatas, les pitits monstres, cousins, cousines, mamé et puis la soeurette. Et merci à Mar, Alex, Simon, Olive et Mathieu qui sont toujours là dans mes pensées malgré l'éloignement.

Merci à ceux que j'ai oublié (bloup-bloup) et qui ont participé à la contribution de ce travail.

Et pour finir (par le meilleur), merci à Julien pour tous ces rôles qu'il a dû et sû endosser au cours de ma thèse: coach, défouloir, homme au foyer, confesseur, décontractant, psychothérapeute…Merci beaucoup tout plein! Tu avais raison, tout est bien, qui fini bien !!!

❁❁❁❁❁❁

Je tiens à dédier cette thèse à Alain et Nadine (alias pôpa et môman) qui ont sû tout au long de ma vie étudiante me laisser faire mes propres choix sans m'influencer mais tout en me motivant et en me soutenant. Sans eux je pense que je ne serais pas là où j'en suis, merci à vous deux, papa et maman.

Table des matières

Abréviations utilisées 1

Introduction-Problématique 3

I. LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO_2 5
I.1. Le CO_2 : quelques propriétés 5
I.2. Le CO_2 : un gaz naturel de diverses origines 5
I.2.1. Origine inorganique 6
I.2.2. Origine organique 7
I.3. Le CO_2 : un gaz à effet de serre 9
I.4. Le captage & stockage du CO_2 (CCS), un projet à long terme 11
I.4.1. Pourquoi ? 11
I.4.2. Comment ? 11
I.4.3. Où ? 14
I.4.4. Quand ? 14
I.5. Le stockage souterrain en domaine sédimentaire 15
I.5.1. Conséquences de l'injection de CO_2 dans un réservoir 15
I.5.2. Conséquences du CO_2 sur une roche couverture 16
I.5.3. Conséquences du CO_2 sur le puits d'injection 17
I.5.4. Risques à long terme du stockage souterrain du CO_2 17

II. CONTEXTE GEOLOGIQUE 19
II.1. Bassin de Valence 19
II.1.1. Contexte géologique 21
II.1.2. Contexte hydrogéologique 34
II.1.3. Présence du CO_2 35
II.2. Forages du Bassin de Valence 36
II.2.1. Mise à jour et homogénéisation des données de forage 36

II.2.2. Forage V.Mo.2 36

II.2.3. Etablissement des courbes de subsidence 47

III. MATERIEL ET METHODOLOGIE 55

III.1. Matériel 55

III.1.1. Stratégie d' échantillonnage 55

III.1.2. Description de la fracturation sur V.Mo.2 57

III.1.3. Echantillonage sur V.Mo.2 61

III.1.4. Etude structurale de terrain et échantillonnage 62

III.2. Méthodes analytiques 63

III.2.2. Caractérisation pétrographique 68

III.2.3. Caractérisation chimique 72

III.2.4. Caractérisation des inclusions fluides 78

III.2.5. Caractérisation isotopique 87

IV. LE SUBSTRATUM PALEOZOÏQUE, MARQUEUR DU REMPLISSAGE DU RESERVOIR DE $C0_2$ 97

IV.1. Petrographic and microthermometric study of the variscan basement in the V.Mo.2 borehole (Valence Basin, France): implications for the filling of the CO_2 natural reservoir of Montmiral 99

IV.1.1. Abstract 99

IV.1.2. Introduction 99

IV.1.3. Geological context 100

IV.1.4. The V.Mo.2 well and studied samples 102

IV.1.5. Methods 103

IV.1.6. Results 104

IV.1.7. Interpretation 121

IV.1.8. Discussion 128

IV.1.9. Conclusion 130

IV.1.10. Appendix 131
IV.2. Isotopic geochemistry in V.Mo.2 borehole (France): basinal brines and deep fluids in the Valence Basin substratum 133
IV.2.1. Abstract 133
IV.2.2. Introduction 133
IV.2.3. Geological context 134
IV.2.4. Material and methods 136
IV.2.5. Results 138
IV.2.6. Discussion 140
IV.2.7. Conclusion 144
V. LES NIVEAUX TRIASICO-SINEMURIENS, SIEGES DE CIRCULATIONS INTENSES 147
V.1. Introduction 147
V.2. Pétrographie 148
V.2.1. Description lithologique générale (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962) 148
V.2.2. Evolution diagénétique 149
V.2.3. Echantillons VMO2-92 et VMO2-90 152
V.2.4. Comparaison avec l'étude pétrographique de Pearce et al. (2003) 154
V.3. Analyses microsondes 156
V.3.1. Résultats 156
V.3.2. Interpretation 168
V.4. Inclusions fluides 170
V.4.1. Ecrasement 171
V.4.2. Microthermométrie 173
V.4.3. Interprétation 178
V.5. Isotopes (C, O, S) 184
V.5.1. Résultats 184
V.5.2. Interprétation 191

V.6. Isotopes strontium 195
V.6.1. Résultats 195
V.6.2. Interprétation 195
V.7. Conclusions Rhétien-Sinémurien 196
V.7.1. Circulation précoce de fluides complexes 197
V.7.2. Circulation tardive de fluides météoriques et de fluides carboniques 198
VI. LES NIVEAUX DE L'OXFORDIEN TERMINAL A L'OLIGOCENE 199
VI.1. Pétrographie 200
VI.1.1. Oxfordien Supérieur-Kimméridgien 200
VI.1.2. Tithonique Inférieur 202
VI.1.3. Berriasien 203
VI.1.4. Oligocène 206
VI.1.5. Evolution diagénétique globale 208
VI.2. Analyses microsondes 210
VI.2.1. Résultats 210
VI.2.2. Interprétation 215
VI.3. Inclusions fluides 216
VI.3.1. Résultats 217
VI.3.2. Interprétation 220
VI.4. Isotopes (C, O, S) 222
VI.4.1. Résultats 223
VI.4.2. Interprétation 226
VI.5. Isotopes du strontium 229
VI.5.1. Résultats 229
VI.5.2. Interprétation 230
VI.6. Conclusions Oxfordien Supérieur-Crétacé 230
VII. AFFLEUREMENTS MESOZOÏQUES EN BORDURES DU BASSIN DE VALENCE 233

VII.1. Etude structurale 233
VII.1.1. Montplaisir 234
VII.1.2. Soyons..... 234
VII.1.3. Peyrus 234
VII.1.4. Barbières 234
VII.1.5. Dent de Moirans 235
VII.1.6. Loras..... 235
VII.2. Pétrographie 238
VII.2.1. Montplaisir 238
VII.2.2. Soyons..... 239
VII.2.3. Peyrus 239
VII.2.4. Barbières 239
VII.2.5. Dent de Moirans 239
VII.2.6. Loras..... 239
VII.3. Ecrasement 242
VII.4. Isotopie 243
VII.4.1. Résultats..... 243
VII.4.2. Interprétation 244
VII.5. Conclusions de l'étude structurale et analytique sur les échantillons du terrain 245
VIII. DISCUSSION GENERALE 249
VIII.1. Remplissage du réservoir carbonique de V.Mo.2 et pénétration des fluides mésozoïques dans le socle 249
VIII.2. Détection des migrations de CO_2 dans les séries sédimentaires.....251
VIII.2.1. Déconnection des formations sédimentaires de part et d'autre du seal marneux 251
VIII.2.2. Implications pour le CO_2 255
Conclusions générales 257
Références bibliographiques 259

Liste des figures

Figure 1 - Diagramme de phases du CO_2 en fonction de la pression et de la température 5

Figure 2 - Les différentes origines du CO_2 naturel et leur composition isotopique en $\delta^{13}C$ (Wycherley et al., 1999) 6

Figure 3 - Distribution du CO_2 d'origine inorganique et organique en fonction de $\delta^{13}C_{CO2}$ ($‰_{PDB}$) et de ses teneurs dans les gaz naturels 8

Figure 4 - Concentrations atmosphériques du CO_2 depuis 100 ans (IPCC, 2001). 9

Figure 5 - Techniques envisagées pour diminuer les émissions de CO_2 industriel dans l'atmosphère (IPCC, 2005) 10

Figure 6 - Les différentes options du piégeage et du stockage du CO_2 (IPCC, 2005) 12

Figure 7 - Conditions de pression et de température nécessaires pour obtenir l'état supercritique du CO_2 en profondeur (Kaldi, 2007) 14

Figure 8 - Exemples de piégeage hydrostratigraphique (à gauche) et hydrodynamique (à droite) (Gunter et al., 2004) 15

Figure 9 - Schéma des différentes interactions du CO_2 dans un réservoir (Rochelle et al., 2004) 16

Figure 10 - Bassin de Valence: contexte géologique et présence du CO_2 (BRGM, 2003) 20

Figure 11 - Coupe du Bassin de Valence (Deville et al., 1994) 21

Figure 12 - Carte des affleurements de la chaîne Varisque et plaques impliquées (Faure et al., 2008) 22

Figure 13 - Page précédente : Synthèse des évènements varisques dans le Massif Central (MCF) et de l'évolution Méso-Cénozoïque du Bassin du S-E 26

Figure 14 - Les bassins stéphano-permiens de l'effondrement de la chaine hercynienne (Ménard et Molnar, 1988) 26

Figure 15 - Le substratum du Bassin de Valence : essai de corrélation avec les unités connues (Debrand-Passard et al., 1984) 27

Figure 16 - Carte paléoenvironnementale de la bordure N-W de la Téthys (Norien Supérieur) (Dercourt et al., 1993) 29

Figure 17 - Phases de subsidence de la marge téthysienne (Lemoine et al., 1986a). 29

Figure 18 - Carte paléoenvironnementale du Cénomanien (94-92 Ma) (Dercourt et al., 1993) 31

Figure 19 - Le rifting Cénozoïque de l'Ouest de l'Europe et le volcanisme associé (Ziegler, 1992) 33

Figure 20 - Coupe WNW-ESE des dépôts Eocène-Oligocène du Bassin Tertiaire de Valence (Dumas, 1986) 37

Figure 21 - Log stratigraphique du forage V.Mo.2 (0 à 2480,20 m) (d'après S.N.P.A., 1962) 39

Figure 22 - Log stratigraphique de la base du forage V.Mo.2 (2330 à 2480,20 m) (d'après S.N.P.A., 1962) 41

Figure 23 – Légende des logs stratigraphiques de V.Mo.2 43

Figure 24 - Scénario d'évolution de la composition isotopique (δ^2H , $\delta^{18}O$) de l'eau récoltée à la tête du puits de V.Mo.2. (Pauwels et al., 2007) 45

Figure 25 - Courbes d'enfouissement et de subsidence tectonique du Bassin de Valence, établie à la base du Trias de V.Mo.2 (AQUASUB) 50

Figure 26 - Courbes d'enfouissement de différents niveaux clés de V.Mo.2, en considérant un dépôt de 475 m de sédiments puis érosion (AQUASUB, Le Nindre, 1998) 51

Figure 27 - Page précédente - Description macroscopique de la fracturation à travers tout le forage V.Mo.2 61

Figure 28 - Classification en énergies des rayonnements électromagnétiques et corpusculaires (Eberhart, 1976) 67

Figure 29 - Exemple d'interactions entre un rayonnement électronique incident et un matériau et techniques analytiques associées aux divers rayonnements secondaires 68

Figure 30 - Luminescence de la calcite en fonction des teneurs en Mn^{2+} et Fe^{2+}, dans le cas où le carbonate ne contient que ces deux éléments jouant le rôle d'activateur et d'inhibiteur (respectivement) (Machel et Burton, 1991) 70

Figure 31 - Cathodoluminescence : schéma de principe de la Cathodyne (Société OPEA) du Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement (L.P.C.E.) à l'université d'Orléans 71

Figure 32 - Schéma de la microsonde électronique du B.R.G.M.-C.N.R.S, Orléans. 74

Figure 33 - Principe de la diffusion Raman 77

Figure 34 - Scénarios de piégeage des inclusions fluides primaires lors de la croissance d'un minéral (Roedder, 1984) 78

Figure 35 - Platine à écrasement 79

Figure 36 - Critères visuels des inclusions fluides primaires dans les calcites (a-h) et les dolomites/ankérites (i-k) (Goldstein & Reynolds, 1994) 81

Figure 37 - Evolution d'inclusions fluides dans le diagramme P, V, T du système pur H_2O (d'après Roedder, 1984) 82

Figure 38 - Changements physiques des inclusions fluides après piégeage 83

Figure 39 - Distribution d'un groupe d'inclusions fluides ayant subit un élargisssement ou une décrépitation dans un diagramme Th-Tm (Goldstein & Reynolds, 1994) 84

Figure 40 - Platine de L'U.S.G.S. fabriquée par Fluid Inc. (Roedder, 1984) 85

Figure 41 - Gamme de valeurs en $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ et $\delta^{34}S$ pour différents composés naturels (Clark et Fritz, 1997) 89

Figure 42 - Principe du spectromètre de masse à flux gazeux (isotopie stable des carbonates) 91

Figure 43 - Graphique du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré dans une phase minérale en fonction du rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$ mesuré final 93

Figure 44 - Location and geological context of V.Mo.2 borehole (from BRGM, 2003) 101

Figure 45 - Photomicrographs of the Paleozoic substratum in the V.Mo.2 borehole. 108

Figure 46 - Photomicrographs of stage 2 with cristallisation of ankerite (A) and Sr-barite (B) in VMO2-98 thin section 108

Figure 47 - Back-scattered electron images of VMO2-96 and VMO-97 samples. 110

Figure 48 - Ternary diagram of phyllites of the V.Mo.2 and SL1 substratum (Meunier & Welde, 1989) 111

Figure 49 - Complex zoning of fluorapatite (stage 1) in Paleozoic substratum, using electron microprobe 113

Figure 50 - Ternary plot of electronic microprobe data on carbonates from the V.Mo.2 substratum 114

Figure 51 - Th/Pb versus U/Pb isochron diagram for monazite located in the sheets of illites. 115

Figure 52 - Photomicrographs of aqueous fluid inclusions in quartz, ankerite and barite 117

Figure 53 - Histograms of homogenisation temperatures of aqueous fluid inclusions in quartz (secondary), ankerite and barite (primary) 118

Figure 54 - Diagram of homogenisation temperatures versus salinities calculated from Bodnar (1993) 118

Figure 55 - Photomicrographs of carbonic fluid inclusions in fluorapatite, quartz and barite 120

Figure 56 – Reconstructed metamorphic and secondary alteration parageneses in the palaeozoic substratum, with cathodoluminescence properties and mean structural formulae of the different minerals. 123

Figure 57 - Geobarometry of aqueous fluid inclusions in quartz associated to illite and ankerite (L_{W1} and L_{W2}) 125

Figure 58 - Diagram of molar volume versus X_{CH4} relatively to CO_2 homogenisation and melting temperatures of carbonic fluid inclusions in fluorapatite, quartz and barite (Thiéry et al., 1994) 126

Figure 59 - Polybaric (continuous line) polythermal (dotted line) projection of the two-phase field boundary of the H_2O-CO_2 system (after J. Walthers, unpubl.; see also the appendix Lüttge et al., 1996). 128

Figure 60 - Burial curves of sedimentary formations of Valence Basin and the filling phase of Montmiral sedimentary CO_2 reservoir 130

Figure 61 - Location and geological context of V.Mo.2 borehole (from BRGM, 2003) 135

Figure 62 - Paragenesis of the V.Mo.2 basement (previous study) 136

Figure 63 - $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus 1/Sr demonstrating the barite contamination 140

Figure 64 - $\delta^{13}C$ vs $\delta^{18}O$ graphe of mineral phases and fluids 142

Figure 65 - Emplacement des niveaux du Rhétien au Sinémurien par rapport à V.Mo.2 147

Figure 66 - Evolution diagenétique des calcaires du Rhétien au Sinémurien 153

Figure 67 - Diagramme S - Fe (atome) des pyrites du Rhéto-Sinémurien 157

Figure 68 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricielles par niveau, du Rhétien au Sinémurien 158

Figure 69 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricielles par type de cristallisation, du Rhétien au Sinémurien.....159

Figure 70 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites fissurales I, I' et II (A) et des calcites fissurales III et IV (B) recoupant les calcaires du Rhétien au Sinémurien 160

Figure 71 - Diagramme Fe-Mg (atomes) de la calcite fibreuse, I et I' du Rhéto-Sinémurien 161

Figure 72 - Diagramme Mg-Fe (atomes) des calcites fissurales IIIa , IIIb et IV du Rhéto-Sinémurien 162

Figure 73 - Relation entre Mn et Fe (ppm) et la zonation en cathodoluminescence.....162

Figure 74 - Diagramme Mn-Fe (atomes) de la lame mince VMO2-75 (Hettangien).....163

Figure 75 - Comparaison des teneurs en strontium en fonction du fer (en ppm) pour les matrices et les calcites fissurales, du Rhétien au Sinémurien.....163

Figure 76 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des dolomites-ankérites du socle paléozoique à l'Oligocène (par lame mince).....164

Figure 77 - Diagramme Mn-Fe (atomes) pour les ankérites et les dolomites fissurales du Rhétien au Sinémurien.....165

Figure 78 - Diagramme Sr-Mn (en ppm) des calcites et des dolomites/ankérites fissurales, du Rhétien au Sinémurien 165

Figure 79 - Diagramme Sr-Ba (atomes) des sulfates du socle et de la couverture (Rhétien au Sinémurien) 167

Figure 80 - Diagramme Ca-Ba (atomes) pour les barytines du substratum paléozoïque au Sinémurien 168

Figure 81 - Récapitulatif des écrasements de carbonates fissuraux recoupant les niveaux du socle paléozoïque au Sinémurien 172

Figure 82 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses secondaires de la calcite fissurale de VMO2-70 (Sinémurien) 174

Figure 83 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses, primaires, dans les calcites fissurales IIIb du Sinémurien 175

Figure 84 - Diagramme des température d'homogénéisation en fonction de la salinité des inclusions fluides aqueuses, primaires et secondaires, dans les calcites fissurales du Sinémurien 175

Figure 85 - Photographies des inclusions fluides à hydrocarbures dans les calcites recoupant le Sinémurien 176

Figure 86 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions à hydrocarbures primaires et secondaires dans les calcites fissurales du Sinémurien.....177

Figure 87 - Photographie des inclusions fluides monophasées secondaires à méthane dans la lame VMO2-70 (Sinémurien) et spectres Raman associés. 178

Figure 88 – Photographies montrant le contexte des inclusions fluides primaires dans VMO2-68 et VMO2-66 (Sinémurien).....179

Figure 89 - Diagramme P-T et isochores calculées pour les inclusions fluides aqueuses du Sinémurien 181

Figure 90 - Différentes conditions de mise en place de la calcite I et IIIb du Sinémurien à partir de la microthermométrie (cf. texte pour les explications). 183

Figure 91 - $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$, des carbonates (fissuraux et encaissants) du Rhétien au Sinémurien 186

Figure 92 - $\delta^{34}S$ des pyrites du Rhétien au Sinémurien 187

Figure 93 – Situation des carottes étudiées de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène et faciès des deux carottes non échantillonnées (photographies à droite) 199

Figure 94 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l' Oxfordien Supérieur-Kimméridgien. 201

Figure 95 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) du Tithonique Inférieur 203

Figure 96 - Macroscopie et microscopie (LPNA,cathodoluminescence CL et fluorescence FL) du Berriasien 205

Figure 97 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l'Oligocène (carotte de la base) 207

Figure 98 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l'Oligocène 208

Figure 99 - Diagramme S-Fe (atomes) des analyses microsonde sur pyrite des échantillons du Crétacé et de l'Oligocène 210

Figure 100 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricelles et fissurales de l'Oxfordien-Kimméridgien à l'Oligocène 211

Figure 101 – Diagrammes Mg-Ca (atome) des calcites matricielles et fissurales de l'Oxfordien à l'Oligocène et diagramme (Mg+Fe+Mn)-Ca sur les calcites fissurales 214

Figure 102 - Relation entre les teneurs en Fe et Mn (en ppm) et la cathodoluminescence (VMO2-55 et VMO2-46) 215

Figure 103 - Récapitulatif des tests d'écrasements dans la glycérine anhydre, des fractures recoupant les calcaires de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène 218

Figure 104 - Photographies des inclusions fluides des niveaux de l'Oxfordien Sup. au Crétacé. 220

Figure 105 - Histogramme des températures d'homogénéisation en phase liquide des inclusions aqueuses de VMO2-55 (Tithonique Inférieur) 220

Figure 106 - Mise en place des carbonates d'origine météorique (phréatique et vadose) recoupant les calcaires de l'Oxfordien terminal au Crétacé. 222

Figure 107 - Diagramme $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ des carbonates de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène 225

Figure 108 - Stéréogrammes des mesures structurales des différents affleurements du Bassin de Valence 236

Figure 109 – Terrain :exemples de tectonique pyrénéenne et alpine 237

Figure 110 – Pétrographie (macro et microscopie) des calcites fissurales du terrain 240

Figure 111 – Photographies en cathodoluminescence (en haut) et en fluorescence (en bas) du travertin Quaternaire YLN07-22 (Peyrus) 241

Figure 112 – Photographies en cathodoluminescence (à gauche) et en fluorescence (à droite) de l'échantillon YLN07-42 (Loras), montrant des filaments à l'interface entre la roche encaissante et la calcite fissurale 241

Figure 113 – Photographies des inclusions fluides primaires monophasées aqueuses, dans la calcite fissurale de l'échantillon YLN07-25 (Barbières) 242

Figure 114 – Diagramme $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ des calcites matricielles et fissurales des affleurements en bordure du Bassin de Valence 244

Figure 115 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) des analyses microsonde des matrices de tout le forage 252

Figure 116 – Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) de toutes les calcites du forage, par âge et par lame mince 252

Figure 117 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) des dolomites/ankérites entre la base du forage et le sommet 253

Figure 118 - Diagramme Sr-Mg (en ppm), des calcites matricielles et fissurales : comparaison entre la base et le top de V.Mo.2 253

Figure 119 - Ecrasement des fragments de minéralisations fissurales: comparaison entre la base et le sommet du forage 254

Liste des tableaux

Tableau 1 - Concentration, temps de résidence et PRG de différents gaz à effet de serre (IPCC, 2001) 9

Tableau 2 - Forages du Bassin de Valence: localisation, indice BSS, profondeur et niveaux atteints. 36

Tableau 3 - Carottes de V.Mo.2 et échantillonnage du projet NASCENT 44

Tableau 4 - Echantillons prélevés sur V.Mo.2, dans le cadre de cette étude....61

Tableau 5 - Récapitulatif des techniques analytiques utilisées dans cette étude....65

Tableau 6 - Relation entre températures eutectiques du système H_2O-sel(s) et sel(s) en présence dans le fluide 85

Tableau 7 - Procédure suivie pour l'extraction sélective dans le cadre des analyses de strontium du socle paléozoïque 94

Table 8 - Mean structural formula of micas and clays (VMO2-97 and SL1) 110

Table 9 - Mean structural formula of fluorapatite 112

Table 10 - Mean structural formula of carbonates in VMO2-97 sample, based on 2 oxygens 114

Table 11 - Microthermometric results of each type of fluid inclusions observed 121

Table 12 - Successive extraction steps to strontium isotope analyses 138

Table 13 - Stable isotope analyses of selective extraction for carbonates and pure mineral phases 139

Table 14 - Strontium isotopes results of sequential extractions and pure phases 139

Table 15 - Summary of the fluid characteristics of alteration and fracturing stages affecting the V.Mo.2 basement (previous part and the present study) 144

Tableau 16 - Comparaison entre la séquence diagénétique de Pearce et al. (2003) et la présente étude 155

Tableau 17 - Moyenne des formules structurales des pyrites du Rhétien au Sinémurien 156

Tableau 18 - Moyennes des formules structurales des carbonates du Rhétien au Sinémurien 157

Tableau 19 - Formules structurales des sulfates du Rhétien au Sinémurien 166

Tableau 20 - Récapitulatif des mesures microthermométriques sur les calcites fissurales du Sinémurien 173

Tableau 21 - Comparaison entre les données microthermométriques de la présente étude et celles obtenues par Shepherd (2003) 180

Tableau 22 - Résultats isotopiques (C, S, O) sur carbonates, sulfates et sulfures du Rhétien au Sinémurien 188

Tableau 23 - Calcul du $\delta^{18}O$ du fluide à l'équiblibre avec les carbonates fissuraux du Sinémurien 191

Tableau 24 - Résultats de l'isotopie du strontium du Rhétien-Sinémurien 195

Tableau 25 - Formules structurales moyennes des pyrites du Crétacé inférieur et Oligocène 210

Tableau 26 - Moyenne des formules structurales des carbonates de l'Oxf-Kimm à l'Oligocène 211

Tableau 27 - Moyenne des formules structurales du sulfate vacuolaire dans l'Oligocène 215

Tableau 28 - Isotopies ($\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$) sur carbonates, et sulfures de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène 223

Tableau 29 - Calcul du fluide à l'équilibre avec les calcites du Crétacé. 228

Tableau 30 – Résultats des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des fractures du sommet du forage 229

Annexes

Les annexes sont placées sur un CD en fin de manuscrit.

Annexe 1 Logs lithostratigraphiques des forages du Bassin de Valence

Annexe 2 Localisation des forages et légende des logs

Annexe 3 Données utilisées dans Aquasub (Le Nindre Y.M., 1998)

Annexe 4 Fiches de diagenèse des lames minces

Annexe 5 Analyses à la microsonde électronique (micas)

Annexe 6 Analyses à la microsonde électronique (carbonates)

Annexe 7 Analyses à la microsonde électronique (sulfures)

Annexe 8 Analyses à la microsonde électronique (sulfates)

Annexe 9 Mesures microthermométriques (socle)

Annexe 10 Mesures microthermométriques (bassin)

Annexe 11 Mesures structurales et échantillonage lors de la mission de terrain

Abréviations utilisées

Français		Anglais	
CL	Cathodoluminescence	CL	Cathodoluminescence
-	Microsonde électronique	EPMA	Electron probe micro-analyser (=EP)
FL	Fluorescence	FL	Fluorescence
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat	IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IF	Inclusion fluide	FI	Fluid inclusion
LM	Lame mince	TS	Thin section
LE	Lame épaisse	FIW	Fluid Inclusions Wafer
LPNA	Lumière polarisée non analysée		Polarised light
LPA	Lumière polarisée et analysée		Analysed light
MEB	Microscope Electronique à Balayage	SEM	Scanning Electron Microscope
PIXE	-	PIXE	Particle Induced X emission
Tm	Température de fin de fusion de la glace (IF)	Tm	Final ice-melting temperature (FI)
Te	Température eutectique (IF)	Te	Eutectic temperature
Th_L	Température d'homogénéisation (IF) en phase liquide	Th_L	Liquid homogenisation temperature (FI)
Th_V	Température d'homogénéisation (IF) en phase vapeur	Th_V	Vapour homogenisation temperature (FI)
-	Spectromètre par dispersion d'énergie	EDS	Energy Dispersive Spectrometer
-	Spectromètre par dispersion de longeur d'onde	WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer
-	Electrons rétro-diffusés (MEB)	BSE	Back-scattered electrons (SEM)
-	Electrons secondaires (MEB)	SE	Secondary electrons (SEM)

Introduction-Problématique

La réduction des gaz à effet de serre fait partie des enjeux industriels et environnementaux majeurs, car elle permettrait de limiter le réchauffement climatique. Différentes études montrent que parmi les divers gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone (CO_2) fait partie des gaz ayant le plus d'impact sur l'effet de serre. De plus le CO_2 est le gaz à effet de serre dont les émissions sont essentiellement dues à l'activité humaine.

Différentes techniques ont été envisagées pour diminuer les émissions de CO_2 dans l'atmosphère, en particulier le stockage anthropique de CO_2 industriel, qui piégerait le gaz sur du long terme (>1Ma).

Le stockage du CO_2 implique trois domaines d'intervention: (i) à l'usine, les processus de séparation/purification du gaz, (ii) le transport du gaz depuis la source émettrice jusqu'à la zone de stockage, et enfin (iii) le stockage souterrain. Trois options existent pour la séquestration du CO_2 : la carbonatation minérale, le stockage océanique et le stockage géologique en profondeur dans des formations réservoirs.

Un des points essentiels dans le stockage géologique dans des niveaux réservoirs est l'étanchéité du piège sur le long terme. Une des approches abordées pour préciser les risques à long terme est l'étude d'analogues naturels, afin de mieux contraindre les facteurs favorisant/défavorisant la stabilité d'un piège. C'est dans ce cadre qu'a été initié de 2001 à 2004 le projet européen NASCENT, dans le but d'étudier des occurrences naturelles de CO_2 à travers l'Europe, analogues au stockage géologique du CO_2 anthropique.

En France, le site de Montmiral (Bassin de Valence) avec le forage V.Mo.2 produisant le CO_2 dans des niveaux réservoirs d'âge triasique à hettangien, a été choisi car il permet un accès aux fluides et aux roches profondes. L'étude de ce site dans le cadre du projet NASCENT a été effectuée conjointement par le BRGM et le BGS (British Geological Survey). Elle a porté essentiellement sur les niveaux triasiques et hettangiens à la base du forage. Les résultats de ce travail ont permis d'estimer l'impact du CO_2 profond sur la roche réservoir et sur la roche couverture. L'observation des carottes du Trias à l'Hettangien a permis de détecter une migration de CO_2 hors du réservoir. Cette migration de CO_2 a été rattachée à la fin de l'Eocène.

C'est en continuité de ce projet que la présente thèse a été mise en place, afin d'étendre les études au substratum paléozoïque et à la couverture sédimentaire du Rhétien jusqu'à l'Oligocène. Les buts principaux étaient de déterminer les possibles migrations du CO_2 dans les formations sédimentaires sus-jacentes aux niveaux réservoirs et de préciser l'histoire du réservoir et de son alimentation en CO_2, par rapport au contexte régional du Bassin de Valence.

Dans un premier temps, une phase de bibliographie a été réalisée (i) afin de résumer l'état d'avancement des projets consacrés au stockage géologique du CO_2 anthropique (chapitre I), puis (ii) pour faire un état des lieux des connaissances sur le Bassin de Valence et pour mettre à jour et homogénéiser les données de forages dans le Bassin de Valence et plus particulièrement celles concernant le forage V.Mo.2 (chapitre II).

Ensuite une phase d'échantillonnage des différentes carottes du forage de Montmiral a été effectuée. Elle a concerné principalement les fractures, selon l'hypothèse que les migrations de CO_2 se sont faites à travers les fractures recoupant la roche. Les niveaux échantillonnés

ont été le socle cristallin paléozoïque puis différents niveaux sédimentaires du Rhétien au Sinémurien localisés sous l'écran marneux (Domérien à Oxfordien Moyen) et enfin différentes formations allant de l'Oxfordien Moyen à l'Oligocène au-dessus de ce niveau marneux. L'étude des carottes a été effectuée avec différentes méthodes d'observation et d'analyse (chapitre III) :

- La microscopie optique a permis de décrire l'évolution diagénétique et les différentes phases de fracturation.
- La cathodoluminescence a été utilisée pour aider à discriminer les différentes générations de carbonates fissuraux grâce à leurs zonations cristallines et leurs teintes de luminescence.
- Les observations en fluorescence ont permis de détecter la présence d'hydrocarbures dans les minéraux.
- Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour compléter l'étude des minéralisations, observer des phases minérales de petite tailles non reconnues avec la microscopie optique ou pour révéler des zonations chimiques intracristallines.
- La microsonde électronique a permis de préciser la composition chimique des phases minérales principales et d'apporter des informations sur les variations des teneurs en éléments en trace à travers le forage.
- Le PIXE/PIGE a été utilisé dans le substratum paléozoïque pour compléter l'étude des éléments en trace dans les différentes phases minérales, en raison de limites de détection plus faibles qu'avec la microsonde électronique et de la détection en dispersion d'énergie, qui permet de révéler tous les éléments présents en teneurs supérieures au bruit de fond.
- L'étude des inclusions fluides a été effectuée pour préciser la nature des fluides piégés dans les minéralisations fissurales et pour déterminer leurs conditions de pression et température de mise en place.
- L'analyse des compositions isotopiques des minéraux a été effectuée dans le but de préciser l'origine des fluides minéralisateurs et les processus de précipitation des phases minérales.

L'étude des carottes par les méthodes ci-dessus a été réalisée en trois phases. La première phase a été focalisée sur le substratum paléozoïque afin d'établir les modalités d'alimentation du réservoir triasico-rhétien par le CO_2 profond (chapitre IV). Ensuite l'étude a été réalisée dans les niveaux du Rhétien au Sinémurien afin de préciser les modalités de circulation des fluides dans ces formations (chapitre V). Enfin les carottes des niveaux de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène ont été étudiées pour détecter les possibles migrations de CO_2 au dessus des marnes d'âge Domérien à Oxfordien Moyen formant l'écran de pression au-dessus des niveaux réservoirs de CO_2 (chapitre VI).

Les carottes du forage V.Mo.2 ne sont par orientées. Afin de pouvoir caler les fractures recoupant les carottes dans le forage par rapport au contexte structural du bassin, une étude structurale a été réalisée sur différents affleurements en bordure du Bassin de Valence (Chapitre III et VII).

Les résultats acquis dans les différentes formations sédimentaires de part et d'autre de l'écran marneux ont été comparés afin de comprendre les circulations de fluides à la verticale du forage, notamment les circulations carboniques et leur extension verticale (chapitre VIII). Enfin l'ensemble des résultats de cette étude sont résumés dans les conclusions générales.

I. Le stockage géologique du CO_2

Ce chapitre correspond à l'état des lieux des connaissances sur le CO_2, ses propriétés, ses origines naturelles, son impact sur l'effet de serre et les moyens de réduire cet impact, notamment par le stockage géologique.

I.1. LE CO_2 : QUELQUES PROPRIETES

Le dioxyde de carbone à température et pression atmosphérique (1,01325 bar et 25 °C) est un gaz, incolore, inodore, ininflammable, non toxique mais pouvant entraîner une asphyxie à forte concentration (5000 ppm). Sa masse volumique (1,87 kg/m^3 à 25°C) est plus élevée que celle de l'air (1,184 kg/m^3 à 25 °C) ce qui en fait un danger quand celui-ci s'épand au sol et se concentre dans les zones basses. Dans les conditions de forte pression et température (exemple des pièges naturels profonds), le CO_2 peut-être à l'état supercritique. Sa masse volumique (464 kg/m^3 au point critique) est dans ce cas-ci plus faible que celle de l'eau (998,6 kg/m^3). En condition supercritique il n'existe qu'un seul fluide, liquide et gaz sont indistinguables (fig. 1).

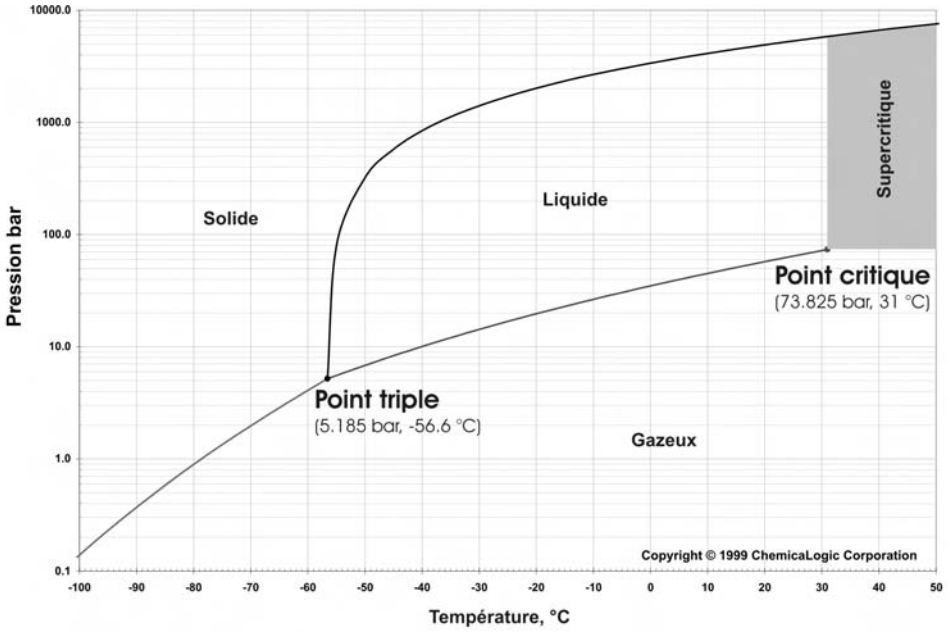


Figure 1 - Diagramme de phases du CO_2 en fonction de la pression et de la température
Issu du site de ChemicalLogic Corporation

I.2. LE CO_2 : UN GAZ NATUREL DE DIVERSES ORIGINES

Le CO_2 naturel se rencontre sous plusieurs états :

- dissous dans les eaux souterraines comme à Florina où la profondeur du réservoir est de 300m (NASCENT project, 2005) ;

- gazeux comme à St Johns Field, à 800 de profondeur (Moore et *al.*, 2005) ;
- supercritique comme à Montmiral, où le CO_2 est enfoui à plus de 2400 m de profondeur.

Généralement, la profondeur admise, à partir de laquelle le CO_2 devient supercritique est de 800 m (Holloway et van der Straaten, 1995).

Les occurrences naturelles de CO_2 sont variables selon l'origine du gaz et le contexte géologique. Ainsi le CO_2 peut se rencontrer sous forme d'accumulation dans les bassins sédimentaires (réservoir de gaz). En domaine magmatique dans des zones de volcanisme, le CO_2 fait partie des gaz volcaniques et se rencontre donc lors d'éruption mais il forme également des accumulations sous les complexes volcaniques (Allard *et al.*, 1989). Le CO_2 peut également se manifester en surface sous forme gazeuse au niveau de fumerolles ou de mofettes et sous forme dissoute dans des sources dites carbo-gazeuses, comme dans le Bassin du S-E de la France (Blavoux et Dazy, 1990).

Wycherley et *al.* (1999), ont réalisé une synthèse bibliographique des différentes origines du CO_2 naturel à partir de la composition isotopique du carbone (fig. 2).

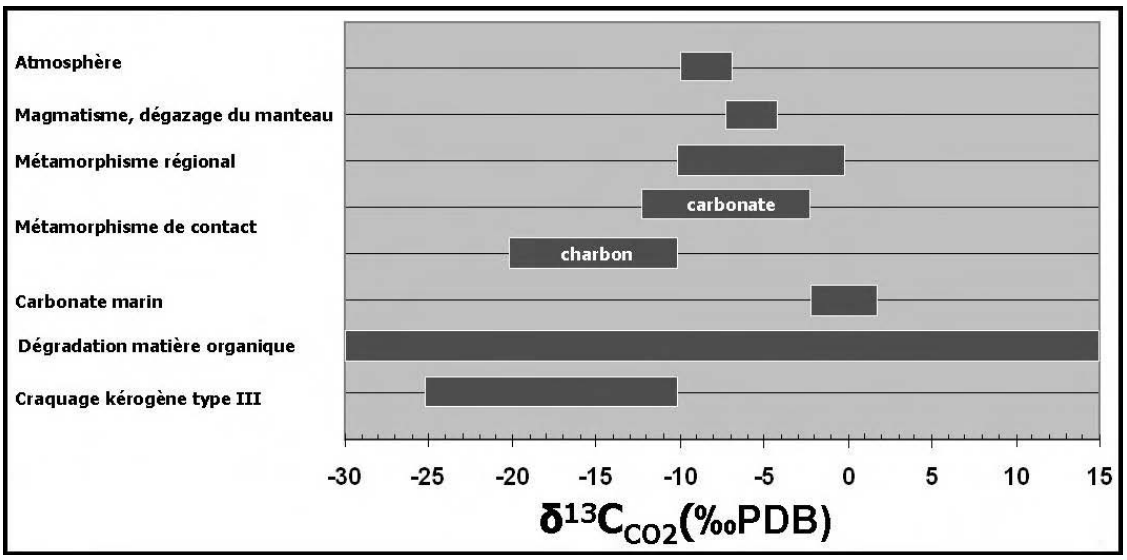


Figure 2 - Les différentes origines du CO_2 naturel et leur composition isotopique en $\delta^{13}C$ (Wycherley *et al.*, 1999)

I.2.1. Origine inorganique

Les accumulations naturelles de gaz, contenant du CO_2 en grande quantité, comme à Montmiral, ne sont pas nombreuses (Clayton *et al.*, 1990, Darling *et al.*, 1995, Hao *et al.*, 2000, Huang *et al.*, 2004, Yongchang *et al.*, 1991, Zheng *et al.*, 2001) et sont généralement attribuées à une origine inorganique et profonde, soit mantellique soit métamorphique (Wycherley *et al.*, 1999).

Le CO_2 d'origine **mantellique** peut être associé à un épisode de magmatisme profond avec dégazage et remontée du gaz à travers la série sédiementaire, puis accumulation dans des pièges (Ballentine *et al.*, 2001), ou se mélanger aux eaux météoriques et favoriser des réactions minérales (Baker *et al.*, 1995). Il peut également être relié à des phases de volcanisme et remonter jusqu'à la surface (fumerolles, sources) (Darling *et al.*, 1995, Zheng

et al., 2001) ou s'accumuler en sub-surface sous les édifices volcanique et engendrer des éruptions phréatiques catastrophiques (Allard *et al.*, 1989).

La deuxième origine pour le CO_2 inorganique peut être **métamorphique** avec par exemple décomposition thermique des carbonates ou de la matière organique (Clayton *et al.*, 1990). Les valeurs isotopiques du CO_2 d'origine métamorphique sont voisines de l'origine mantellique et comprises entre 0 et -10 $‰_{PDB}$. Pour le métamorphisme affectant la matière organique les valeurs en $\delta^{13}C$ sont plus légères allant jusqu'à -20$‰_{PDB}$ (Clayton *et al.*, 1990).

Dans les bassins sédimentaires profonds (<5000m) lors de la **diagenèse** d'enfouissement la roche peut subir des réactions de disparition et d'apparition de minéraux en fonction de la profondeur et également entrainer la formation de CO_2 qui peut contribuer à la dissolution de la roche (Hutcheon, 1980).

I.2.2. Origine organique

En plus des origines profondes, le CO_2 peut être formé plus superficiellement dans les bassins sédimentaires à partir de la matière organique, par dégradation bactérienne ou thermique selon la profondeur (i.e. présence d'oxygène, température) du bassin.

1) Condition aérobie

La première étape de formation de CO_2 est l'**oxydation de la matière organique** par les bactéries dans les premiers centimètre/décimètres du sédiment appelé zone aérobie. Cette réaction se fait soit en milieu terrestre soit en marin selon :

$$CH_2O + O_2 \Rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{(éq. 1)}$$

2) Condition anaérobie

En environnement plus profond dans le sédiment, à des températures inférieures à 60-80°C (c'est à dire profondeur < 2000m), le milieu devient anaérobie. D'autres bactéries rentrent en jeu dans la dégradation de la matière organique. Deux principales réactions sont réalisées selon les produits en présence : soit l'oxydation de la matière organique par sulfato-réduction soit la méthanogenèse bactérienne.

L'oxydation de la matière organique par **sulfato-réduction bactérienne** (BSR, bacterial sulphato reduction) se fait selon la réaction :

$$2CH_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ \Rightarrow 2H_2O + S^{-2} + 2\,CO_2 \text{ (Machel } \textit{et al.}\text{, 1995)} \qquad \text{(éq. 2)}$$

En présence de méthane la réaction de sulfato-réduction peut correspondre à une **oxydation de méthane** et former du CO_2 (Suess et Whiticar, 1989) :

$$CH_4 + SO_4^{2-} \Rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + S^{2-} \qquad \text{(éq. 3)}$$

Deux principales réactions existent pour la formation de méthane biogénique:

- la réduction du CO_2 :

$$CO_2 + 4\,H_2 \Rightarrow CH_4 + 2\,H_2O \text{ (Schoell, 1980)} \qquad \text{(éq. 4)}$$

- la **fermentation de matière organique** qui forme en partie du gaz carbonique :

$CH_3COOH \Rightarrow CH_4 + CO_2$ (Jenden et Kaplan, 1986) (éq. 5)

L'acide acétique (CH_3COOH) étant lui-même un produit de réactions préalables de dégradation de la matière organique.

En environnement encore plus profond (entre 2500m et 6000m) et en domaine de plus forte température (de 80-100°C à 150-200°C), en l'absence de bactérie, la maturation thermique de la matière organique entraine la formation d'hydrocarbures, de méthane, d'H_2S, ... Ensuite l'oxydation de la matière organique se fait par **réduction thermique de sulfates inorganique** (TSR, thermochemical sulphato-reduction) selon diverses réactions dont le résumé est (Machel *et al.*, 1995):

Hydrocarbures+$SO_4^{2-} \Rightarrow$ hydrocarbures altérés+bitume+CO_2+HS^-+chaleur (éq. 6)

Dans ce même domaine la formation de méthane dit thermogénique est réalisée par dégradation thermique de matière organique (Schoell, 1980).

Dans l'ensemble, le CO_2 d'origine organique (par dégradation de matière organique) présente des valeurs isotopiques en carbone inférieures à -10 ‰$_{PDB}$. Les quantités de CO_2 ainsi formées sont généralement plus faibles que pour le CO_2 inorganique (fig. 3) (Wycherley *et al.*, 1999). Cependant selon certaines études il y a des recouvrements des valeurs isotopiques pour ces deux origines du gaz (Ballentine *et al.*, 2001, Jenden et Kaplan, 1986, Clayton *et al.*, 1997).

Les processus et réactions décrits ci-dessus sont généraux et simplifiés par rapport à des cas plus spécifiques selon les études.

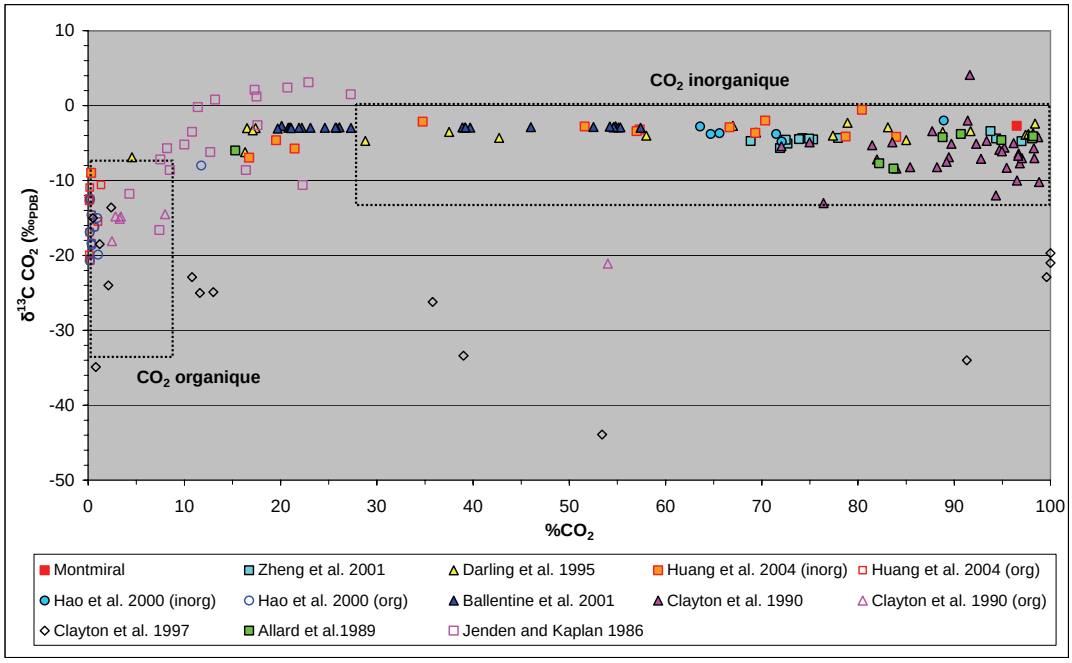


Figure 3 - Distribution du CO_2 d'origine inorganique et organique en fonction de $\delta^{13}C_{CO2}$ (‰$_{PDB}$) et de ses teneurs dans les gaz naturels

I.3. LE CO_2 : UN GAZ A EFFET DE SERRE

Le CO_2 industriel qui se rajoute aux dégagements de CO_2 naturel, a entraîné depuis le 19ème siècle une augmentation des concentrations atmosphériques de ce gaz (fig. 4). Or le CO_2 fait partie des gaz dits à « effet de serre » qui retiennent une partie du rayonnement Infrarouge émis par la Terre vers l'atmosphère et permettent ainsi d'avoir une température globale, viable. En conséquence, plus la teneur en certains gaz augmente dans l'atmosphère, plus l'effet de serre est important, plus la température augmente.

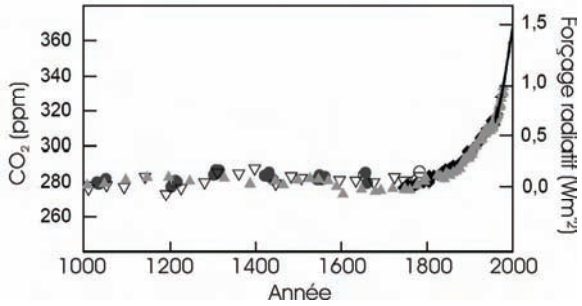


Figure 4 - Concentrations atmosphériques du CO_2 depuis 100 ans (IPCC, 2001).
Les données proviennent de mesures sur carottes de l'Antarctique et pour les plus récentes de l'Observatoire de Mauna Loa (Hawaii)

Différents gaz à effet de serre sont présentés dans le tableau 1. On peut voir que l'augmentation la plus importante entre l'ère préindustrielle et l'année 1998 est celle du CH_4. Les PRG (Pouvoir de Réchauffement Global) sont tous supérieurs à celui du CO_2.

Tableau 1 - Concentration, temps de résidence et PRG de différents gaz à effet de serre (IPCC, 2001)

Gaz à effet de serre	Concentration 1750	Concentration 1998	Augmentation (%)	Temps de résidence (ans)	PRG ou GWP (sur 100 ans)
CO_2	~280 ppm	365 ppm	30,4	>100	1
CH_4	~700 ppb	1745 ppb	149,3	8,4 à 12	23
N_2O	~270 ppb	314 ppb	16,3	114 à 120	296
Hydrocarbures fluorés	0	14 ppt	-	260	12000
SF_6	0	4,2 ppt	-	3200	22200
CF_4	40 ppt	80 ppt	100,0	>50000	5700

Le PRG (Pouvoir de Réchauffement Global = Global Warming Potential) est un indice qui permet de comparer l'influence au niveau du réchauffement climatique, d'1 kg d'une espèce gazeuse par rapport à 1 kg de CO_2. Cet indice est calculé pour des périodes de temps déterminé et est en fonction du temps de résidence de chaque espèce. ppm (10^{-6}), ppb (10^{-9}) et ppt (10^{-12})

Les fortes augmentations (ou les apparitions) des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, seraient une cause du réchauffement climatique, car :

- la différence entre des données réelles et des données issues de simulations montrent que l'augmentation de température est due de façon prépondérante à l'augmentation des gaz à effet de serre ;
- cette augmentation des gaz à effet de serre n'est pas du à des phénomènes naturels (variations solaires ou volcanisme) mais est en partie d'origine anthropique ;

Parmi tous ces gaz à effet de serre le CO_2 a été déterminé comme étant le gaz anthropique ayant la plus grande influence sur le réchauffement climatique. En effet le CO_2 possède le forçage radiatif[1] le plus élevé (1,46 $W.m^{-2}$) calculé pour la période de 1750 à 2000, représentant 60 % du forçage radiatif total dû à l'ensemble des gaz à effet de serre persistants et bien répartis à l'échelle du globe. Des données en $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique et la baisse de l'O_2 atmosphérique démontrent que l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère est due principalement à l'oxydation du carbone organique (par combustion de matière fossile) et à la déforestation.

Les différentes mesures d'atténuation du réchauffement climatique (fig. 5) sont de réduire la consommation d'énergie (c. à d. augmenter le rendement énergétique), de limiter les émissions de CO_2 (c. à d. passage à l'énergie nucléaire, aux énergies renouvelables, à des combustibles à moindre intensité de carbone), d'améliorer les puits biologiques, de réduire les émissions de gaz à effet de serre autres que le CO_2, et le captage et stockage du CO_2 (CCS en anglais, CO_2 Capture and Storage). C'est ce dernier point qui est vu plus en détail dans la prochaine partie.

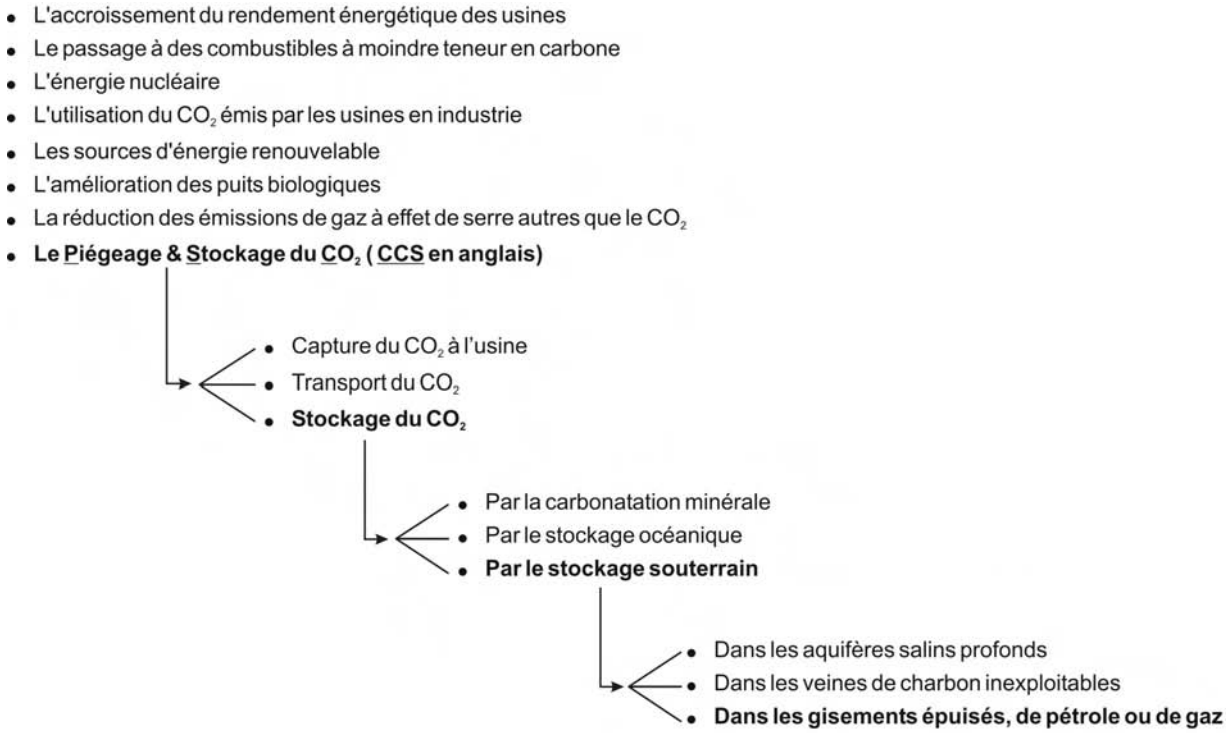


Figure 5 - Techniques envisagées pour diminuer les émissions de CO_2 industriel dans l'atmosphère (IPCC, 2005)

[1] « on appelle forçage radiatif toute modification de l'énergie rayonnante nette propre au système Terre-atmosphère. Un forçage radiatif positif a tendance à réchauffer la surface terrestre et la basse atmosphère, tandis qu'un forçage négatif à tendance à les refroidir. » (IPCC, 2001)

I.4. LE CAPTAGE & STOCKAGE DU CO_2 (CCS), UN PROJET A LONG TERME

Les premières études sur la potentialité du CCS (en anglais, CO_2 Capture and Storage) ont été réalisées au cours de deux projets internationaux, Joule II (1993-1995) et Task 1(1991-1994) ce dernier étant initié par l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA Greenhouse Gas R&D Programme). L'objectif principal était d'analyser différentes options de stockage, selon des critères de capacité volumique de stockage, de coût de fonctionnement, d'impact humain et environnemental et de sécurité à long terme (Riemer et Ormerod, 1995). Depuis, de nombreux projets internationaux ont été effectués afin d'affiner les connaissances dans ce domaine et de connaître les potentialités de cette technique (IPCC, 2005).

I.4.1. Pourquoi ?

Les perspectives pour la consommation en énergie montrent que les combustibles fossiles vont être de plus en plus utilisés. Les divers scénarios calculés montrent que la teneur atmosphérique en CO_2 en 2100 serait comprise entre 490 et 1260 ppm ce qui représente une augmentation de 75 à 350 % par rapport aux teneurs de l'année 1750 (IPCC, 2001). La mise en place du PSC dont la capacité est estimée entre 220 et 2200 Gt de CO_2, représenterait 15 à 55 % de l'ensemble des mesures d'atténuation des gaz à effet de serre (si on estime une stabilisation du CO_2 atmosphérique de 450 à 750 ppm). De plus, parmi l'ensemble des techniques envisagées dans le PSC, certaines sont déjà en place (gazoducs, techniques de séparation des gaz) ou économiquement réalisables et déjà en démonstration (stockage géologique) (IPCC, 2005).

I.4.2. Comment ?

Le CCS s'effectue en trois grandes étapes : le captage à l'usine génératrice, le transport et le stockage (fig. 6). Une description sommaire est faite pour les deux premières étapes, la dernière phase étant décrite plus en détail dans la partie 2.5.

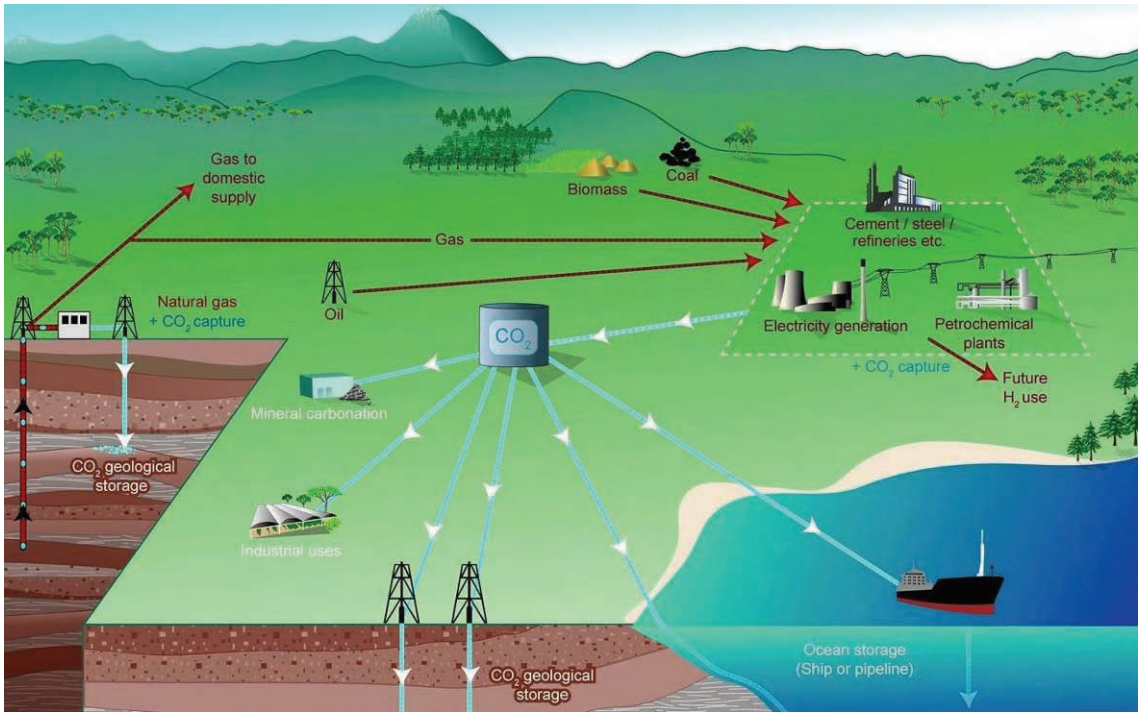


Figure 6 - Les différentes options du piégeage et du stockage du CO_2 (IPCC, 2005)

Le **captage** à l'usine consiste à mettre en place des processus de récupération et de concentration du CO_2 à partir des gaz rejetés par l'usine. En effet, les gaz bruts sortis de l'usine contiennent d'autre gaz et le CO_2 n'est pas forcément prédominant. Le processus de concentration du CO_2 à partir du gaz rejeté par l'usine est donc indispensable pour éviter les trop gros volumes de gaz à stocker, qui nécessiteraient à la fois des volumes de stockage souterrain plus importants et une dépense d'énergie trop importante pour comprimer ces gaz (Holloway, 1996). Différentes techniques existent pour ce qui est de la capture, et ne seront pas exposées ici (IPCC, 2005, Riemer, 1996). Parmi les trois phases du CCS, c'est celle de la capture qui représente le coût le plus important (Riemer et Ormerod, 1995, Riemer, 1996).

Après l'extraction, le **transport** est indispensable pour faire le lien entre la source et la zone de stockage du CO_2, qui peuvent être plus ou moins éloignées. Le transport pourrait se faire par camion, train, bateau et pipelines (à terre, en mer). Mais le choix semble se porter uniquement sur les bateaux et les pipelines. Les camions représentent une trop faible capacité de transport (lent et peu volumineux) et le réseau ferroviaire est mal distribué entre les sources de CO_2 et les zones de stockage (Hagedoorn, 2007). Le coût est également prohibitif. Le CO_2 serait transporté par bateaux sous forme liquide et dans les pipelines sous forme d'un gaz compressé (IPCC, 2005). L'utilisation de bateaux ou de pipelines (sur terre ou en mer) est fonction du coût de l'acheminent du gaz lui-même fonction de la distance entre la source et la zone de stockage. Ainsi pour de courte distance (0 à 1000 km) le gazoduc à terre est le dispositif le moins couteux tandis que pour des distances intermédiaires (1000 à 1500 km) c'est le gazoduc en mer qui est privilégié. Enfin, pour des distances supérieures à 1500 km, la voie maritime semble la plus avantageuse financièrement (IPCC, 2005).

Pour le **stockage** du CO_2 trois options sont envisagées : la carbonatation minérale, le stockage océanique, le stockage géologique (fig. 5 et 6).

La carbonatation minérale consiste à faire réagir le CO_2 avec des oxydes de métal (MO) "M" correspondant à un métal divalent (Fe, Ca, Mg, Mn), pour le transformer en carbonate, selon la réaction globale :

$MO + CO_2 \Rightarrow MCO_3 + chaleur$ (éq. 7)

Les oxydes de métal nécessaires à ces réactions peuvent être prélevés dans les mines ou récupérés à partir de déchets industriels. Ces réactions se rencontrent d'ailleurs dans la nature, par le processus d'altération atmosphérique des silicates pour former des carbonates :

Olivine (Mg_2SiO_4) + 2 $CO_2 \Rightarrow$ 2 Magnesite ($MgCO_3$) + SiO_2 (éq. 8)

Wollastonite ($CaSiO_3$) + $CO_2 \Rightarrow$ Calcite ($CaCO_3$) + SiO_2 (éq. 9)

Les carbonates ainsi obtenus pourraient être stockés ou réutilisés dans le domaine de la construction. Cependant ces réactions sont très lentes et l'utilisation de ce processus à l'échelle industrielle nécessite l'amélioration des taux de réaction et du rendement énergétique. Plusieurs autres points sont à préciser : l'importance des réserves de silicates, les quantités d'énergie mises en jeu, la gestion des déchets produits par ces réactions à l'échelle industrielle (IPCC, 2005).

Le stockage en domaine océanique consiste à injecter le CO_2 directement dans l'eau à des profondeurs d'eau supérieure à 3000 m. A cette profondeur, le CO_2 étant à l'état liquide, sa densité est supérieure à celle de l'eau de mer. Il va donc couler sur le fond océanique pour former des lacs de CO_2 (Harrison et Wendlandt, 1995). Certaines études ont démontré la potentialité d'une injection à des profondeurs plus faibles (200 à 400 m) (Haugan et Drange, 1992). Si le stockage est plutôt sous forme de clathrate (amas de glace formant une cage autour des molécules de gaz) alors la profondeur minimale est d'environ 500 mètres, profondeur à laquelle le clathrate est stable. Mais la stabilité limitée des clathrates (possibilités de déstabilisation et libération du gaz) et le risque égologique pour la faune benthique peuvent être des arguments défavorisant ce procédé (IPCC, 2005, Harrison et Wendlandt, 1995).

Le stockage géologique consiste à injecter le CO_2 dans un piège constitué d'une roche réservoir poreuse et d'une roche couverture à une certaine profondeur, en vue de le conserver éloigné de l'atmosphère pour une durée supérieure à celle nécessaire à la baisse et à la stabilisation du CO_2 dans l'atmosphère. Cette gamme de temps est définie comme le « très long terme » et correspond à plusieurs siècles ou millénaires (IPCC, 2005). En domaine souterrain, la profondeur de stockage minimale est de 800 m car elle permet au CO_2 d'être à l'état supercritique et donc dans une phase dense, ce qui diminue la demande en capacité de stockage (Holloway, 1996) (fig. 7).

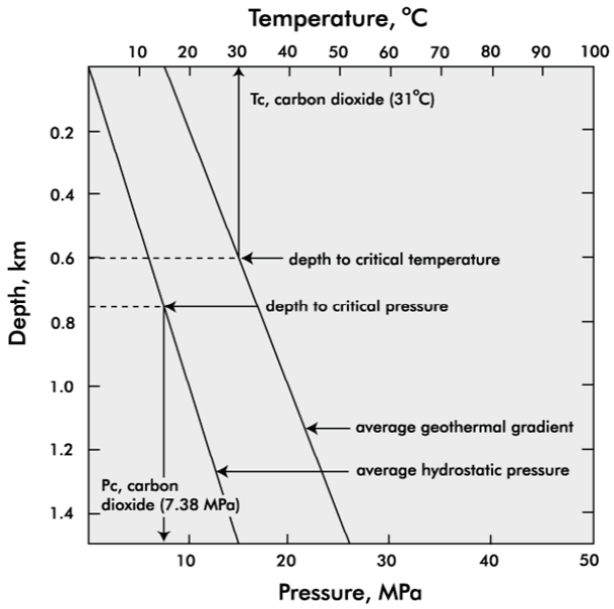


Figure 7 - Conditions de pression et de température nécessaires pour obtenir l'état supercritique du CO_2 en profondeur (Kaldi, 2007)
La profondeur minimale de piégeage est de 800 m pour être sur d'avoir atteint la température et la pression critiques.

I.4.3. Où ?

Les principales options analysées pour le stockage lors des premières études, étaient en domaine océanique, dans les aquifères profonds, dans les réservoirs de gaz ou d'huiles épuisés. D'autres options ont été envisagées comme le stockage en aquifères ou cavités superficielles ou sous forme solide dans des dépôts isolés thermiquement. Mais celles-ci ont été abandonnées car la capacité de stockage était trop faible et les risques trop importants ou parce que le coût était trop important et l'augmentation d'énergie nécessaire au fonctionnement, considérable (Riemer et Ormerod, 1995, Holloway, 1996). Depuis, d'autres options ont été envisagées comme le stockage dans des veines de charbons ou la carbonatation minérale. Dans la pratique, il est bien sûr envisagé de choisir les zones de stockage les plus proches possible des zones de source industrielle du CO_2, afin de minimiser les coûts de transport.

I.4.4. Quand ?

Les modèles économiques et énergétiques prévoient la faisabilité de la mise en place du PSC dans les prochaines décennies. Mais des projets ont déjà été mis en place actuellement tels que : Sleipner (Norvège), Weyburn (Canada), In Salah (Algérie), etc. (IPCC, 2005). Et certaines techniques existent depuis les années 70, comme l'injection de CO_2 dans les réservoirs d'huile lourde pour récupérer des quantités d'hydrocarbures plus importantes.

I.5. LE STOCKAGE SOUTERRAIN EN DOMAINE SEDIMENTAIRE

La technique du stockage géologique pour diminuer les concentrations carboniques atmosphériques, bien que proposée dans les années 70, ne commencera qu'a être réellement étudiée dans les années 1990 avec le début de deux projets, Joules II et Task 1 (Riemer et Ormerod, 1995, Holloway, 1996). A partir de là, de nombreuses études ont permis d'appréhender les différents types de stockage en profondeur, les conséquences sur les divers types de pièges (aquifère salin profond, veine de charbons et gisement de pétrole/gaz épuisé) et les risques liés à des fuites du CO_2 dans les séries sus-jacentes et/ou vers l'atmosphère.

I.5.1. Conséquences de l'injection de CO_2 dans un réservoir

Le CO_2 peut être piégé en profondeur de diverses manières. A l'échelle régionale, le CO_2 injecté peut être piégé de manière structurale ou stratigraphique dans des niveaux fermés, globalement constitués de roches poreuses sur lesquelles reposent des niveaux à faible perméabilité (argiles, marnes, évaporites) : c'est le piégeage hydrostratigraphique (Gunter *et al.*, 2004) (fig. 8). Ce type de piège peut correspondre à d'anciens réservoirs de gaz ou d'hydrocarbures épuisés par des exploitations antérieures. Une autre façon de piéger le CO_2 et de l'injecter dans des aquifères salins profonds pour lesquels la migration de fluides est très lente (piégeage hydrodynamique). Dans ce dernier cas le système peut être ouvert par rapport à la surface, mais les migrations très lentes des fluides permettent d'isoler le CO_2 en profondeur pour de longues périodes (millions d'année) (Gunter *et al.*, 2004) (fig. 8). Ce type de piège nécessite une connaissance préalable du système hydrogéologique du bassin afin de connaître les vitesses et les chemins de migrations des fluides.

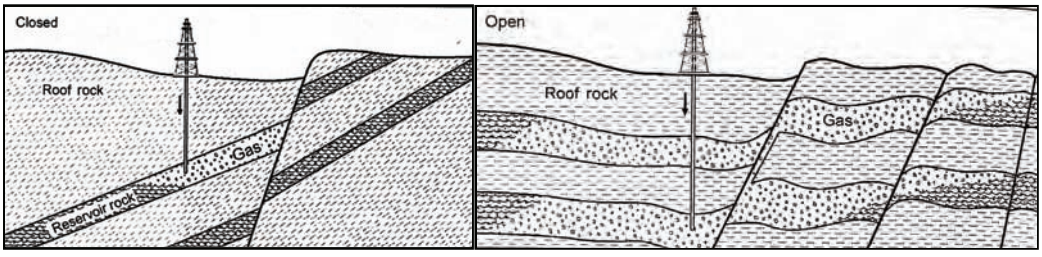


Figure 8 - Exemples de piégeage hydrostratigraphique (à gauche) et hydrodynamique (à droite) (Gunter *et al.*, 2004)
Le piégeage hydrostratigraphique correspond à un système fermé, isolé de la surface. Le piégeage hydrodynamique correspond à un système ouvert mais dans lequel les circulations de fluides sont lentes (flux de ~1 cm/an).

A l'échelle du réservoir, le CO_2 injecté peut rester dans son état supercritique et ne pas se mélanger aux fluides initialement présents et former ce que l'on appelle une bulle (piège physique) (« bubble » dans la figure 9). Il peut également se dissoudre dans les eaux de formations de la roche et subir un ensemble de réactions qui permettront de le piéger pour différentes échelles de temps. La dissolution du CO_2 se fait selon la réaction suivante:

$$CO_2 + H_2O \Rightarrow H_2CO_3 \Rightarrow H^+ + HCO_3^- \text{ (pH moyen)} \qquad \text{(éq. 10)}$$

Ce CO_2 dissous est donc piégé dans les eaux connées (piégeage par solubilité) (« CO_2-formation water reactions » dans la figure 9). Une fois dissous le CO_2 joue le rôle d'acide est entraine la dissolution de certains minéraux (feldspaths, carbonates, minéraux argileux)

(« CO_2-host-rock reactions » dans la figure 9) ce qui a pour effet de neutraliser le milieu par formation des ions carbonatés tels que HCO_3^- ou CO_3^{2-} selon le pH du système (piégeage ionique). Ces nouvelles espèces carbonatées vont à leur tour réagir avec des ions présents dans les fluides et former de nouveaux minéraux. Par exemple la présence simultanée dans un fluide d'espèces carbonatée et de Ca^{2+}, Fe^{2+} et Mg^{2+} peut déclencher la précipitation de carbonates tels que la calcite, la sidérite, la magnésite (piégeage minéral). Les différents types de piégeage énoncés ci-dessus semblent être sécurisants sur le long terme, et plus particulièrement le piégeage hydrostratigraphique et le piégeage minéral (Gunter *et al.*, 2004).

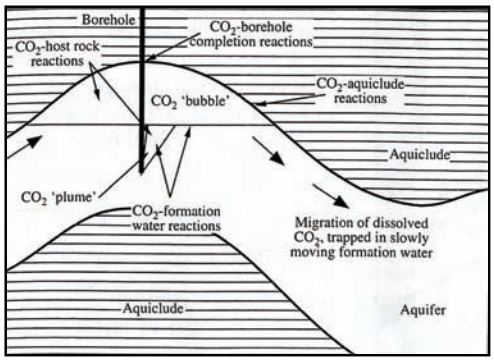


Figure 9 - Schéma des différentes interactions du CO_2 dans un réservoir (Rochelle et al., 2004)

La caractérisation d'une formation réservoir répondant aux garanties d'un piégeage hydrostratigraphique efficace est spécifique à chaque site de stockage potentiel (Rochelle *et al.*, 2004). En ce qui concerne le piégeage minéral différentes études ont montré les potentialités du stockage carbonique en profondeur, soit par les études de cas naturels (Moore *et al.*, 2005, Watson *et al.*, 2004) soit par des modélisations (Moore *et al.*, 2005, Palandri et Kharaka, 2005). Les conséquences du CO_2 sur la roche sont généralement une dissolution rapide des carbonates et des hydroxydes de fer (Kharaka *et al.*, 2006), mais pour les carbonates, ce type de réaction peut être envisagé à court terme (Gaus *et al.*, 2005). A plus long terme la dissolution du feldspath et/ou des carbonates est prépondérante et entraîne la formation soit de dawsonite, de kaolinite, de carbonates et/ou de calcédoine et la formation d'une porosité secondaire (Moore *et al.*, 2005, Watson *et al.*, 2004, Kharaka *et al.*, 2006, Gaus *et al.*, 2005, Gaus *et al.*, 2004). Certaines études se basent également sur la possibilité de stockage de CO_2 « pollué » au H_2S et SO_2 dans des formations riches en fer qui entrainerait un piégeage minéralogique dans des carbonates ferreux (Palandri et Kharaka, 2005).

I.5.2. Conséquences du CO_2 sur une roche couverture

Une accumulation de CO_2 dans un réservoir, peut rester stable pendant des millions d'années comme le prouvent les cas naturels. Cette stabilité est due en partie à la présence de roches imperméables scellant le réservoir (couverture) et empêchant les migrations ascendantes des fluides (gaz, eau, hydrocarbures). Une fragilisation de la couverture faciliterait donc les fuites des fluides dans les séries sus-jacentes. Pour le CO_2, les fuites à travers la couverture, liées aux réactions induites par le CO_2 lui-même (« CO_2-aquiclude reactions » dans la figure 9), semblent négligeables par diffusion (Gaus *et al.*, 2005). Le risque pourrait cependant provenir de circulations de CO_2 à travers des fractures (NASCENT project, 2005, Pearce *et al.*, 2003a). Cette instabilité peut être liée soit au phénomène d'injection/prélèvement (Orlic, 2003), soit à une fracturation du cap-rock par pression du gaz

trop importante (Hildebrand *et al.*, 2004) soit à la tectonique avec déclanchement de séisme et circulation de CO_2 profond le long des failles (Irwin *et al.*, 1980).

I.5.3. Conséquences du CO_2 sur le puits d'injection

Nous avons vu ci-dessus que le piège pouvait être fragilisé par la présence de failles jouant le rôle de drain pour les migrations de fluides. L'implantation de forages peut également jouer le même rôle et induire une fuite de gaz le long du puits (« CO_2-borehole completion reactions » dans la figure 9). Ce risque est valable pour le(s) puits d'injection et pour les anciens puits abandonnés recoupant le cap-rock.

I.5.4. Risques à long terme du stockage souterrain du CO_2

Comme il est indiqué ci-dessus, les conséquences de l'injection de CO_2 sont très variées au niveau des réactions chimiques et physiques induites. Elles peuvent conduire soit à une amélioration de la stabilité du réservoir et du cap-rock soit à une dégradation du système. C'est pourquoi la mise en place du piégeage et du stockage de CO_2 nécessite l'obtention préalables de données sur chaque zone potentielle de stockage, par l'étude de la nature du réservoir (fluide, minéralogie…), du cap-rock (minéralogie, porosité, épaisseur…), du contexte géologique, ces données étant spécifiques à chaque site (Rochelle *et al.*, 2004). Mais plus globalement il existe d'autres risques potentiels qui doivent être pris en compte au niveau du piège mais aussi dans les zones sus-jacentes, dans le cas où justement la déstabilisation du système entraînerait des fuites de CO_2, en dehors de sa zone de stockage. Ainsi sur un site de stockage potentiel, il est nécessaire de prévenir une contamination des aquifères sus-jacents (alimentation en eau potable) ou une fuite de gaz à la surface du sol, le CO_2 étant plus dense que l'air. Des systèmes de mesure sont donc primordiaux pour surveiller et alerter.

Préalablement aux futures mises en place d'injection et de stockage de CO_2 anthropique, il est donc nécessaire de connaitre les différents facteurs influançant la stabilité/instabilité d'un piège (Bachu, 2003). La connaissance des facteurs favorables à la stabilité d'un futur site de stockage peut être abordée par l'étude de réservoirs analogues naturels où les accumulations de CO_2 dans certains cas sont restées stables pendant des millions d'années. C'est le cas du site de Montmiral en France où le forage V.Mo.2 traverse des niveaux réservoirs de CO_2 naturel. Ce piège de CO_2 en domaine sédimentaire est situé dans le Bassin de Valence pour lequel, le contexte géologique et présenté dans le chapitre suivant.

II. Contexte géologique

Le site de Montmiral avec le forage V.Mo.2 implanté dans un réservoir naturel de CO_2, a fait partie des sites choisis en tant qu'analogue au stockage de CO_2 anthropique (NASCENT project, 2005). Ce site est implanté dans le Bassin de Valence situé entre Lyon au Nord et Valence au Sud. Ce chapitre présente l'évolution géologique de la zone du Bassin de Valence, du Paléozoïque avec l'histoire Varisque (420-290 Ma) au Mésozoïque et au Cénozoïque avec la mise en place de bassins sédimentaires déformés par les orogenèses pyrénéenne et alpine (250 Ma-actuel). Ce chapitre présente également les données hydrogéologiques des différentes formations sédimentaires du Bassin de Valence et évoque la province carbo-gazeuse dont le forage V.Mo.2 fait partie.

II.1. BASSIN DE VALENCE

Le Bassin de Valence également appelé Bassin du Bas-Dauphiné, est situé entre les villes de Lyon au Nord, Valence au Sud et Voiron à l'Est (fig. 10). Il est orienté selon un axe NS le long duquel il s'étend sur plus de 100 km avec une largeur d'environ 60 km. Il est limité au Nord par le plateau calcaire jurassique de l'île Crémieux et le fleuve Rhône, à l'Ouest par les terrains paléozoïques du Massif Central, à l'Est par les massifs du Vercors et de la Chartreuse, du domaine chevauchant alpin (fig. 11) et au Sud par une ride E-O formée pendant l'orogénèse pyrénéenne (fig. 10). Les terrains affleurant se rattachent principalement au Miocène et au Pliocène. Ils forment des plateaux de faible altitude entaillés par les dépôts fluvio-glaciaires du Quaternaire. Les rares affleurements cénozoïques ou mésozoïques sont localisés uniquement en bordure du Bassin (Chiron et Kerrien, 1979). Le substratum du Bassin de Valence est constitué de terrains paléozoïques que l'on retrouve à l'affleurement dans le Massif Central et qui appartiennent principalement à la chaîne dite varisque ou hercynienne. En discordance sur ces formations paléozoïques, reposent d'abord les séries sédimentaires mésozoïques liées à l'évolution téthysienne, puis les formations cénozoïques liées à l'individualisation du Bassin de Valence par rapport au domaine téthysien (Debrand-Passard *et al.*, 1984). L'ensemble des séries sédimentaires du Bassin de Valence atteignent une épaisseur maximale d'environ 5000 m (Lienhardt et Pachoud, 1974 ; Deville et *al.*, 1994).

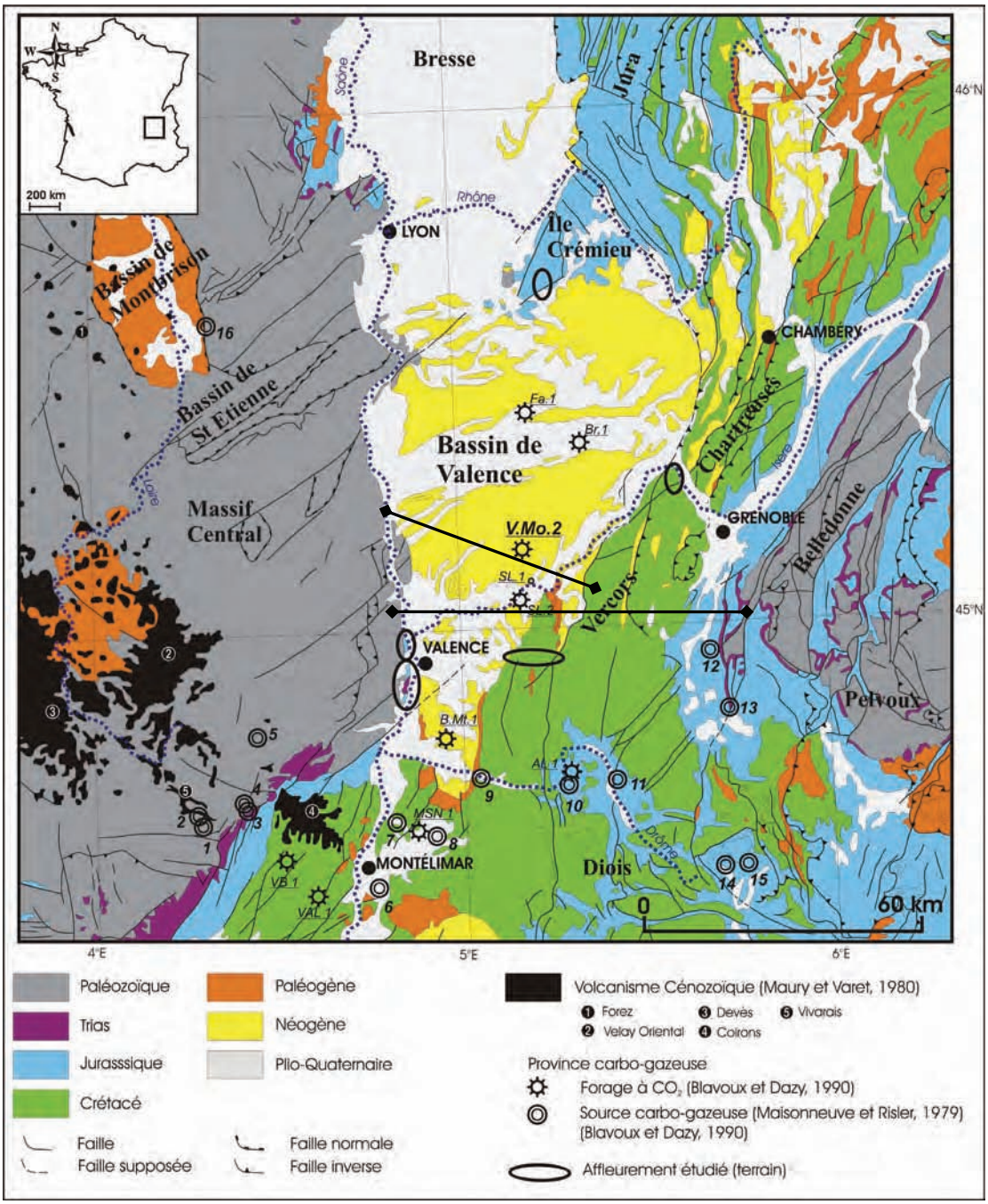


Figure 10 - Bassin de Valence: contexte géologique et présence du CO_2 (BRGM, 2003)
Sources carbo-gazeuses : 1 Jaujac, 2 Neyrac, 3 Vals, 4 Asperjoc, 5 Dornas, 6 Allan, 7 Condillac, 8 Pont de Barret, 9 Aouste, 10 Aurel, 11 Aix en Diois, 12 Monestier de Clermont, 13 Cornillon en Trièves, 14 St Pierre d'Argenson, 15 Aspres, 16 St Galmier.
Forages à indices de CO_2 : VAL1 Valvignères, VB 1 Villeneuve de Berg, MSN 1 Marsanne, AL1 Aurel, B.Mt.1 Montoison, SL 2 Saint Lattier, V.Mo.2 Montmiral, Br.1 Brézins, Fa.1 Faramans
Les zones d'échantillonnage correspondent aux affleurements étudiés sur le terrain (cf. chapitre III et VII)
La droite E-W correspond à la coupe figure 11.
La droite WNW-ESE correspond à la coupe figure 20.

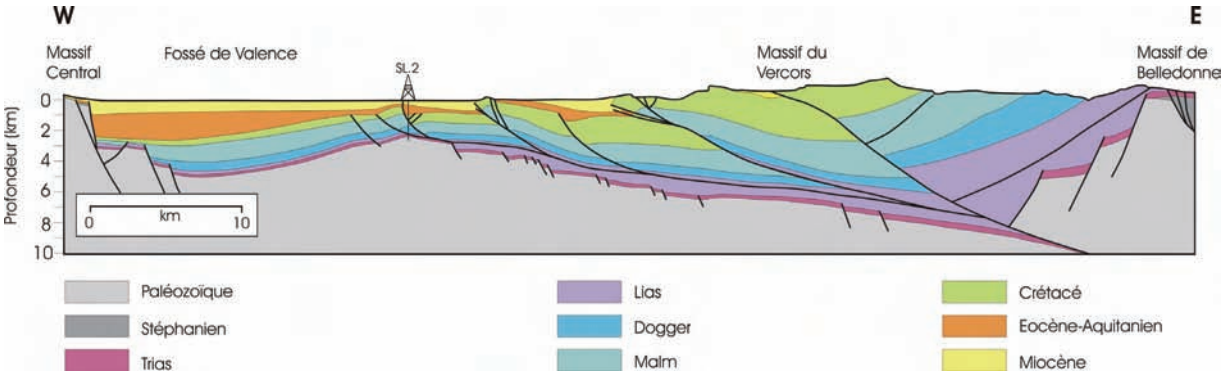


Figure 11 - Coupe du Bassin de Valence (Deville *et al.*, 1994)

II.1.1. Contexte géologique

1) La Chaîne varisque (ou hercynienne)

Cette partie a été rédigée grâce aux compilations et travaux de différents auteurs (Faure *et al.*, 2008, Faure *et al.*, 1997, Fernandez *et al.*, 2002, Faure *et al.*, 2005, Géologie de la France, 2007). La chaîne varisque résulte d'une succession de rifting, de subduction et de collision entre quatre principales plaques (Gondwana, Laurentia, Baltica et Siberia) et trois microplaques (Avalonia, Iberica-Armorica et Bohémia). Les vestiges affleurant de cette chaîne s'étendent du Portugal à la République Tchèque (fig.12).

L'orogenèse varisque s'est déroulée du Silurien au Carbonifère c'est-à-dire globalement de 420 Ma à 290 Ma. Le Massif Central français appartenant à l'ancien continent du Gondwana est constitué d'un empilement de six unités tectoniques principales dont l'architecture actuelle a été structurée lors de six évènements tectoniques successifs. Ces six évènements peuvent être regroupés en deux phases principales (fig. 13):

De **420 Ma à 320 Ma** l'histoire hercynienne correspond à la phase de collision entre les diverses plaques citées ci-dessus dont l'empilement constituera la Chaîne Varisque. Cette période regroupe quatre stades (D0 à D3) de métamorphisme variable.

L'évènement D0 (Silurien) correspond à la subduction de la plaque gondwanienne sous la plaque armoricaine, entrainant un métamorphisme haute pression de matériel océanique et continental. Les conditions de ce métamorphisme sont 1,5 à 2 GPa (c. à d. 15 à 20 kbar) et 650 à 750°C.

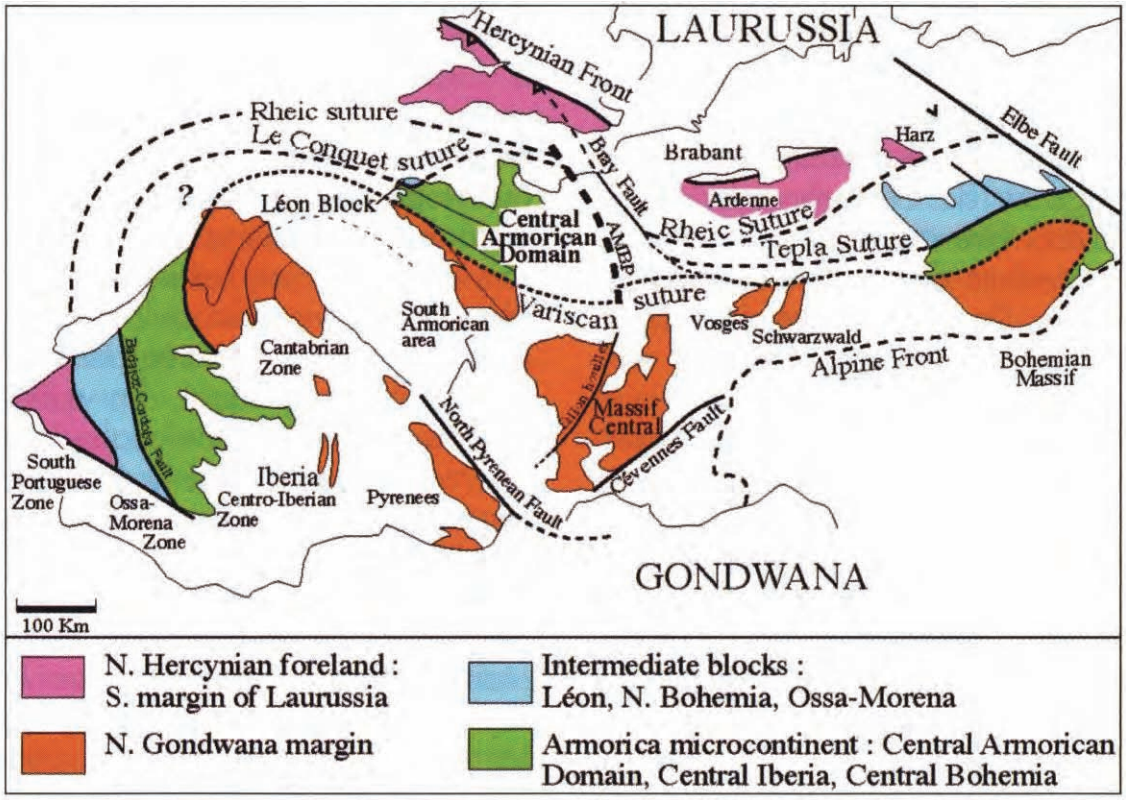


Figure 12 - Carte des affleurements de la chaîne Varisque et plaques impliquées (Faure *et al.*, 2008)

Cette subduction entraîne la fermeture de l'océan Médio-Européen dont la suture passe actuellement par le sud de la Bretagne et dans la partie Nord des Vosges. Cet évènement est également appelé Eo-varisque. Dans le Sud du Massif Central, au niveau des Cévennes et de la Montagne Noire des plateformes carbonatées se mettent en place à partir du Cambrien inférieur et fonctionneront jusqu'au Carbonifère moyen.

L'évènement D1 correspond à la remontée des roches haute-pression formées pendant l'évènement D0, à la faveur d'un raccourcissement de direction NE-SW à NW-SE. Cette remontée entraîne une décompression quasi-isotherme des roches haute pression, jusqu'à des conditions de 0,7 ± 0,5 GPa et 700 ± 50 °C, déclenchant une anatexie des métapélites et des métabasites. C'est le premier épisode à migmatites (Migmatite I). Cet évènement est également appelé Médio-varisque.

Le Dévonien moyen à supérieur correspond à un stade intermédiaire entre les évènements D1 et D2. Il est marqué dans le Massif Central, par la formation du bassin océanique de la Brévenne et de l'arc du Morvan. A l'échelle locallle la plaque Gondwana-Armorica subducte la plaque Laurussienne (Laurentia, Baltica, Avalonia). En arrière du front de subduction, sur la plaque gondwanienne se développe un système d'arc magmatique (par ex. Morvan) et des bassins en extension pouvant devenir des bassins océaniques (par ex. Brévenne) (Faure *et al.*, 1997). A l'échelle de la chaine, il semblerait qu'il y ait des changements dans les régimes de contrainte extensif ou compressif, à la fois spacialement et temporellement (Faure *et al.*, 1997 ; Lescuyer *et al.*, 1998). C'est dans ce contexte que se mettent en place les amas sulfurés, entre autres du Massif Central (Chizeuil, Chessy et Saint Bel), du Massif Armoricain (Bodennec et La Porte aux Moines) de l'Ibérie (Province pyriteuse sud-ibérique) et du Maroc (Southern Meseta) (Lescuyer *et al.*, 1998).

L'évènement D2 (Dévonien terminal à Carbonifère inférieur) correspond à la fermeture de l'océan Rhéique puis à la collision entre le Gondwana et le Laurussia (continent regroupant le Laurentia, le Baltica et l'Avalonia). Dans le Massif Central le bassin océanique de Brévenne se ferme également. Métamorphiquement ce stade correspond à l'enfouissement des roches selon des conditions de moyenne pression et moyenne température de type barrovien (0,7 à 1 GPa et 500 à 600 °C). La linéation d'allongement associée à ce métamorphisme est de direction NW-SE avec des mouvements vers le NW. A la fin de cet épisode se mettent en place les plutons granitiques hyper-alumineux syn-cinématiques (Guéret, Livradois).

L'évènement D3 (Carbonifère Moyen-Viséen) diffère selon les zones. Les zones externes de la chaîne (c. à d. Montagne Noire, Ardennes) restent en compression selon le raccourcissement global NE-SW. Dans le Sud du Massif Central, c'est dans la Montagne Noire que l'évènement D3 est marqué par une déformation ductile syn-métamorphisme, de direction NE-SW avec un mouvement en chevauchement vers le Sud. Le versant S-E de la Montagne Noire correspond à un bassin d'avant-pays. Dans les zones internes de la chaine, comme le Nord du Massif Central l'extension syn-orogénique débute selon la direction NW-SE avec la mise en place d'un magmatisme acide à intermédiaire par fusion de croûte avec une composante mantellique et d'un volcanisme donnant la série des « tufs anthracifères » (branche N-E du Massif Central). Autour de 330 Ma une phase d'anatexie se produit et entraîne la formation des migmatites (Migmatites II) du dôme de la Montagne Noire et des migmatites pre-Velay. Les évènements D2 et D3 sont également appelés Néo-varisques et ne sont pas marqués par des évènements métallifères.

De **320 à 290 Ma** c'est la phase tardive de l'orogenèse hercynienne pendant laquelle le régime extensif entraîne l'effondrement de la chaîne. Cette phase regroupe les évènements D4 et D5.

L'évènement D4 est marqué par une extension NW-SE avec une mise en place syn-cinématique de plutons leucogranitiques (Brâme, Millevaches) et monzogranitiques (Margeride, Mont Lozère, Aigoual).

L'évènement D5 (Stéphanien) montre une direction maximum d'allongement plutôt N-S. Ce contexte tectonique induit localement la formation de bassins houillers intra-montagneux, tel que le bassin de Saint-Etienne affleurant à l'Ouest du Bassin de Valence ou le Bassin de Graissessac (fig. 10 et 14). Cette période est également marquée par un sous-plaquage de magmas basiques en base de croûte entraînant une granulitization généralisée de la croûte basale et la formation de magmas donnant le dôme du Velay (épisode à migmatites III). Cette granulitization de la croûte inférieure libère des fluides à l'origine des pics métallifères à Au $\pm$ Sb, à W $\pm$ Sn, et métaux rares (Ta, Nb, Be et Li) formant les principaux districts métallifères du Massif Central (Au $\pm$ Sb : La Marche, Les Biards, Cévennes, St Yrieix, Salsigne ; W $\pm$ Sn : Limousin Nord, Châtaigneraie, Cévennes ; terres rares : Nord Limousin) (Bouchot *et al.*, 2005). La mise en place de ces gisements se fait à des profondeurs variables, entre 1 km et plus de 15 km. Au Stéphanien terminal les minéralisations sont plus éparses avec des gisements à Zn, Ag, Ge et fluorite-sidérite dans l'Albigeois, à fluorine-sidérite dans le Rouergue (Michard *et al.*, 1990).

La période du **Permien** correspond à la phase de relaxation de la chaîne hercynienne, pendant la transition entre l'orogenèse hercynienne et le rifting téthysien mésozoïque. A cette époque, les bassins continentaux fonctionnent toujours tandis que la chaîne hercynienne subit une pénéplanation intense. Des minéralisations se mettent en place à des profondeurs inférieures à 500 m, en Auvergne (Pb-Zn-Ag) et dans le Morvan (quartz, fluorine, Pb, Ag) (Michard *et al.*, 1990). Le Permien est également une période majeure de

concentration d'uranium entre 290 et 260 Ma avec dans le Massif Central, les gisements du Morvan, de Piegut, de Margnac et du Forez (Cathelineau *et al.*, 1990). Ces gisements seraient issus d'une remobilisation par des fluides hydrothermaux, de l'uranium des granites mis en place autour de 320 Ma. Ces fluides hydrothermaux se développant pendant la phase d'extension permienne circulent le long de discontinuités liées à la mise en place des granites eux-mêmes (Cuney *et al.*, 1990).

Dans le Bassin de Valence, aucune formation stéphanienne ou permienne n'a été décrite, mais il existe le bassin houiller du Bas-Dauphiné, reconnu uniquement en forage et se situe grossièrement au Nord du plateau de Vienne, entre Lyon et l'Île Crémieu (BRGM, 1980 ; Debrand-Passard *et al.*, 1984) (fig. 15). La zone du Bassin de Valence faisait partie des domaines continentaux soumis à l'érosion de la chaîne varisque.

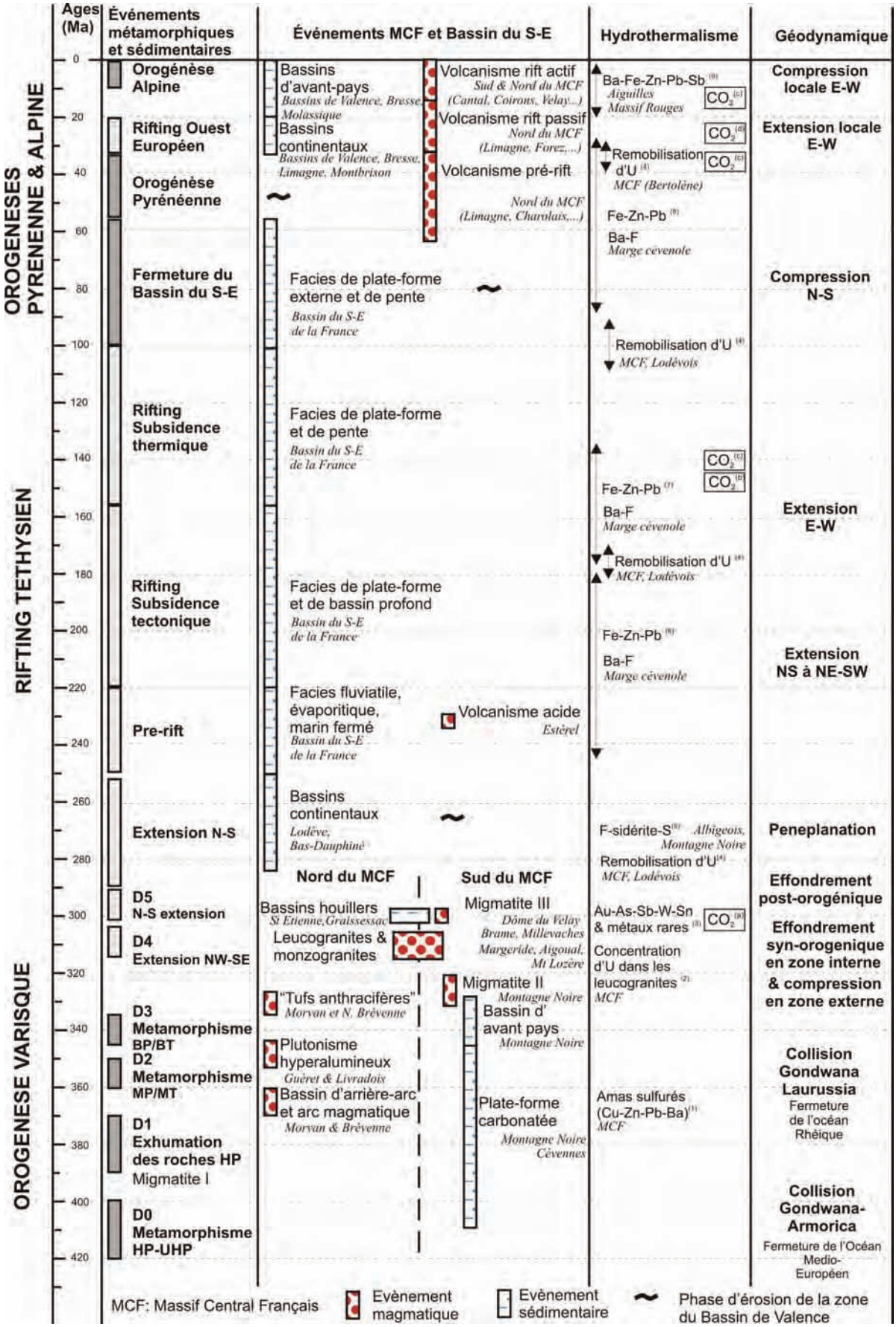

Ages (Ma)
Événements métamorphiques et sédimentaires
Événements MCF et Bassin du S-E
Hydrothermalisme
Géodynamique
OROGENESES PYRENENNE & ALPINE
RIFTING TETHYSIEN
OROGENESE VARISQUE
Orogénèse Alpine
Rifting Ouest Européen
Orogénèse Pyrénéenne
Fermeture du Bassin du S-E
Rifting Subsidence thermique
Rifting Subsidence tectonique
Pre-rift
Extension N-S
D5 N-S extension
D4 Extension NW-SE
D3 Metamorphisme BP/BT
D2 Metamorphisme MP/MT
D1 Exhumation des roches HP
Migmatite I
D0 Metamorphisme HP-UHP
Bassins d'avant-pays
Bassins de Valence, Bresse, Molassique
Bassins continentaux
Bassins de Valence, Bresse, Limagne, Monthrison
Volcanisme rift actif
Sud & Nord du MCF (Cantal, Coirons, Velay...)
Volcanisme rift passif
Nord du MCF (Limagne, Forez,...)
Volcanisme pré-rift
Nord du MCF (Limagne, Charolais,...)
Facies de plate-forme externe et de pente
Bassin du S-E de la France
Facies de plate-forme et de pente
Bassin du S-E de la France
Facies de plate-forme et de bassin profond
Bassin du S-E de la France
Facies fluviatile, évaporitique, marin fermé
Bassin du S-E de la France
Volcanisme acide
Estérel
Bassins continentaux
Lodève, Bas-Dauphiné
Nord du MCF
Sud du MCF
Bassins houillers
St Etienne, Graissessac
Leucogranites & monzogranites
Migmatite III
Dôme du Velay Brame, Millevaches Margeride, Aigoual, Mt Lozère
"Tufs anthracifères"
Morvan et N. Brévenne
Migmatite II
Montagne Noire
Bassin d' avant pays
Montagne Noire
Plutonisme hyperalumineux
Guéret & Livradois
Bassin d'arrière-arc et arc magmatique
Morvan & Brévenne
Plate-forme carbonatée
Montagne Noire Cévennes
Ba-Fe-Zn-Pb-Sb
Aiguilles Massif Rouges
Remobilisation d'U
MCF (Bertolène)
Fe-Zn-Pb
Ba-F
Marge cévenole
Remobilisation d'U
MCF, Lodévois
Fe-Zn-Pb
Ba-F
Marge cévenole
Remobilisation d'U
MCF, Lodévois
Fe-Zn-Pb
Ba-F
Marge cévenole
F-sidérite-S
Albigeois, Montagne Noire
Remobilisation d'U
MCF, Lodévois
Au-As-Sb-W-Sn & métaux rares
Concentration d'U dans les leucogranites
MCF
Amas sulfurés (Cu-Zn-Pb-Ba)
MCF
Compression locale E-W
Extension locale E-W
Compression N-S
Extension E-W
Extension NS à NE-SW
Peneplanation
Effondrement post-orogénique
Effondrement syn-orogenique en zone interne & compression en zone externe
Collision Gondwana Laurussia
Fermeture de l'océan Rhéique
Collision Gondwana-Armorica
Fermeture de l'Océan Medio-Européen
MCF: Massif Central Français
Evènement magmatique
Evènement sédimentaire
Phase d'érosion de la zone du Bassin de Valence

Figure 13 - Page précédente : Synthèse des évènements varisques dans le Massif Central (MCF) et de l'évolution Méso-Cénozoïque du Bassin du S-E
Orogène Varisque d'aprés : Faure *et al.* (2008). Rifting Téthysien d'après Debrand-Passard et *al.* (1984), Lemoine et *al.* 1986. Orogénèses Pyrénéenne et Alpine d'après : Choukroune et *al.* (1973), Deville et Sassi (2006), Philippe et *al.* (1998), Ziegler (1992). Volcanisme Cénozoïque-actuel du MCF d'après : Merle et Michon (2001), Michon et Merle (2001).
(1) Lescuyer *et al.* (1998) ; (2) Cuney et *al.* (1990) ; (3) Bouchot et *al.* (2005); Boiron et *al.* (2003); Lerouge et *al.* (2000); Gama, S. (2000); Ramboz et *al.* (1985) ; (4) Bonhomme et *al.* (1987), Cathelineau et *al.* (1990); Lancelot et *al.* (1995) ; (5) Lhégu et *al.* (1982); (6) Aubague et *al.* (1988), Bonhomme et *al.* (1987), Clauer et *al.* (1997), Lhégu et *al.* (1982); Sureau & Le Nindre (1987); (7) Lhégu et *al.* (1982); Macquar et *al*. (1988); (8) Leach et *al.* (2001); Rouvier et *al.* (2001) ; (9) Polliand & Moritz (1999).
(a) Boiron et *al.* (2003), Bouchot et *al.* (2005); (b) Ramboz & Charef (1988) ; (c) Edon et *al.* (1994); Guilhaumou et *al.* (1996) ; (d) Blavoux & Dazy (1990), Maisonneuve & Risler (1979).

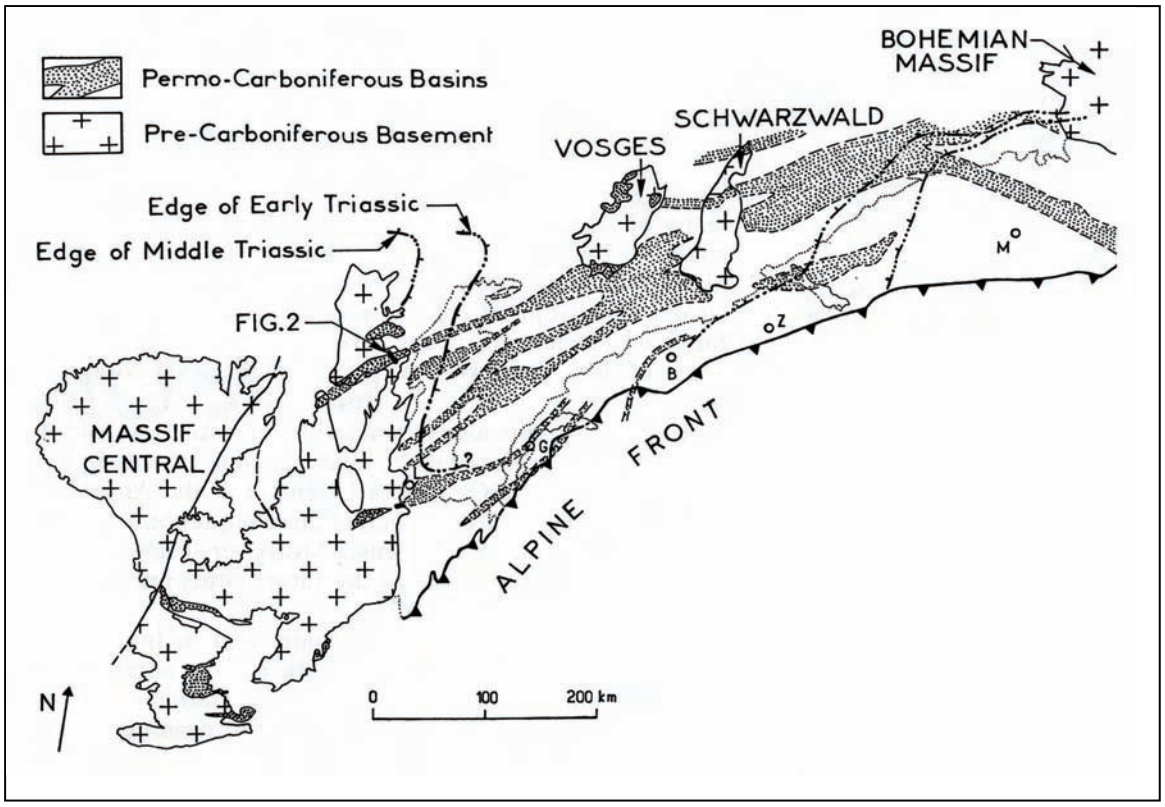


Figure 14 - Les bassins stéphano-permiens de l'effondrement de la chaine hercynienne (Ménard et Molnar, 1988)

2) Le Paléozoïque du Bassin de Valence

Au niveau du Bassin de Valence le socle paléozoïque est mal connu car enfoui sous les dépôts sédimentaires mézo-cénozoïques. Le seul affleurement est situé à l'ouest de l'Île Crémieu. Il présente un granite de type tardi-migmatitiques à biotite, et des schistes (BRGM, 1980). Une cartographie du socle a été réalisée par Debrand-Passard et. al (1984) à partir des données de forages, de sismiques et de géophysique (fig. 15). Les roches ont été classées selon leur comportement géophysique (gravimétrie et magnétisme). Sous la partie Ouest du Bassin de Valence les roches sont à granite prédominant et semblent présenter un comportement géophysique similaire aux roches du dôme migmatitique du Velay. Plus à l'Est le socle correspond à des roches cristallophylliennes indifférenciées et de métamorphisme de contact. C'est dans cette partie que sont implantés les forages de Faramans 1, Brézins 1, Montmiral 2, Saint Lattier 1 et 2, et Montoison 1 (cf. logs en annexe 1). Enfin dans la partie Est du Bassin de Valence, les roches sont à dominante granitique. En effet les forages de Bizonnes 1 et Paladru 1 traverse des roches de type

granite à deux micas ou à biotite (cf. logs en annexe 1). Malgré le manque de détail du substratum du bassin, par analogie avec la description lithologique de la région du Velay (Ledru *et al.*, 2001), on peut émettre l'hypothèse que le socle de la partie Ouest du Bassin de Valence correspond à la continuité Est du dôme granitique du Velay. Les roches crystallophylliennes de la partie centrale du bassin où sont implantés les forages de V.Mo.2 et Saint Lattier pourraient appartenir à l'unité gneissique inférieure ou supérieure dans lesquelles s'insère le Dôme du Velay (Ledru *et al.*, 2001).

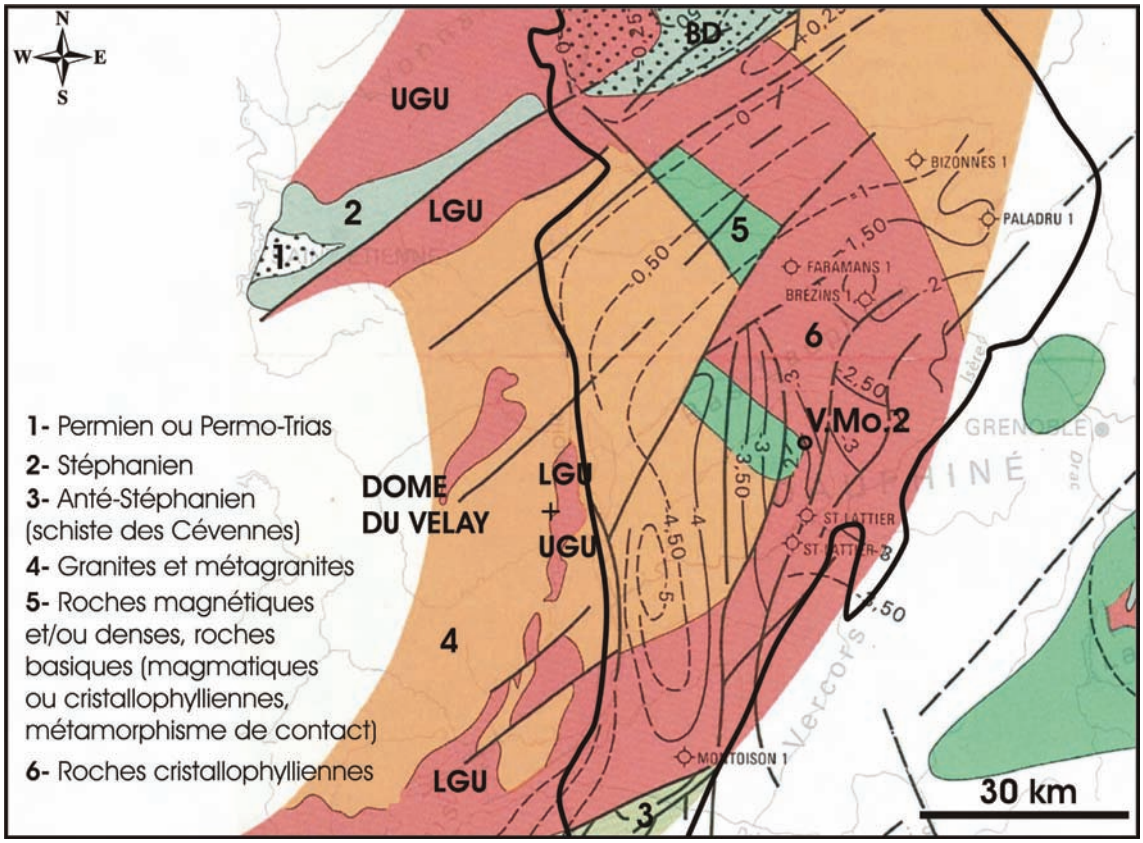


Figure 15 - Le substratum du Bassin de Valence : essai de corrélation avec les unités connues (Debrand-Passard *et al.*, 1984)
Les deux lignes épaisses délimitent les bordures ouest et est du Bassin de Valence. Les termes UGU (Upper Gneiss Unit), LGU (Lower Gneiss Unit) sont issus de Ledru et *al.* (2001). Les courbes fines (pleine et en tireté) sont les isohypses du toit du socle, en kilomètres. Les courbes d'épaisseur intermédiaire correspondent aux failles. BD correspond au Bassin houiller du Bas-Dauphiné.

3) Mésozoïque

L'héritage de l'orogenèse varisque se marque tectoniquement par de grands accidents NE-SW comme la faille des Cévennes, de Nîmes, et de la Durance qui vont participer à la structuration méso-cénozoïque, du Bassin du S-E.

L'évolution mésozoïque de la zone du bassin de Valence peut se diviser en deux grandes phases, le rifting téthysien et l'orogenèse pyrénéenne (fig. 13).

Rifting téthysien

Au cours de cette phase, la zone du Bassin de Valence appartient au plus grand domaine du Bassin du Sud-Est. Elle se situe en bordure sud de l'éperon lyonnais qui constitue une zone haute de direction varisque, au cours de l'évolution mésozoïque du Bassin du S-E (Debrand-Passard *et al.*, 1984). Le Bassin du S-E quant à lui appartient à la marge passive Nord-ouest de la Téthys (Lemoine *et al.*, 1986a). Au **Trias** l'Afrique commence à se séparer de l'Amérique du Nord et coulisse par rapport à la plaque européenne avec un mouvement sénestre (Tapponnier, 1977). Ce contexte distensif est à l'origine de la phase de pré-rift téthysien caractérisée par une extension E-W (Bergerat et Martin, 1993) et marquée par la mise en place d'un bassin peu profond salifère sur les terrains paléozoïques (fig. 16). La phase de pré-rift est suivie au **Carnien** par la phase de rifting (*s.s.*) et la subsidence s'accentue de plus en plus au cours du Trias, les faciès devenant de plus en plus marins au Rhétien (Debrand-Passard *et al.*, 1984). Au cours du **Lias-Dogger**, le rifting téthysien s'amorce franchement et la subsidence tectonique est maximale (fig. 17).

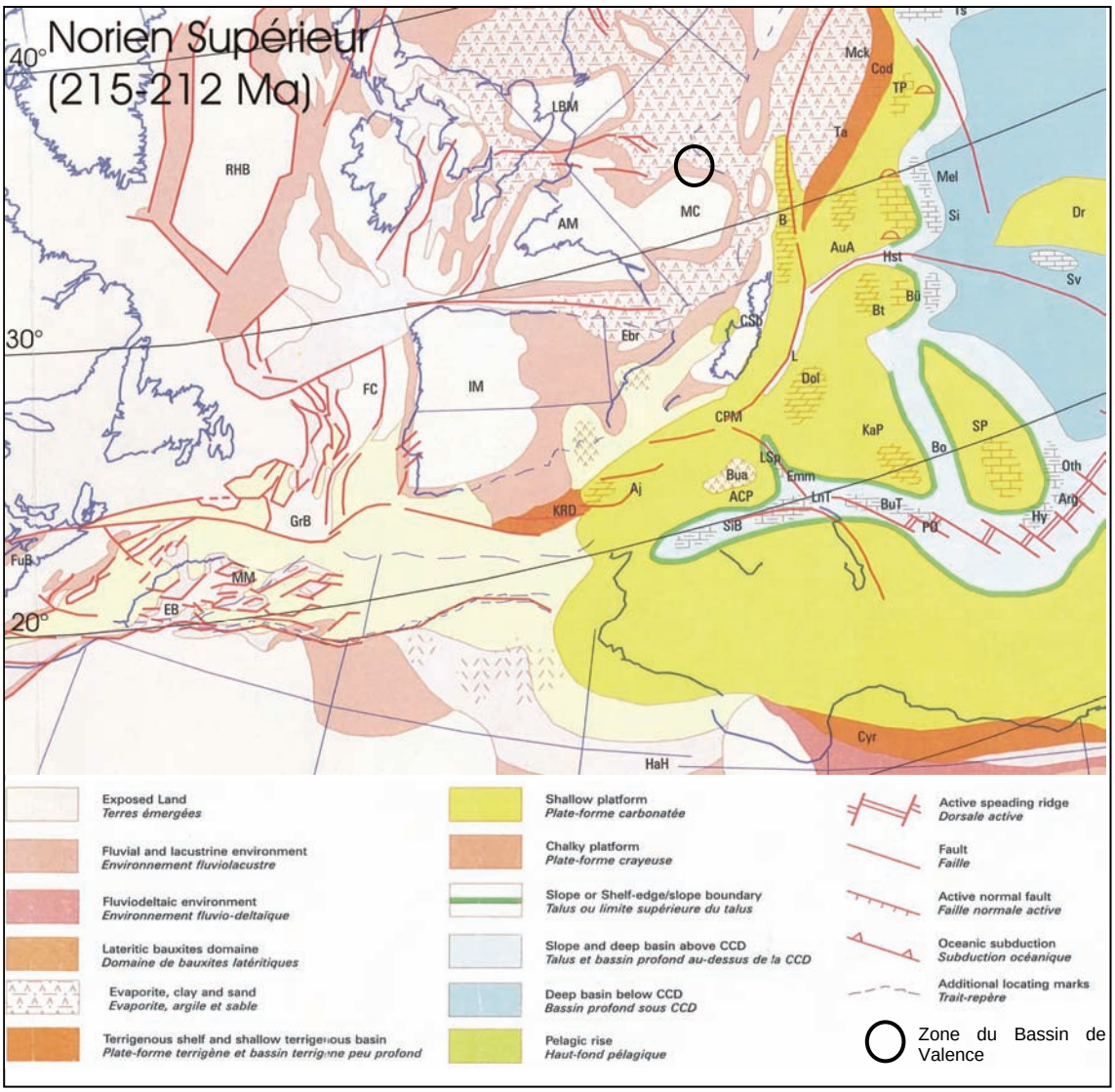


Figure 16 - Carte paléoenvironnementale de la bordure N-W de la Téthys (Norien Supérieur) (Dercourt *et al.*, 1993)

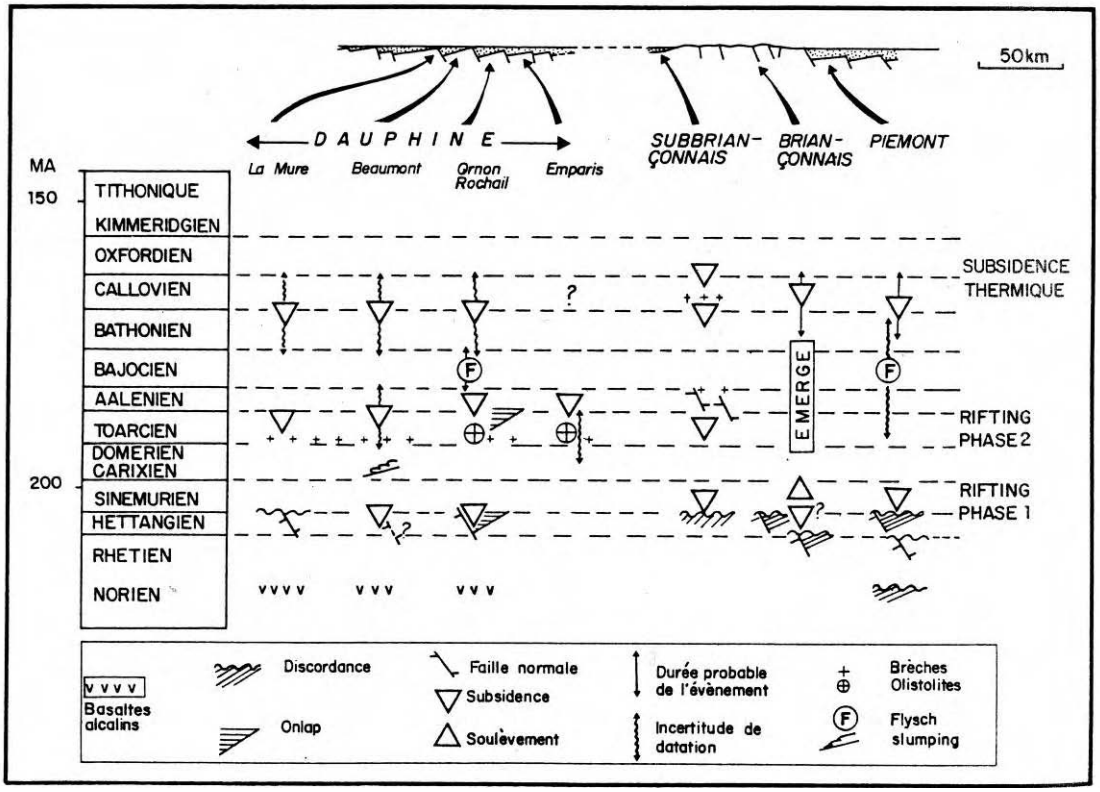


Figure 17 - Phases de subsidence de la marge téthysienne (Lemoine *et al.*, 1986a).

La période du **Malm au Crétacé** correspond à la phase de subsidence thermique du rifting (Lemoine *et al.*, 1986a) (fig. 17). Le maximum d'enfouissement du Bassin est atteint à la fin de la phase de subsidence thermique, pendant le Crétacé Moyen (~110 Ma) (Sureau et Steinberg, 1992 ; Roure *et al.*, 1994). Cet enfouissement est marqué par la maturation des Terres Noires jurassiques au centre du bassin et par la migration des hydrocarbures vers les zones de moindre pression des bordures du bassin où ils sont piégés dans les inclusions fluides. Cette maturation entraîne également la formation de gaz (CH_4, CO_2, N_2 et H_2S) avec un enrichissement en gaz lourds vers les zones profondes du bassin (Guilhaumou *et al.*, 1996). La période oxfordienne est également marquée au centre du bassin par l'halocinèse des évaporites triasiques, associée à la circulation de fluides chauds salins et de fluides profonds à CO_2 (Edon *et al.*, 1994).

Cette période d'extension liée au rifting téthysien est marquée par plusieurs épisodes d'hydrothermalisme le long de failles principalement NE-SW à E-W. Ces failles limitent les dépôts de plate-forme du Bassin du S-E, du Massif Central constituant des hauts fonds dans la zone des Marges cévenole et ardéchoise. Un premier épisode de métallogénie triasique entraîne les minéralisations barytiques. Ensuite viennent se déposer des minéralisations à F +/- Ba, Zn, Fe dès la fin du Portlandien jusqu'au Jurassique Supérieur, et à Fe, Zn, Pb en deux épisodes principaux, l'un du Sinémurien et le deuxième au Bathonien-Callovien (Macquar *et al.*, 1990). L'âge de cet hydrothermalisme a cependant été remis en cause est replacé pendant l'Eocène inférieur à moyen (environs 50 à 40 Ma) par Rouvier et *al.* (2001) (cf. ci-dessous).

Dans le Bassin de Valence les sédiments se déposent sans hiatus important du Trias jusqu'au Crétacé Inférieur, avec une évolution des épaisseurs et des faciès du N-O au S-E (Lienhardt et Pachoud, 1974). Pendant toute cette période, la zone du Bassin de Valence présente des dépôts de faciès intermédiaires entre la zone nord du Bassin du S-E (Bresse, Franche-Comté, Jura, et le Sud de la Bourgogne) avec un environnement de dépôt de plate-forme et la zone Sud (Bassin Sub-alpin *sensu stricto*) correspondant à une sédimentation plus profonde, de type talus et bassin (Debrand-Passard *et al.*, 1984).

Peu de minéralisations hydrothermales ont été étudiées en zone Est du Massif Central bordant le Bassin de Valence. Ceci est dû au nombre faible d'affleurements mésozoïques dans cette bordure, le reste des dépôts mésozoïques du bassin étant enfouis sous les dépôts cénozoïques du Bassin de Valence. Cependant des minéralisations ont été décrites pour les quelques affleurements mésozoïques situés en bordure Ouest du Bassin de Valence (BRGM, 1978). Les minéralisations sont implantées à la fois dans les roches cristallines paléozoïques et dans les formations sédimentaires du Trias et du Jurassique. Les gîtes correspondent à des minéralisations soufrées (pyrite, galène, blende, barytines), fluorées (fluorite), silicatées (quartz, béryl). Par contre à l'Est, sur les terrains chevauchant du Vercors et de la Chartreuse les minéralisations sont moins abondantes.

Fermeture du Bassin du S-E et collision pyrénéenne

Au **Crétacé inférieur** (et même depuis le Jurassique), entraînée par l'Afrique l'Ibérie se sépare à son tour de l'Amérique du Nord et par conséquent se sépare de l'Europe entraînant la formation du Golfe de Gascogne (GG dans la figure fig. 18). Le mouvement de l'Ibérie par rapport à l'Europe est soit un coulissage sénestre le long de la faille nord-pyrénéenne (Tapponnier, 1977) soit une rotation anti-horaire (Choukroune *et al.*, 1973). Le Bassin du S-E acquiert une orientation E-W et la zone centrale du bassin se réduit, les dépôts de plate-forme externe devenant prépondérant (surtout à l'Aptien). Les bordures du Bassin notamment au niveau du Massif Central subissent une importante dénudation de la couverture sédimentaire avec une érosion estimée entre 2000 et 2500 m d'épaisseur (Ramboz et Charef, 1988 ; Bonijoly *et al.*, 1996 ; Pagel *et al.*, 1997 ; Barbarand *et al.*, 2001).

A la fin du Crétacé inférieur les zones de pente et de talus sont déstabilisées et entraînent la mise en place de slumps, de coulées de débris et de turbidites dans les niveaux Apto-Albiens, contrôlés par la tectonique et le diapirisme (Friès et Parize, 2003). Cette phase d'émersion et d'érosion est accompagniée de dépôts de bauxites dont la formation est contrôlée par la tectonique et l'eustatisme (Combes, 1990). Au **Crétacé supérieur** le mouvement de l'Ibérie et de l'Afrique est bloqué vers l'Est et acquiert une direction plus méridienne entraînant le début de la phase de convergence NS entre Afrique et Europe. Cette compression induit le déplacement progressif des dépôts marins du bassin du S-E vers l'Est et sa fermeture progressive (Debrand-Passard *et al.*, 1984) (fig. 13).

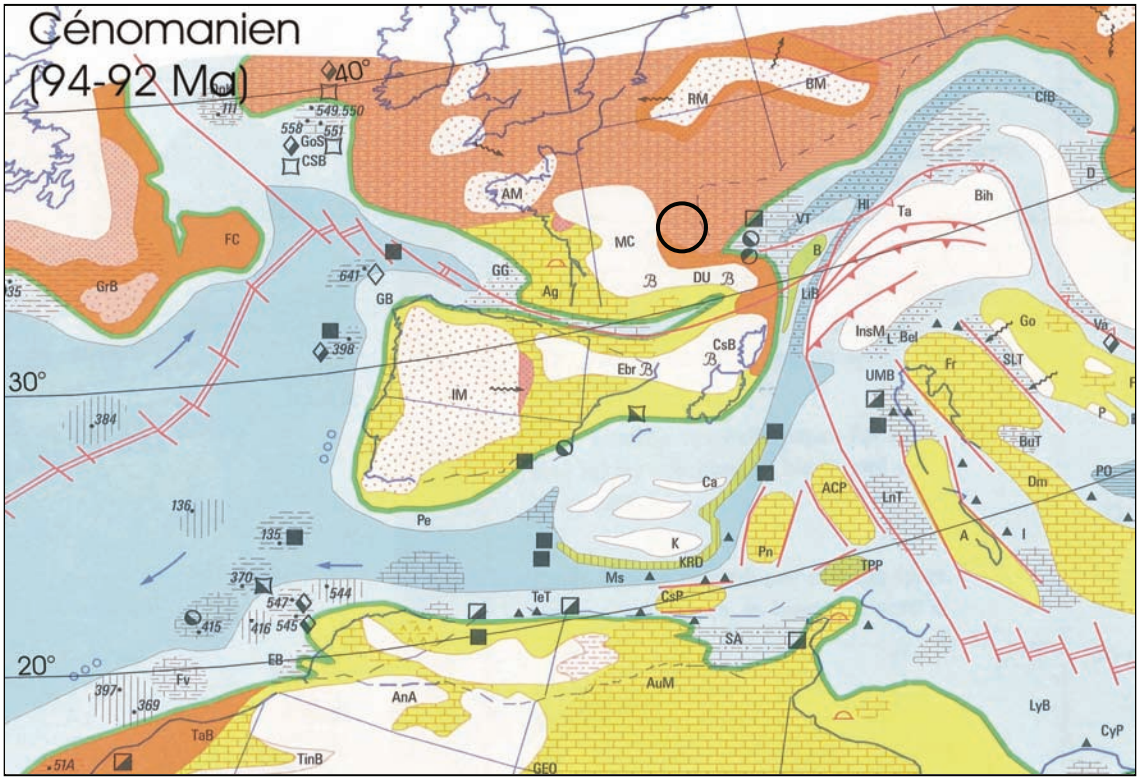


Figure 18 - Carte paléoenvironnementale du Cénomanien (94-92 Ma) (Dercourt *et al.*, 1993)
Légende figure 16

Dans le Bassin de Valence, au Crétacé supérieur, la zone nord-ouest se soulève et la mer est rejetée vers le Vercors. Les sédiments déposés à cette période, sont peu épais (Lienhardt et Pachoud, 1974).

Ce mouvement compressif se poursuit ensuite jusqu'à **l'Eocène** où il entraîne la phase de collision pyrénéenne (Choukroune *et al.*, 1973). Ce raccourcissement est marqué par un ensemble de plis et chevauchements E-W ainsi que le jeu en décrochement sénestre d'accidents N-S à NE-SW (faille des Cévennes, des Matelles ou de la Durance) (Arthaud et Seguret, 1981, Bergerat, 1987). Le mouvement compressif pyrénéen aurait entrainé des mouvements de fluides à l'échelle régionale induisant la mise en place des minéralisations dites cévenoles à Fe-Zn-Pb et Ba-F (Rouvier *et al.*, 2001, Leach *et al.*, 2001). Une deuxième phase d'halocinèse des évaporites triasiques se met en place entre le Crétacé terminal et l'Eocène, accompagnée de fluides riche en CO_2 (Edon *et al.*, 1994).

Plus au Nord, dans le Bassin de Valence, la déformation pyrénéenn est moins importante car elle serait amortie par le coulissage sénestre le long des grands accidents (failles de la Voulte et de Gilhac (bordure S-W du bassin) et les failles de Rochechinard et Presle situées sur le côté S-E (Vercors), se reliant à la faille des Cévennes. Cette déformation se marque dans les calcaires de la bordure sud du bassin, par des décrochements sénestres NNE-SSW et des décrochements dextres NW-SE (Bergerat, 1982). Au cours de l'Eocène le Bas-Dauphiné est émergé et l'environnement de dépôt est entièrement continental, les produits d'érosion proviendraient du Massif Central (Latreille, 1969). La collision de l'Ibérie et l'Europe semble se terminer à l'Eocène terminal (Choukroune *et al.*, 1973).

4) Cénozoïque

Le Cénozoïque en continuité avec le Mésozoïque est marqué par deux évènements intimement liés, le rifting Oligocène et l'orogenèse alpine.

Rifting Cénozoïque

Dès la **fin** de l'**Eocène,** pendant l'**Oligocène** et jusqu'à l'**Aquitanien**, commence la phase extensive orientée globalement E-W qui fracturera tout l'Ouest de l'Europe, de la Sardaigne jusqu'en Mer du Nord (« Rift ouest européen cénozoïque ») (Ziegler, 1992) (fig. 19). Les caractéristiques et les modalités de formation de ces rifts (amincissement de la lithosphère, anomalie positive de température, manteau anormal) les qualifient de passifs (Blès *et al.*, 1989). Plusieurs hypothèses ont été avancées sur la cause de cette distension E-W régionale. Tapponnier (1977) et Bergerat (1987) avancèrent l'hypothèse d'une extension liée à un mouvement dextre de l'Afrique par rapport à l'Europe, induit par un différentiel d'extension entre l'Atlantique nord et sud. Les travaux issus de l'étude du volcanisme français permettent d'avancer une autre hypothèse qui est celle d'une remontée asthénosphérique déclenchée par le réajustement lithostatique lié à l'orogenèse alpine (Brousse et Bellon, 1983). Michon et Merle (2001) confirment cette hypothèse et relient les phases du volcanisme français Paléogène-Oligocène aux phases de rifting. Ainsi la phase de pré-rift se mettrait en place du Paléocène au Bartonien, induit par une flexure de la lithosphère lié au début de la compression alpine. Cette flexure déclencherait une remontée adiabatique du manteau qui fondrait faiblement et provoquerait un volcanisme dispersé, localisé surtout au Nord du Massif Central. Les auteurs ont déterminé un contexte de rifting passif pour cette première phase. Ensuite la phase de rifting accompagnée d'un amincissement crustal, serait marquée d'un volcanisme situé uniquement dans la partie Nord du Massif Central, là où l'amincissement est le plus important. Ce rifting induit par une extension E-W, fait rejouer en mouvement normal, les accidents orientés N-S et NNE-SSW et donc la structuration de fossés d'effondrements alignés dans l'axe N-S à NE-SW (Bergerat, 1982).

C'est dans ce contexte que la région du Bas-Dauphiné commence à s'individualiser du Bassin du S-E. Une subsidence différentielle s'effectue entre la zone profonde centrale appelée fosse de Valence et les zones plus faiblement effondrées (Plate-forme de Vienne au Nord, Môle de Montmiral à l'Est). La fosse de Valence est séparée des zones hautes par des failles (faille de Saint-Vallier à l'Ouest, faille de Beaurepaire au Nord, et faille de Montmiral à l'Est). Dans la fosse, le remplissage oligocène est essentiellement argilo-sableux avec une intercalation de deux grands épisodes évaporitiques à anhydrite, sel, gypse, dolomie et marne (Lienhardt et Pachoud, 1974). Le sommet de la série devient plus sableux et marque le comblement du bassin qui se terminera à l'Aquitanien (Debrand-Passard *et al.*, 1984). Sur les bordures plus faiblement effondrées, le remplissage est essentiellement fluvio-lacustre avec un remaniement des sédiments éocènes et un apport détritique du Massif Central dans le Nord du Dauphiné (Latreille, 1969). L'extension E-W entraîne la formation de l'anticlinal de Saint Lattier qui correspondrait en fait à une structure en roll-over (Philippe *et al.*, 1998).

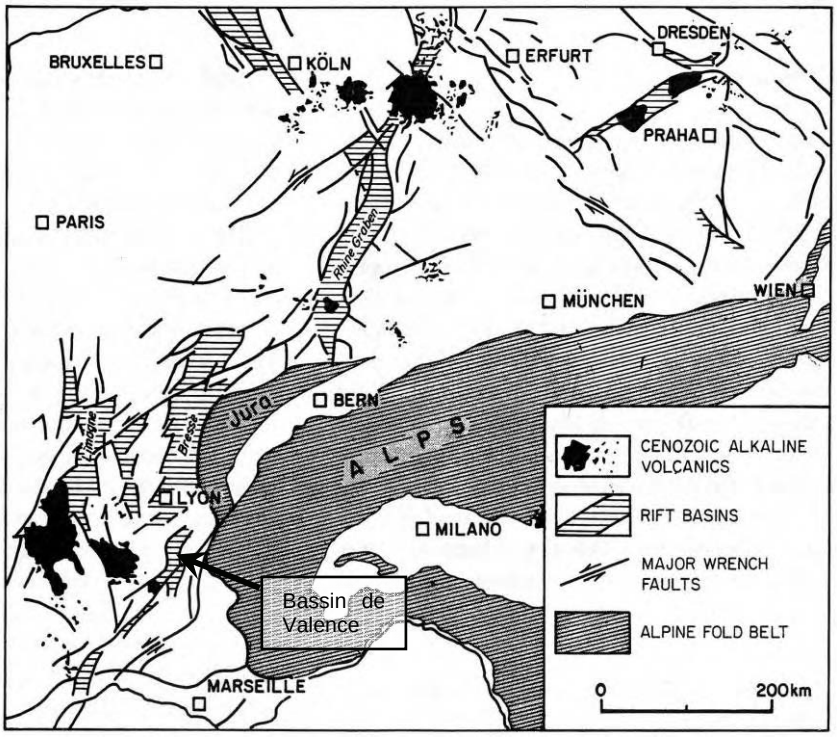


Figure 19 - Le rifting Cénozoïque de l'Ouest de l'Europe et le volcanisme associé (Ziegler, 1992)

Compression alpine

Durant le **Miocène** les faciès de dépôts alternent (saumâtres, marin, continental) selon les phases de transgression et de régression consécutives notamment la phase de régression messinienne causant le creusement des fleuves (e.g. le paléo-Rhône au Nord, Isère au Sud) (Debrand-Passard *et al.*, 1984). L'épisode messinien se termine et les dépôts dans le Bassin de Valence deviennent en partie marins puis lacustres de plus en plus grossiers, dont les produits d'érosion proviennent du massif alpin en pleine surrection (Latreille, 1969). L'orogenèse alpine, issue d'une compression WNW-ESE probablement initiée au Paléocène (cf. ci-dessus) atteint son paroxysme **fin Miocène** à Pliocène (Bergerat, 1987, Blès *et al.*, 1989) en rapport avec la convergence Afrique-Europe ininterrompue depuis le Crétacé Supérieur. Ce changement de direction entre la compression régionale (N-S) et la compression locale (WNW-ESE), est expliqué par le coulissement sénestre de l'Italie par rapport à la France (Tapponnier, 1977). La compression alpine entraîne une inversion tectonique avec le rejeu en mouvement inverse des failles normales issues du rifting téthysien (Roure *et al.*, 1992; Roure *et al.*, 1994). Cette période est également marquée par la phase la plus importante de volcanisme dans le Massif Central. Ce volcanisme serait déclenché par une remontée asthénosphérique non liée à une extension lithosphérique comme lors du rifting Oligocène, mais liée à une érosion thermique de la base de la lithosphère (Michon & Merle, 2001). Au centre du Bassin du S-E une troisième phase d'halocinèse mobilise les évaporites triasiques (Edon *et al.*, 1994).

La compression alpine entraîne la formation de chevauchements d'orientation N-S formant notamment les massifs de la Chartreuse et du Vercors, à l'Est du Bassin de Valence. Ces chevauchements affectent les terrains mésozoïques et cénozoïques formant un empilement de nappes chevauchant le Bassin de Valence (Philippe *et al.*, 1998). Le raccourcissement d'ordre kilométrique à décakilométrique s'est effectué le long d'un niveau de décollement

principal triasique et potentiellement un décollement secondaire dans les formations argileuses de l'Oxfordien (Deville et Chauvière, 2000).

Dans la partie est du Bassin du Bas-Dauphiné, plusieurs structures anticlinales NE-SW se sont mises en place lors de cette phase (Varatieux, Poliénas) ou sont des structures préexistantes ayant rejoué (Saint Lattier) (Philippe *et al.*, 1998). Les terrains de la partie ouest ne présentent pas de plis mais quelques failles NW-SE et NE-SW ayant joué en décrochements (Blès et Gros, 1991).

5) Plio-quaternaire

Au **Quaternaire** l'érosion est amplifiée par les glaciations. Au Pliocène et au Quaternaire le Bassin de Valence subit une tectonique extensive de direction WSW-ENE, déformant les sédiments miocènes et pliocènes, tandis que le mouvement global entre l'Afrique et l'Europe est N-S à NNE-SSW. Ce régime tectonique local, serait dû au fait que la zone est en transtension (Blès & Gros, 1991).

Dans le Massif des Chartreuses et du Vercors certains chevauchements alpins sont actuellement actifs et induisent toujours un raccourcissement E-W à ENE-WSW (Jouanne *et al.*, 1998). Le Bassin de Valence subit actuellement une remontée, de plus en plus importante du Nord vers le Sud, l'Île Crémieux constituant une zone stable (Jouanne *et al.*, 1998, Colleau et Lenôtre, 1991).

II.1.2. Contexte hydrogéologique

Sur l'ensemble de la série sédimentaire du Bassin de Valence plusieurs niveaux stratigraphiques sont susceptibles d'être des aquifères (Lienhardt & Pachoud, 1974) :

- Les niveaux sableux du Miocène Supérieur (Helvétien Supérieur sableux) et du Pliocène Moyen et Supérieur (sables de Lens-Lestang). Ces deux niveaux constituent des réservoirs d'eau peu salée (1 à 2 g/l*).
- Les séries sableuses et gréseuses de l'Aquitano-Chattien, pourraient former des réservoirs à perméabilité de matrice. Les sables Chattiens de Tersanne et les calcaires chattiens peuvent constituer des niveaux réservoirs. Les niveaux détritiques oligocènes, uniquement dans la partie Ouest du Bassin peuvent présenter une perméabilité de matrice. Dans ces réservoirs potentiels les analyses montrent une eau peu salée à salée (0.26 g/l à 80 g/l*).
- Les niveaux calcaires du Crétacé constituent de bons aquifères surtout lorsqu'ils sont karstifiés juste sous la discordance Secondaire-Tertiaire. L'eau présente dans ces aquifères est peu salée (0.26 à 0.83 g/l*).
- Le Jurassique Supérieur calcaire peut former de bons niveaux réservoirs, notamment dans les parties dolomitisées où les tests ont montré une salinité de l'eau comprise entre 1 g/l et 4 g/l*.
- La partie inférieure calcaire du Lias pourrait constituer un aquifère par perméabilité de fissure, l'eau est définie comme salée sans valeur spécifique.

* Salinité totale de l'eau exprimée en NaCl

- Le Trias constitue un aquifère par perméabilité de fissure dans les dolomies et par porosité dans les niveaux gréseux. Les eaux analysées dans les différents sondages montrent une eau salée de 25 g/l à 130 g/l*.

II.1.3. Présence du CO_2

Actuellement, le CO_2 présent dans le bassin du S-E fait partie d'une grande zone située autour de l'arc alpin (du Languedoc jusqu'en Pologne) appelée province « carbo-gazeuse ». Ce CO_2 se manifeste sous forme d'émanation au sol (mofette) sous forme dissoute dans les sources ou en accumulations en profondeur dans les forages (fig. 10). Cette province serait associée au volcanisme alcalin sous-saturé avec remontée de CO_2 d'origine infracrustal ou mantellique à la faveur de failles profondes, lors de phases tectoniques tertiaire et quaternaire (Maisonneuve & Risler, 1979). Le volcanisme alcalin sous-saturé, évoqué par Maisonneuse et Risler (1979) s'est manifesté à plusieurs reprises dans le Massif Central, et est intimement associé au rifting tertiaire (Tapponnier, 1977, Brousse et Bellon, 1983, Michon et Merle, 2001). Les manifestions les plus proches du bassin de Valence sont datés soit du Paléocène (Forez) soit du Miocène (Forez et Velay) soit du Plio-Quaternaire (les Coirons, le Devès, le Vivarais) (Michon et Merle, 2001, Lenoir *et al.*, 2000). Dans la province « carbo-gazeuse », Blavoux et Dazy (1990) se sont intéressés plus particulièrement au Bassin du S-E et déduisent une origine magmatique profonde pour le CO_2, remontant lors d'un événement tectonique (chevauchement ou étirement crustal). Ils évoquent l'article d' Arthaud et Dazy (1989) qui relient la formation d'une chaîne de montagne à la migration de fluides au front des chevauchements ou même vers l'extérieur des chaînes, dans les bassins d'avant-pays.

Le Bassin de Valence dans lequel est implanté le forage V.Mo.2, est issu d'une histoire tectonique complexe.

Le substratum paléozoïque du bassin est mal connu dans le secteur, mais a été fortement étudié au niveau du Massif Central en ce qui concerne l'évolution tectono-métamorphique pendant l'orogenèse varisque (ou hercynienne).

A partir du Trias, la zone du Bassin de Valence est liée au Bassin du SE mis en place pendant le rifting téthysien. Ensuite la fermeture du bassin du SE s'établit à partir du Jurassique, pendant l'ouverture du Golfe de Gascogne. Cette fermeture liée à une compression NS se poursuit jusqu'à l'Eocène qui correspond au paroxisme de l'orogénèse pyréennne. Pendant l'Oligocène le Bassin de Valence fait partie des grabens mis en place pendant le rifting continental traversant l'Ouest de l'Europe. Au Miocène le bassin fonctionnne en tant que bassin d'avant pays pendant l'orogenèse alpine qui entraine entre autres le chevauchement des massifs mésozoïques du Vercors et de la Chartreuse sur la partie Est du bassin.

Le forage V.Mo.2 traverse un réservoir de CO_2 à plus de 2400 mètres de profondeur et fait partie des occcurences naturelles situé autour de l'arc alpin et regroupées dans une zone appellée la province carbogazeuse.

Le chapitre suivant traite plus en détail des forages du Bassin de Valence et notamment de V.Mo.2. Ce forage a été préalablement étudié dans le contexte de la province carbo-gazeuse et dans le cadre du stockage de CO_2 anthropique, où il a été choisi en tant qu'analogue naturel. Les principaux résultats sont donnés dans le chapitre suivant.

II.2. FORAGES DU BASSIN DE VALENCE

II.2.1. Mise à jour et homogénéisation des données de forage

Afin d'avoir une vue d'ensemble des données disponibles sur le Bassin de Valence et ses forages, une mise à jour et une homogénéisation des logs lithostratigraphiques ont été effectuées à partir des rapports de fin de sondage fournis par TOTAL (tab. 2). Cette mise à jour a été effectuée avec le logiciel GDM, interne au BRGM, qui permet la réalisation de logs lithostratigraphiques. Ces logs lithostratigraphiques pour les forages du bassin, sont présentés en annexe 1. La localisation et la légende des forages du Bassin de Valence sont données en annexe 2. Dans le Bassin de Valence, en plus de V.Mo.2 des indices de CO_2 ont été détectés dans les forages de Saint-Lattier (SL.2), de Brézins (Br.1), de Montoison (B.Mt.1) et de Faramans (Fa.1).

Tableau 2 - Forages du Bassin de Valence: localisation, indice BSS, profondeur et niveaux atteints.

Lieu	Nom du forage	Coord. (Lamb III) X	Coord. (Lamb III) Y	Altitude (m)	Indice BSS	Prof.(m)	Niveau atteint
Beaurepaire_F1	BEF.1	812338	340601	253,0	07711X0008	999,00	Call-Oxfordien
Bizonnes_1	Bi.1	839768	361006	472,0	07481X0008	1427,50	Paléozoïque
Brezins_1	Br.1	833129	342744	365,5	07714X0007	1832,70	Paléozoïque
Champier	CH.F-CD.1	829744	357936	564,0	07473X0001	601,00	Jurassique Sup.
Claveyson_1	CL.1	804635	324630	305,5	07707X0031	1707,00	Paléozoïque
Faramans_1	Fa.1	822254	347400	358,5	07476X0016	1576,50	Paléozoïque
La Tour du Pin	LTPF1	840276	365555	390,0	07245X0002	741,00	Jurassique Sup.
Montchenu_1	DP108	812035	325305	370,0	07708X0003	1798,50	Oligocène
Montmiral_1	MO1	820540	320915	378,0	07952X0003	1120,00	Jurassique Sup.
Montmiral	V.Mo.2	823677	321390	445,0	07952X0001	2480,20	Paléozoïque
Montmiral_3	MO3	820800	321600	505,0	07952X0010	1259,00	Jurassique Sup.
Montoison_1	B.Mt.1	808070	279615	224,3	08424X0001	3976,30	Paléozoïque
Paladru_1	Pa.1	850665	354820	543,4	07486X0010	2120,00	Paléozoïque
Saint Lattier	SL.1	824942	313613	183,7	07956X0002	2790,00	Paléozoïque
Saint Lattier	SL.2	823325	309230	202,0	07956X0008	2425,00	Paléozoïque
Saint_LattierF1	SLF.1	826032	319466	320,0	07952X0004	859,20	Valanginien
Saint_LattierF2	SLF.2	822698	309340	199,0	07956X0001	574,65	Crétacé Inf.
Saint_LattierF3	SLF.3	820160	304400	276,0	07956X0009	1287,00	Crétacé Inf.
Tersanne_101	TE101	808025	326675	270,0	07708X0004	1842,00	Oligocène
Varacieux_1	VAF1	837016	325105	359,0	07718X0002	889,00	Crétacé Inf.
Varacieux_2	VAF2	836330	333730	484,0	07718X0001	767,00	Crétacé Inf.

II.2.2. Forage V.Mo.2

Cette partie présente plus en détail le forage V.Mo.2 : sa localisation, son historique, sa succession lithostratigraphique et les niveaux réservoirs traversés, ainsi que les résultas obtenus lors de précédentes études. Enfin cette partie présente les résultats de l'établissement des courbes de subsidences du bassin faites à partir du log de V.Mo.2, dans le cadre de cette étude.

1) Localisation-description générale

Le forage V.Mo.2 est situé géographiquement au centre du Bassin de Valence (fig. 10). Il a été foré au niveau du Môle de Montmiral correspondant à une zone haute dans le bassin, entre la fosse de Valence à l'Ouest et le bassin du Royans à l'Est. Ce horst est compartimenté par des linéaments globalement N-S (Dumas, 1986). La zone Est du Môle correspond à un environnement plus distal des dépôts du rifting téthysien et à une zone moins effondrée du rifting Oligocène (fig. 20). Le forage est identifié sous le nom de V.Mo.2 et son indice dans la Banque du Sous-Sol (numéro BSS) est 0795-2X-0001. Ses coordonnées en Lambert zone III sont : X=823677 m ; Y=321390 m ; Z_{sol}=445 m (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). V.Mo.2 est localisable sur le carte géologique au 1/50 000 n°795, de Romans-sur-Isère (Montjuvent et *al.*, 1975). Le forage de Montmiral a été exécuté par la SNPA (Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine) en 1961 lors d'une campagne d'exploration des potentialités en hydrocarbures de la région. Malheureusement la présence d'hydrocarbures s'est avérée être faible, mais certains puits ont présenté des indices de CO_2 en quantité importante. Le forage V.Mo.2 est resté « abandonné » jusqu'en 1990 où il a été convertit en forage d'exploitation avec la mise en place d'une usine d'extraction et de purification du CO_2 à des fins industrielles. Ce forage atteint une profondeur totale de 2480,20 mètres (fig. 21 et 22) et la température et la pression du réservoir à 2426 m de profondeur, ont été mesurées et sont respectivement : 98°C, et 373 kg/cm². Ces données nous indiquent un gradient géothermique de 35 °C/km (en supposant une température de surface de 15 °C). Le forage est carotté sur 101 m (94 m récupérés) (tab. 3) et 355 lames minces couvertes ont été réalisées sur les 23 carottes. Des prélèvements de cuttings existent aussi sur l'ensemble du forage.

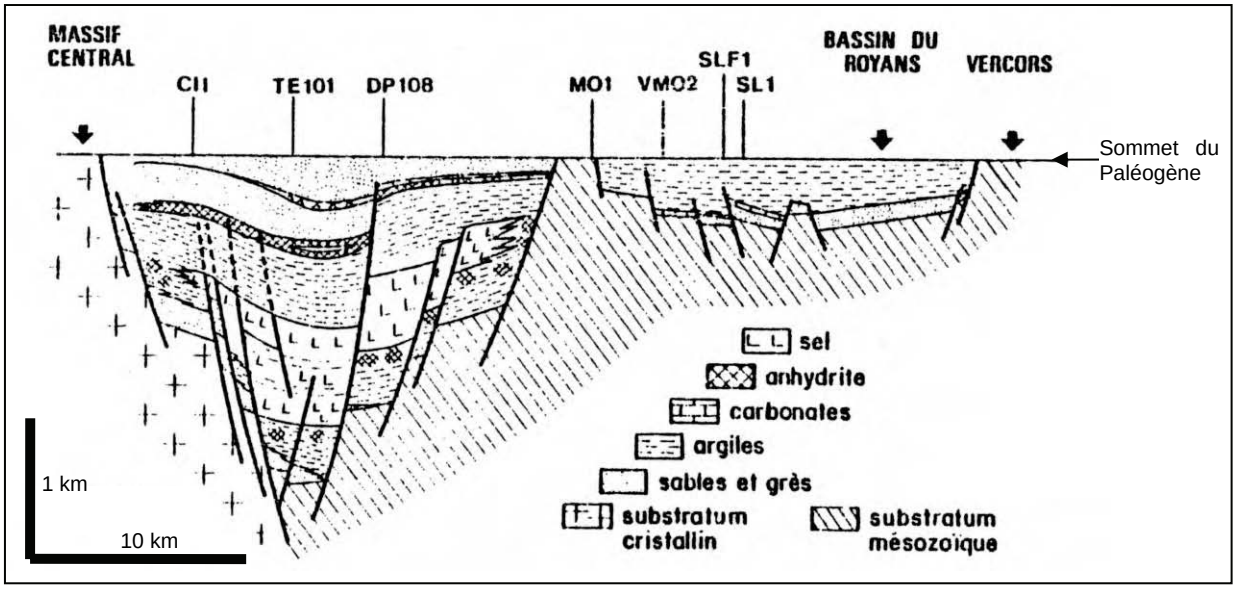


Figure 20 - Coupe WNW-ESE des dépôts Eocène-Oligocène du Bassin Tertiaire de Valence (Dumas, 1986)
Les logs lithostratigraphiques des forages CI1, TE101, DP108, MO1, VMO2, SLF1, et SL1 sont donnés en annexe 1 avec leur localisation en annexe 2.

2) Lithostratigraphie

Le forage V.Mo.2 traverse les terrains cristallins du Paléozoïque de 2780,2 à 2471 mètres de profondeur. Sur le socle, reposent en discordance les séries sédimentaires du Trias au Miocène du Bassin de Valence. A partir du log lithostratigraphique (fig. 21), l'ensemble des

formations sédimentaires peut être régroupé en quatre unités selon leur lithologie générale et les diagraphies (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962):

- Unités du Trias au Sinémurien (2471 à 2337 m de profondeur) : les environnements de dépôts sont variés, des grès fluviatiles de la base aux niveaux évaporitiques (dolomie, argiles, anhydrite) et au sommet les niveaux carbonatés plus marins. L'Hettangien et le Sinémurien constituent le Lias calcaire de Baudrimont et Dubois (1977).
- Unités du Domérien à l'Oxfordien Moyen (2337 à 1762 m de profondeur) : cet ensemble est constitué de marnes et de calcaires marneux et constitue la couverture des niveaux sus-jacents. Cette unité correspond régionalement au Lias Marneux au Dogger et au Malm marneux (Baudrimont et Dubois, 1977).
- A 1762 mètre de profondeur, l'hypothèse d'une faille soustractive avait été émise à partir d'une comparaison de la stratification établie avec le puits voisin de S.L.1. et des variations dans la pendagemétrie (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Dans cette étude, les niveaux calcaires du Jurassique Supérieur de V.Mo.2 n'étaient représentés que par le Tithonique et il manquait donc 350 m de terrain Oxfordien à Kimméridgien entre les marnes Callovo-Oxfordiennes et les calcaires tithoniques. Mais une étude plus récente semble démontrer l'absence d'une faille importante à ce niveau, la série jurassique de V.Mo.2 est considérée comme complète (Montjuvent et *al.*, 1975). Une réinterprétation de la stratigraphie a été récemment effectuée et montrerait que les calcaires du Jurassique Supérieur, initialement attribués uniquement au Tithonique, correspondraient en fait aux niveaux de l'Oxfordien Supérieur au Tithonique (Pauwels et *al.*, non publié).
- Unités de l'Oxfordien Supérieur au Crétacé (1762 à 1170 m de profondeur) : cet ensemble est constitué de calcaires de divers faciès, argileux, cristallins, dolomitisés,...constituant en partie le Malm calcaire selon Baudrimont et Dubois (1977).
- Unitès de l'Oligocène au Miocène (1170 à 0 m de profondeur) : ces terrains reposent en discordance sur l'unité sous-jacente. Ils sont constitués de formations clastiques à sables, argiles avec de rares passées carbonatées. Cette unité correspond au bassin tertiaire de Valence sensu stricto.

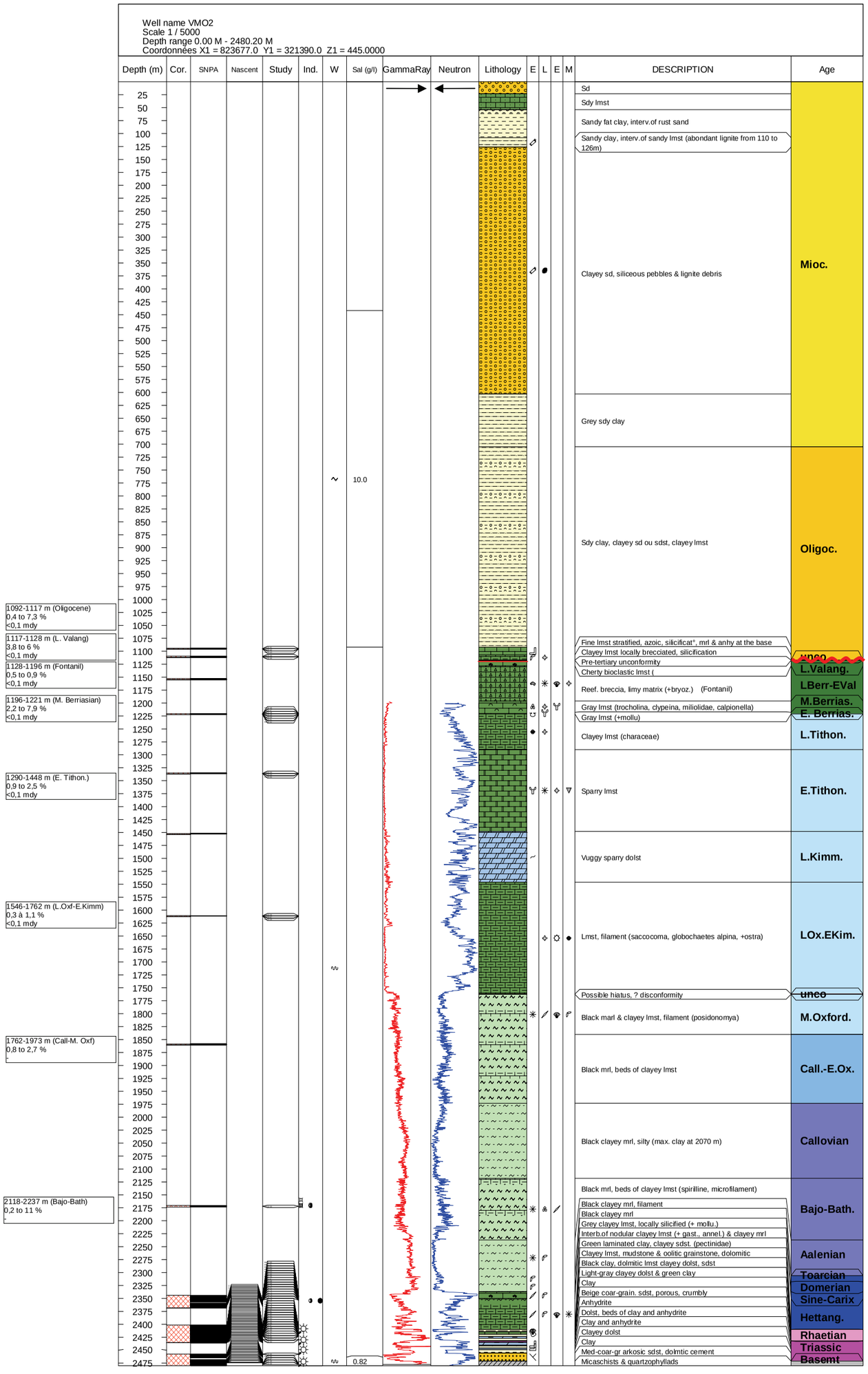


Figure 21 - Log stratigraphique du forage V.Mo.2 (0 à 2480,20 m) (d'après S.N.P.A., 1962)
Légende en figure 23. La colonne « Cor » correspond aux sections de carottes. La colonne SNPA représente les 350 lames minces réalisées par la SNPA. La colonne « NASCENT » correspond aux échantillons prélevés pendant le projet (NASCENT, Final Report, 2005). La colonne « Study » répresente les échantillons prélevés dans la présente étude. La colonne « Ind » indique les indices de fluides détectés pendant le forage (S.N.P.A., 1962). La colonne « W » indique indique la présence d'eau et la salinité en g/l de NaCl dansle colonne d'après. Les colonnes « GammaRay et Neutron » sont sans échelle de valeur, mais les flèches renseignent sur le sens des valeurs croissantes. Les quatres colonnes « ELEM » correspond aux élements bioclastiques, particulaires des formations. Les porosités (en %) et les perméabilités (en milli-darcy) sont issues de S.N.P.A. (1962) et sont indiquées par rapport aux profondeurs et à l'âge de la formation.

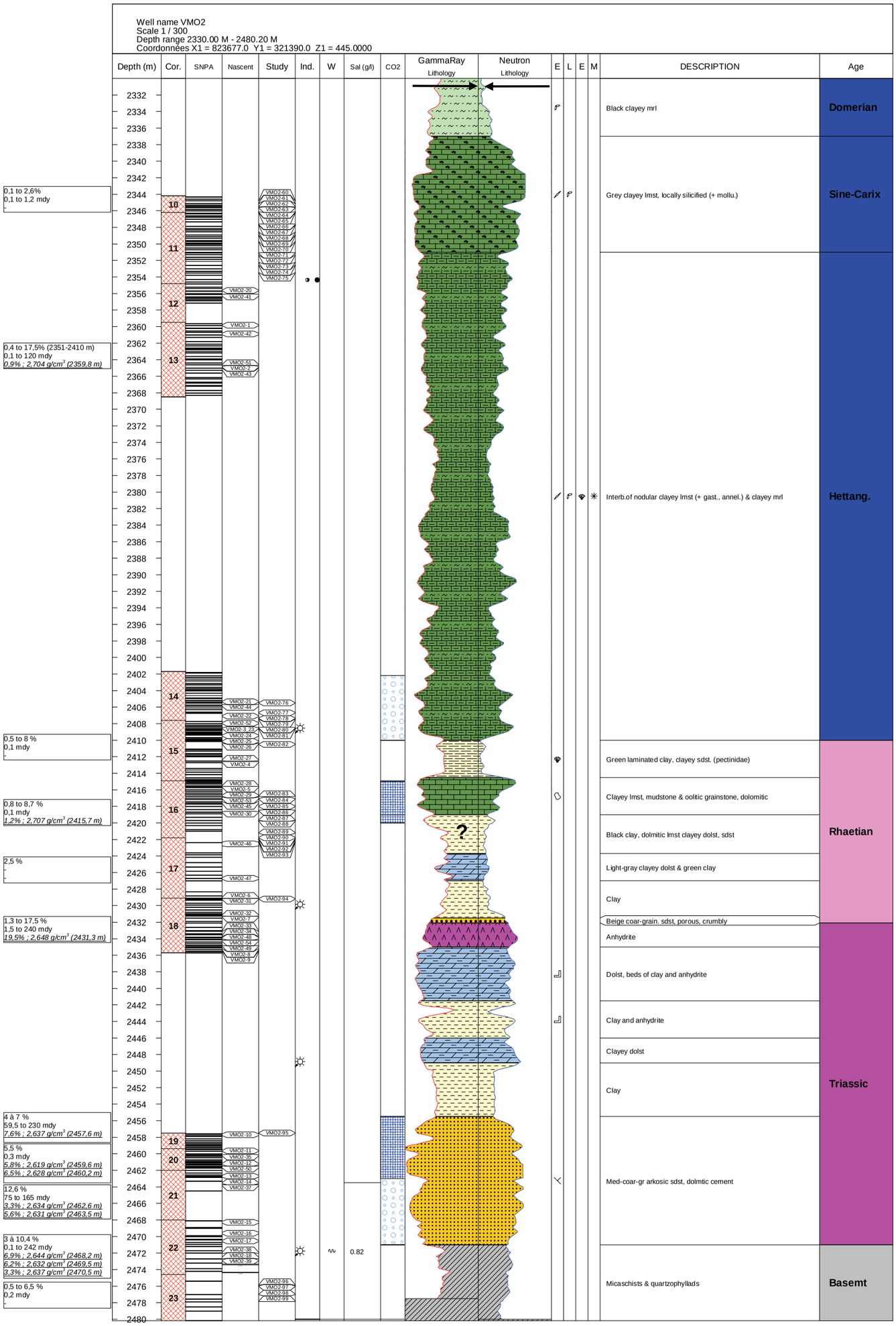


Figure 22 - Log stratigraphique de la base du forage V.Mo.2 (2330 à 2480,20 m) (d'après S.N.P.A., 1962)
Légende en figure 23. A gauche de la figure, les porosités (en %) et les masses volumiques notées en italique et soulignées, sont issues de Pearce et *al.* (2003). Pour les autres commentaires, se référer à la figure précédente.

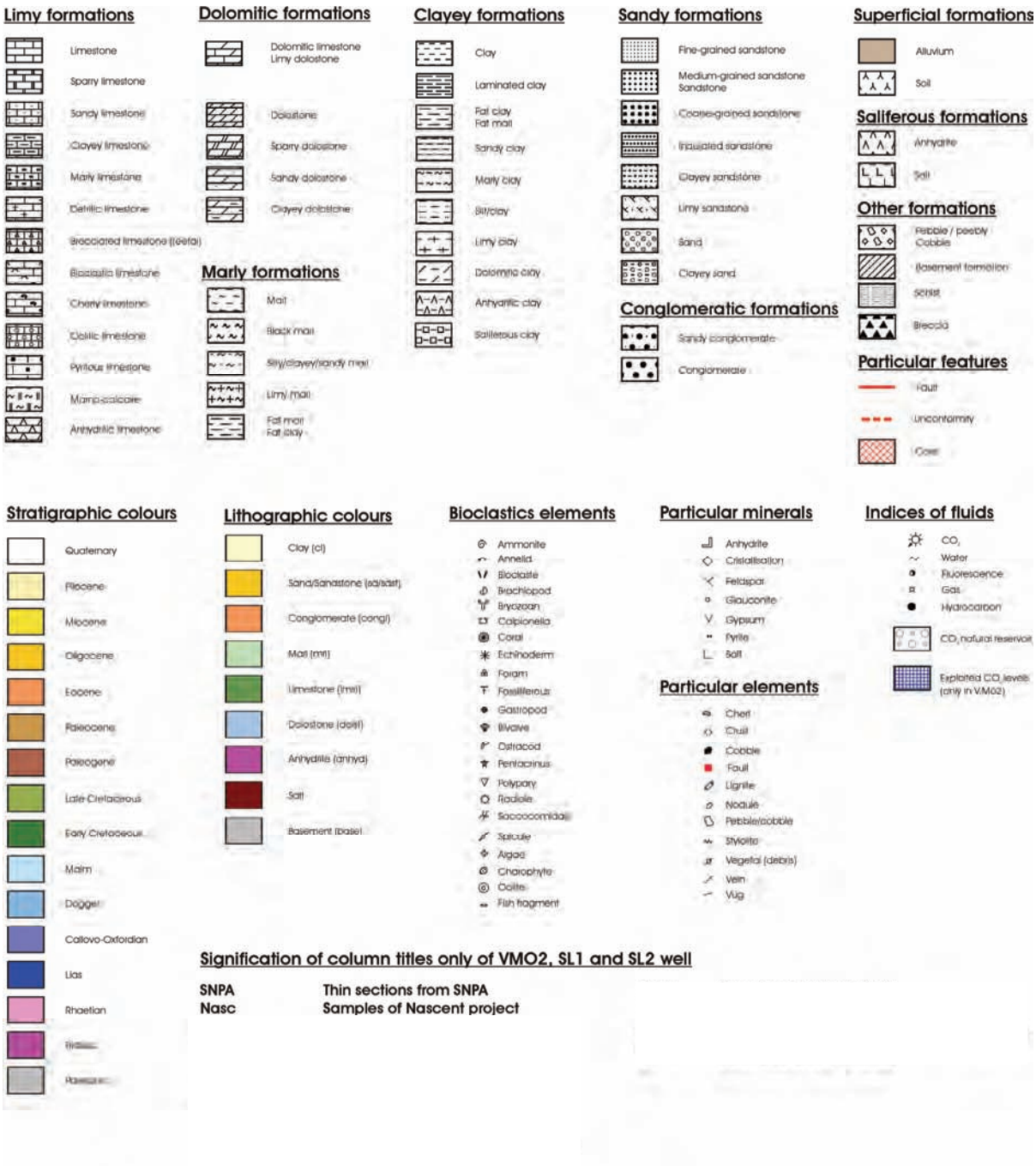


Figure 23 – Légende des logs stratigraphiques de V.Mo.2

Tableau 3 - Carottes de V.Mo.2 et échantillonnage du projet NASCENT
Les numéros de carotte encadrés correspondent aux carottes étudiées lors du projet NASCENT (NASCENT, Final report, 2005).

INDR	X1	Y1	Z_sol	N°carott	De (m)	à (m)	Epaisseur (m)	%Recupéré	Epaisseur Recupérée	Âge
VMO2	823677	321390	445	**1**	1093,90	1095,90	2,00	100	2,00	Oligoc
VMO2	823677	321390	445	**2**	1109,30	1111,80	2,50	100	2,50	Oligoc
VMO2	823677	321390	445	**3**	1152,70	1155,20	2,50	100	2,50	Cret inf
VMO2	823677	321390	445	**4**	1220,40	1222,40	2,00	100	2,00	Cret inf
VMO2	823677	321390	445	**5**	1334,80	1336,80	2,00	100	2,00	Jur sup
VMO2	823677	321390	445	**6**	1451,90	1453,90	2,00	50	1,00	Jur sup
VMO2	823677	321390	445	**7**	1610,70	1612,70	2,00	100	2,00	Jur sup
VMO2	823677	321390	445	**8**	1858,50	1860,50	2,00	100	2,00	Jur moy
VMO2	823677	321390	445	**9**	2170,40	2173,40	3,00	100	3,00	Jur moy
VMO2	823677	321390	445	**10**	2344,20	2346,20	2,00	100	2,00	Jur inf
VMO2	823677	321390	445	**11**	2346,20	2354,80	8,60	100	8,60	Jur inf
VMO2	823677	321390	445	**12**	2354,80	2359,50	4,70	55	2,58	Jur inf
VMO2	823677	321390	445	**13**	2359,50	2368,50	9,00	100	9,00	Jur inf
VMO2	823677	321390	445	**14**	2401,70	2407,60	5,90	100	5,90	Jur inf
VMO2	823677	321390	445	**15**	2407,60	2414,90	7,30	100	7,30	Trias/Jur
VMO2	823677	321390	445	**16**	2414,90	2421,80	6,90	88	6,07	Trias
VMO2	823677	321390	445	**17**	2421,80	2429,10	7,30	100	7,30	Trias
VMO2	823677	321390	445	**18**	2429,10	2435,70	6,60	100	6,60	Trias
VMO2	823677	321390	445	**19**	2457,50	2459,40	1,90	100	1,90	Trias
VMO2	823677	321390	445	**20**	2459,40	2462,00	2,60	100	2,60	Trias
VMO2	823677	321390	445	**21**	2462,00	2468,00	6,00	42	2,52	Trias
VMO2	823677	321390	445	**22**	2468,00	2474,60	6,60	100	6,60	Tri/Base
VMO2	823677	321390	445	**23**	2474,60	2480,20	5,60	100	5,60	Base

3) Les fluides dans le forage VMo2

Réservoirs de gaz

Des indices de CO_2 et de CH_4 ont été détectés principalement dans les formations basales du forage (Trias, Rhétien et Hettangien). Le CO_2 est actuellement exploité sur deux zones à des fins industrielles et ce depuis 1990 (fig. 22). La zone 1 est localisée entre 2463 à 2455,55 m de profondeur, la zone 2 entre 2420 et 2415 m.

Le fluide extrait à la tête du forage de 1990 à 1999, correspond à un mélange entre du gaz (98,55%) une partie aqueuse (1,33%) et des huiles (0,12%) (Pauwels *et al.*, 2007).

La fraction **gazeuse** du fluide a été analysée en 1962 (S.P.V. (Soc. Pétroles de Valence) - Sourisse, G., 1962) et la composition moyenne du gaz est :

CO_2	96 à 97 % volume
CH_4	1.7 à 1.9 % volume
N_2	1.0 à 1.6 % volume
H_2O	<0.1 % volume
C_2H_6	0.03 à 0.05 % volume
He	0.035 à 0.045 % volume
C_3H_8	0.03 à 0.09 % volume

- L'isotopie en $\delta^{13}C$ ($-3.04‰_{PDB} < \delta^{13}C < -2.7‰_{PDB}$) sur le CO_2 montrent une origine magmatique avec rééquilibration du fluide avec les carbonates (Blavoux & Dazy, 1990).

Des résultats similaires ont été trouvés lors du projet NASCENT ($\delta^{13}C$= -2.7‰$_{PDB}$) (Pauwels et *al.*, 2007).

- L'isotopie en oxygène du CO_2 déterminée par Blavoux et Dazy (1990)($\delta^{18}O$= -15.7 ‰$_{PDB}$ ou +14,7‰$_{SMOW}$) est appauvrie comparée aux données de Pauwels et *al.* (2007) (-5.3 ‰$_{PDB}$ <$\delta^{18}O$< -4.9‰$_{PDB}$ ou 25,4 ‰$_{SMOW}$ <$\delta^{18}O$< 25,8 ‰$_{SMOW}$)[1].
- L'isotopie de l'hélium ($1{,}38.10^{-6}$< $^3He/^4He$ < $1{,}47.10^{-6}$) a été réalisée sur 3 échantillons de gaz. Le rapport R/Ra ($(^3He/^4He)_{échant.}$/ $(^3He/^4He)_{atm}$) compris entre 0,98 et 1,05, montre pour le CO_2 un mélange entre une origine crustale et une origine mantellique/magmatique (Pauwels et *al.*, non publié).
- L'isotopie en $\delta^{13}C$ du méthane est de -39.27‰$_{PDB}$ (Pauwels et *al.*, non publié).

La partie « **aqueuse** » du fluide remonté au droit du forage, serait constituée d'un mélange de saumures profondes et d'H_2O associée en profondeur au CO_2. En remontant l'H_2O associée au CO_2 se condenserait et à en surface se mélangerait ainsi aux saumures profondes. Les différentes analyses de l'eau remontée à la tête du forage de Montmiral, réalisées de 1995 à 2003 montrent des variations importantes dans la composition chimique, notamment l'augmentation constante de Cl^- (de 2,1 à 41,7 g/L pour des analyses réalisées entre 1995 et 2003). Ces variations seraient dues à une modification des conditions d'exploitation ou une baisse de pression (Pauwels *et al.*, 2007).

A partir de l'isotopie de l'hydrogène et de l'oxygène, l'eau issue du forage serait constituée au départ d'eau de mer triasique évaporée, diluée à de l'eau météorique, le tout aurait ensuite subit des échanges avec le CO_2 (fig. 24) (Pauwels et *al.*, 2007).

Les **huiles** qui constituent le « dépôt gras » seraient composées de paraffine vraie et de cire (S.P.V. (Soc. Pétroles de Valence) - Sourisse, G., 1962).

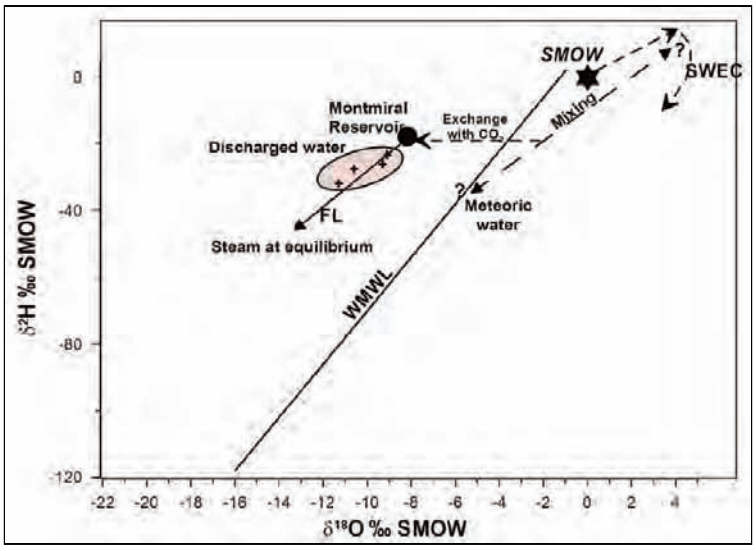


Figure 24 - Scénario d'évolution de la composition isotopique (δ^2H , $\delta^{18}O$) de l'eau récoltée à la tête du puits de V.Mo.2. (Pauwels *et al.*, 2007)
WMWL: World Meteoric Water Line. SWEC: sea-water evaporation curve, FL: Fractionation line at 103°C (Horita and Wesolowski, 1994)

[1] Conversion de ‰$_{PDB}$ en ‰$_{SMOW}$ selon l'équation $\delta^{18}O_{SMOW}$ = 1,03086 * $\delta^{18}O_{PDB}$ + 30,86 de Friedman et O'Neil (1977).

Réservoirs aquifères

Dans l'Oligocène les niveaux sableux et gréseux constituent des réservoirs d'eau, de salinité probablement à 10g/l (déterminée à partir de la polarisation spontanée). Ces niveaux réservoirs seraient surtout situés entre 970 et 987 m de profondeur. Les niveaux de calcaires et de dolomies du Kimméridgien Supérieur et du Tithonique Inférieur sont supposés aquifères. Par analogie avec V.Mo.1 ce serait de l'eau douce (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962).

4) Principaux résultats du projet NASCENT

Le réservoir de Montmiral a été un des réservoirs naturels de CO_2 choisi lors du projet NASCENT (Natural Analogues for the Storage of CO_2 in the Geological Environment) (NASCENT, Final report**,** 2005). Le projet NASCENT a eu pour objectif d'étudier des accumulations naturelles de CO_2 à travers l'Europe, comme analogues au stockage géologique du CO_2 anthropique. Il s'est déroulé de 2001 à 2004, et l'étude de Montmiral à été réalisé par le BGS en partenariat avec le BRGM. Les travaux ont été effectués à partir d'échantillons de carottes du Paléozoïque à l'Hettangien (tab. 3).

Voici les principaux résultats des études pétrographiques, microthermométriques et isotopiques réalisées (Pearce *et al.*, 2003b, Shepherd, 2003).

- La présence d'inclusions fluides carboniques secondaires dans des quartz du socle confirme une origine profonde du CO_2. L'analyse quantitative au Raman réalisée sur une inclusion à CO_2 (CO_2 96,2% mol ; CH_4 2,5% mol ; N_2 1,2%mol ; H_2S 0,1 %mol) est assez proche de la composition du gaz extrait de V.Mo.2 est suggère leur filiation.
- La circulation de CO_2 dans les grès inférieurs du Trias aurait entraîné la dissolution des feldspaths potassiques générant une porosité secondaire postérieurement remplie par un dépôt de kaolinite et de carbonates. La modélisation des interactions du CO_2 avec les grès triasiques, a montré une dissolution du feldspath potassique et une précipitation de kaolinite, de dolomite, de calcédoine et de sidérite (Gaus et *al.*, 2004).
- Des inclusions fluides carboniques ont été détectées dans les calcites en dent de chien (calcite II) du dernier stade de fracturation, au niveau du Rhétien et de l'Hettangien et témoignent d'une phase de circulation de CO_2. L'isotopie en $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ sur cette calcite en dent de chien montre : pour le $\delta^{13}C$ (compris entre -0.9 et 1.5‰$_{PDB}$), une origine marine inorganique du carbone et des valeurs conditionnées par le carbonate hôte, pour le $\delta^{18}O$ (compris entre 13,4 et 19,2‰$_{SMOW}$) une température de formation élevée. En utilisant les températures des études microthermométriques, et à partir d'équations de fractionnement, le $\delta^{18}O$ des fluides parents a été déterminé (-7 ‰$_{PDB}$ <$\delta^{18}O$< +1‰$_{PDB}$) et montre une nature marine et/ou météorique.
- Par rapport à la pétrographie et au contexte géologique, le remplissage du réservoir de Montmiral par le CO_2, a pu se faire assez tardivement dans l'histoire du bassin, pendant la phase d'extension post-pyrénéenne, au début de la mise en place des bassins oligocène (post-Bartonien) ;
- 2 phases (au moins) de circulation d'hydrocarbures ont été déterminées : une première correspondant à des hydrocarbures générés pendant l'enfouissement et une deuxième génération liée à la migration de CO_2. Montmiral serait donc un analogue naturel aux puits à récupération d'huile par injection de CO_2.

Lors du projet NASCENT les forages de Saint-Lattier (SL.1 et SL.2) ont également été étudiés par le BGS et le BRGM. Les travaux sur SL.1 et SL.2 ont été identiques à ceux de V.Mo.2: pétrographiques, isotopiques et microthermométriques (Pearce *et al.* 2003,

Shepherd, 2003). Le but était d'avoir une comparaison au niveau des séries triasiques et rhétiennes. De plus lors de la réalisation des forages, des indices de CO_2 avaient été déterminés dans le forage SL.2 également à la base du puits, dans le Trias et l'Hettangien ((S.P.V. (Société Pétroles de Valence)). SL.1 n'avait montré que des indices de gaz non déterminé (S.P.V. (Soc.Pétroles de Valence), 1957b).

II.2.3. Etablissement des courbes de subsidence

L'établissement des courbes de subsidence a été nécessaire pour obtenir une vue globale de l'évolution du Bassin de Valence, au niveau de V.Mo.2. Ces courbes ont été également réalisées pour replacer les phases de circulations de fluides dans l'évolution du bassin. Pour cela le logiciel de calcul de subsidence Aquasub (logiciel interne au Brgm, Le Nindre Y.M., 1998) a été utilisé.

1) Aquasub

Pour utiliser le logiciel Aquasub différentes données sont nécessaires:

- les épaisseurs de chaque niveau, obtenues dans le rapport de fin de sondage de V.Mo.2 (S.N.P.A. - Pochitaloff, A., 1962), mais avec une interprétation stratigraphique révisée du sondage (Pauwels et *al.,* non publié) ;
- les âges, définis selon l'échelle chronostratigraphique de la charte eustatique de Hardenbol et *al.* (1998) ;
- la paléobathymétrie, estimée à partir de la lithologie, des diagraphies de forage ou de la faune ;
- la lithologie de chaque niveau (S.N.P.A. - Pochitaloff, A., 1962) , pour déterminer un code lithologique en fonction de la base de données pré-établie du programme. Ces codes lithologiques sont utilisés pour les calculs de décompaction à partir d'une compilation de lois de d'évolution de la porosité en fonction de la profondeur.
- les variations eustatiques, rentrées dans le programme sous forme de fichier texte pour chaque limite chronostratigraphique et pour certains points particuliers (Hardenbol *et al.*, 1998).

Aquasub permet le calcul de différents types de subsidence, mais nous n'en avons retenu que 3. La subsidence totale (ou enfouissement) cumule les effets de la bathymétrie, de l'eustatisme, de la charge sédimentaire et de la subsidence tectonique. La subsidence tectonique corrigée à l'air libre représente la subsidence du substratum du bassin après soustraction de l'effet de la charge sédimentaire et hydrostatique (cf. Brunet, 1989). La courbe d'enfouissement et d'érosion calculée prend en compte les hiatus et calcule une épaisseur de sédiments supposée s'être déposée avant érosion mais cette courbe est modifiable (cf. paragraphe suivant).

2) Hypothèses sur les conditions du hiatus dans V.Mo.2

Dans V.Mo.2, la colonne sédimentaire est interrompue par un hiatus sédimentaire entre les calcaires bioclastiques du Valanginien et les calcaires argileux laminés de l'Oligocène (cf. fig. 21). Ce hiatus connu régionalement, est lié à l'orogénèse pyrénéenne ayant entrainé un uplift et l'érosion d'une partie des séries sédimentaires du Bassin du S-E (Bonijoly et *al.* 1996 ; Barbarand *et al.*, 2001). Aquasub propose un mode de calcul par défaut de l'épaisseur de sédiments supposée se déposer avant érosion. Elle est calculée en fonction

des pentes de la courbe de subsidence totale (c.à d. des taux de sédimentation) à la fois au niveau de la formation précédant le hiatus et de la formation succédant le hiatus. Dans notre cas ce sont donc les formations du Crétacé Inférieur et de l'Oligocène qui peuvent servir de référence au calcul de cette épaisseur hypothétique. Mais dans notre cas, la bibliographie permet de modifier cette courbe et d'affiner les conditions du hiatus.

Le point d'inflexion sur la courbe de hiatus, lié à l'uplift, a été modifié selon la bibliographie du Bassin du S-E. En effet le maximum d'enfouissement du bassin au niveau de la bordure Cévenole a été atteint aux alentours de 110 Ma (~Aptien) (Sureau et Steinberg, 1992 ; Clauer et *al.*, 1997). Ensuite commence l'uplift lié à l'orogenèse pyrénéenne et le début de l'érosion des séries sédimentaires. Donc il semblerait qu'à l'échelle régionale peu de sédiment d'âge Crétacé Supérieur se soit déposé (Debrand-Passard *et al.*, 1984). L'âge du début de l'uplift a donc été calé au toit de l'Aptien (112,2 Ma selon Hardenbol et *al.*, 1998)

Dans le forage V.Mo.2, les sédiments crétacés sont uniquement représentés par du Berriasien et du Valanginien avec une épaisseur totale de 104 mètres. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse d'un dépôt de sédiments de l'Hauterivien au Barrémien qui aurait été par la suite érodé lors de l'uplift. L'épaisseur de sédiments érodés (crétacés principalement) au niveau du forage de Balazuc de la Marge Ardéchoise, est estimée autour de 2000 mètres (Bonijoly et *al.* 1996 ; Pagel et *al.* 1997). Paléogéographiquement, au Mésozoïque, le Bassin du SE s'est structuré selon des anciens accidents paléozoïques orientés N020E, tels que la faille des Cévennes ou la faille de Nîmes (Baudrimont et Dubois, 1977). En bordure NO du Bassin du SE (Marge cévenole et ardéchoise) et dans le Bassin de Valence l'évolution des dépôts sédimentaires (épaisseur et changement de faciès) se fait donc selon un axe globalement NO-SE et la faille des Cévennes a joué un rôle important dans cette évolution, du Trias au Crétacé (Debrand-Passard *et al.*, 1984). Si l'on se réfère à ce linéament majeur, le forage de Montmiral est plus proximal que le forage de Balazuc, le faisceau de la faille des Cévennes passant à proximité du forage de Montoison (Roure et *al.* 1992). Ce forage présente des épaisseurs de sédiments crétacés assez importants (1750 m, cf. annexe1 et Pauwels et *al.*, non publié), du même ordre de grandeur que l'épaisseur estimée pour Balazuc. Pour les forages situés dans le Bassin de Valence plus au nord de Montoison, les dépôts crétacés sont logiquement moins épais (cf. tableau de compilation 511 de Lienhardt et Pachoud, 1974). En s'intéressant aux dépôts uniquement de l'Hauterivien à Aptien (étages supposés s'être déposé avant début de l'uplift) les épaisseurs des forages autour de V.Mo.2 sont assez variables et au maximum 259 mètres pour SL2 et supérieur à 386 mètres pour SLF3 (Lienhardt et Pachoud, 1974) (localisation en annexe 2). Dans ces deux forages, les sédiments crétacés sont recoupés par la discordance tertiaire. Au cours du Crétacé Supérieur, les cartes paléogéographiques montrent des dépôts très peu épais dans la zone où ils ont existés (Pauwels et *al.*, non publié). Donc dans le cas de V.Mo.2 l'épaisseur de sédiments maximale, supposée s'être déposé pendant l'Hauterivien à l'Aptien (et le Cénomaien-Turorien ?) est estimée à 475 mètres.

L'annexe 3 présente les données utilisées dans Aquasub. Les différentes courbes de subsidence calculées pour le socle infra-triasique du bassin, sont présentées dans la figure 25.

3) Gradients utilisés

Comme indiqué ci-avant, le gradient géothermique est de 35 °C/km, en supposant une température de surface de 15 °C. Relativement aux autres forages ce géotherme n'est pas anomal puisque la moyenne sur la zone est de 36,7°C/km (Garibaldi et *al.,* 2008), et il est

voisin des données de Garibaldi et *al.* (submitted march 2009) qui montre que la moyenne du gradient local de V.Mo.2 est de 33°C/km.

Ce gradient de 35°C/km est similaire au paléo-gradient estimé au niveau de la marge ardéchoise pendant le rifting téthysien à partir des inclusions et de la matière organique (Pagel et *al.*, 1997).

Pour la période liée à la fermeture du bassin et à l'orogénèse pyrénéenne, aucune donnée n'a été trouvée dans la bibliographie. Le gradient utilisé est donc le local de 35°C/km.

Pour la période du rifting continental oligocène, le paléo-gradient géothermique a dû être plus élevé que pour le début de l'histoire du bassin si l'on compare avec l'évolution thermique du fossé Rhénan (Robert, 1985) ou avec les flux de chaleurs moyens des bassins de contextes différents (Allen et Allen, 2005). Pour la phase de rifting Oligocène il est donc possible que le gradient géothermique ait avoisiné ou même dépassé les 40°C/km.

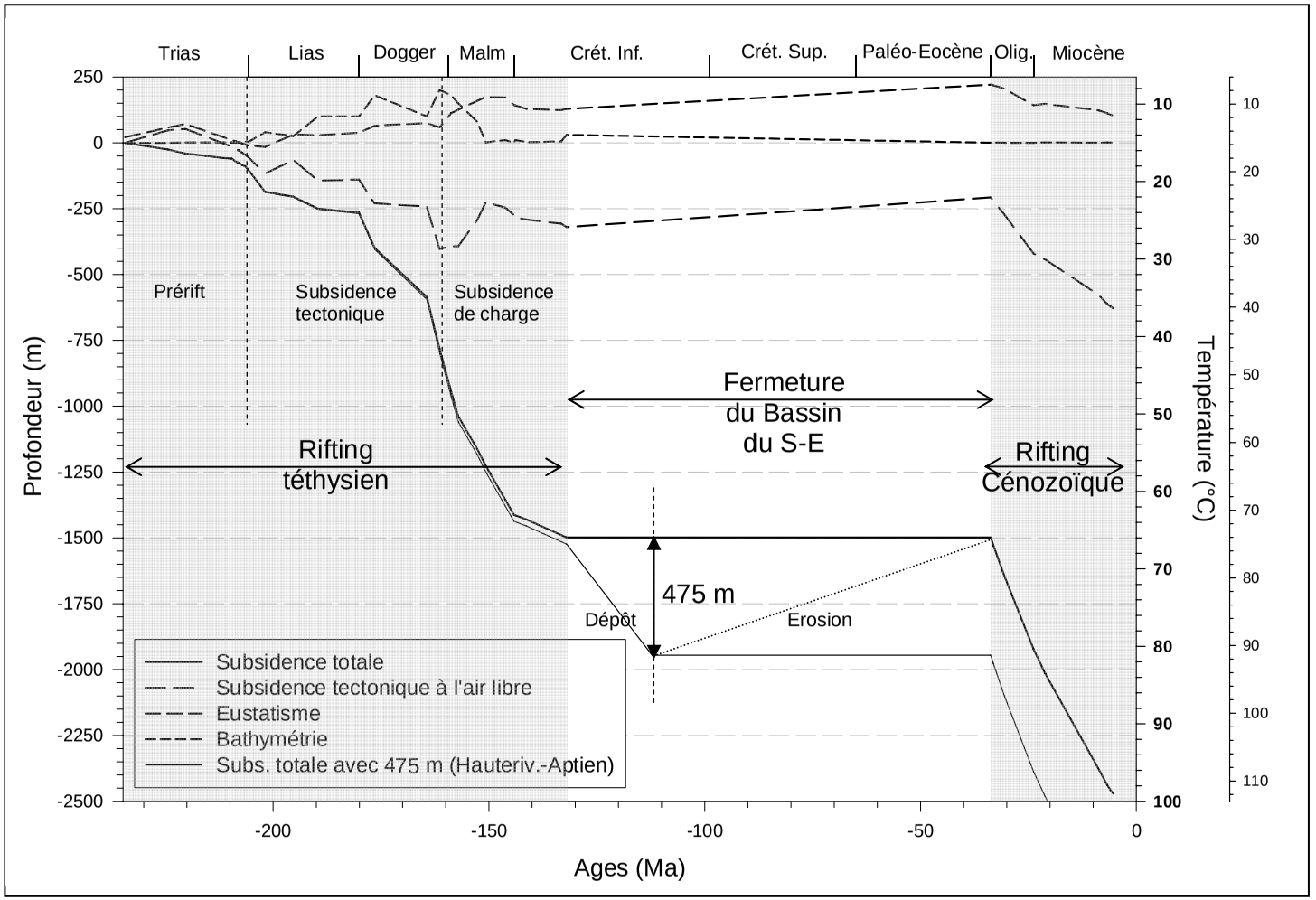


Figure 25 - Courbes d'enfouissement et de subsidence tectonique du Bassin de Valence, établie à la base du Trias de V.Mo.2 (AQUASUB)
La graduation en température la plus à droite de la figure, correspond à un gradient hypothétique de 40°C/km pour la période de rifting oligocène. L'autre correspond à un gradient de 35°C/km (cf. texte pour les explications).

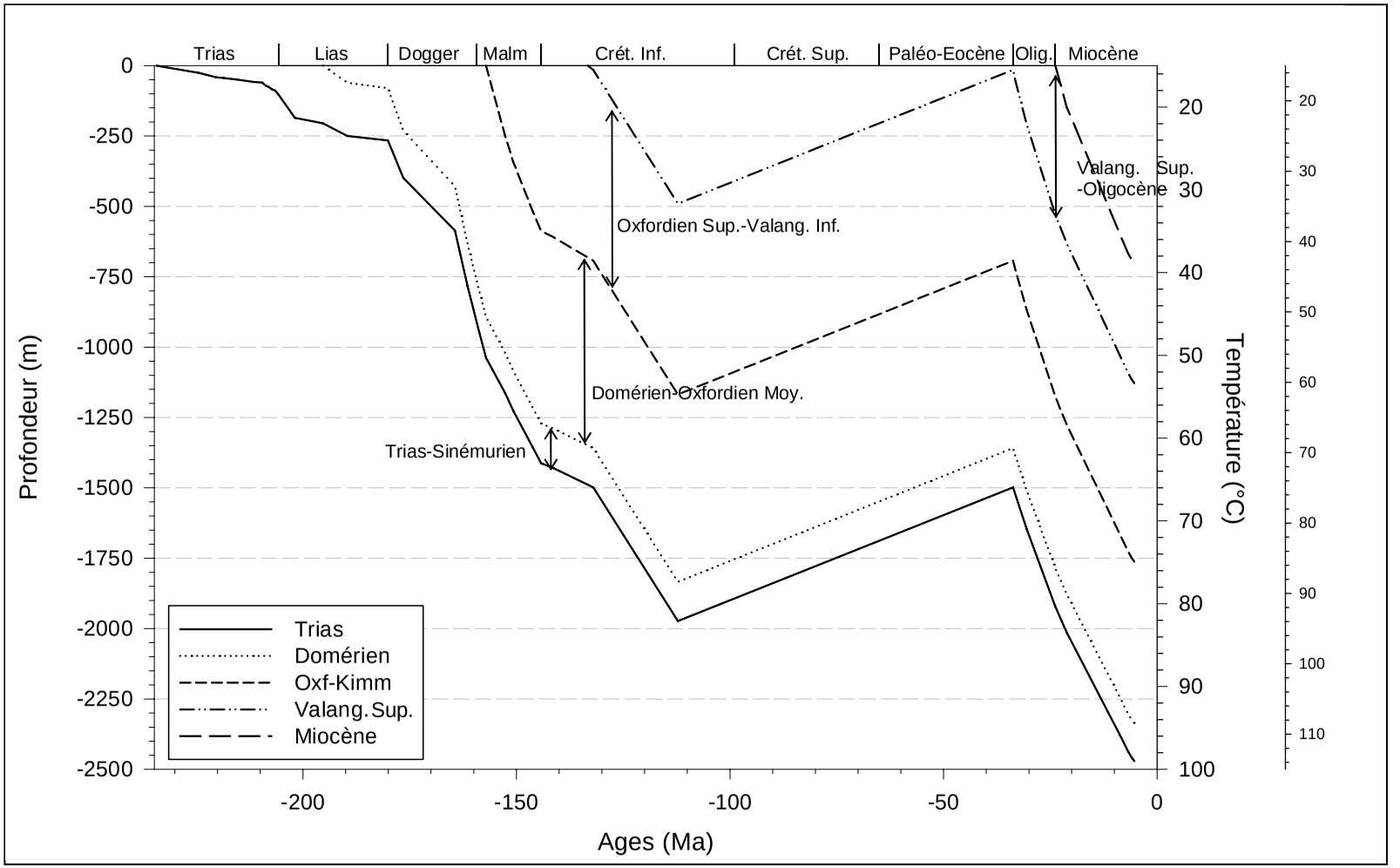


Figure 26 - Courbes d'enfouissement de différents niveaux clés de V.Mo.2, en considérant un dépôt de 475 m de sédiments puis érosion (AQUASUB, Le Nindre, 1998)

La graduation en température la plus à droite de la figure, correspond à un gradient hypothétique de 40°C/km pour la période de rifting oligocène. L'autre correspond à un gradient de 35°C/km (cf. texte pour les explications).

4) Etablissement de la courbe de subsidence totale

La courbe de subsidence totale permet de distinguer trois grands stades dans la formation du Bassin de Valence, au niveau de V.Mo.2 (fig. 25) :

- du Trias au Valanginien : une première phase de subsidence, liée régionalement au rifting téthysien observable sur tout le Bassin du S-E (Lemoine et *al.*, 1986),
- de l'Hauterivien à l'Eocène : une phase de non dépôt et/ou d'érosion correspondant au hiatus du forage. Cette période correspond à la fermeture du Bassin du S-E concomitante de l'ouverture du Golfe de Gascogne (Choukroune et *al.*, 1973). En dessous de la discordance tertiaire, aucun forage du bassin ne traverse de formations du Crétacé Supérieur ou de l'Eocène (Lienhardt et Pachoud, 1974).
- de l'Oligocène au Miocène : une deuxième phase de subsidence liée au rifting cénozoïque ouest européen (Ziegler, 1992) entrainant l'individualisation du Bassin de Valence par rapport au Bassin du S-E.

5) Etablissement de la courbe de subsidence tectonique à l'air libre

La courbe de subsidence tectonique à l'air libre (fig .25) permet de distinguer trois phases pendant la période de rifting téthysien (Trias-Valangien)

- les premiers dépôts triasiques correspondent au stade pré-rift (Lemoine et *al.*, 1986), la subsidence tectonique y est faible ;
- ensuite la courbe présente des variations mais globalement nous avons une phase de subsidence tectonique débutant à l'Hettangien et se terminant à la fin du Dogger. C'est la période où la subsidence tectonique est la plus importante. Cette période est à rapprocher de la phase de rifting définie par Lemoine et *al.* (1986). Les variations observées sur la courbe montrent que cette période est complexe et peut résulter de différentes phases tectoniques ;
- de la fin du Dogger (Callovien) au Valanginien la courbe présente une phase de remontée globale synchrone du début de la fermeture du bassin liée à la compression N-S induite par l'ouverture du golfe de Gascogne et la compression pyrénéenne (Choukroune *et al.*, 1973). Pendant cette période la subsidence totale du Bassin est principalement causée par la charge sédimentaire et peut-être hydrostatique.

Du Crétacé Inférieur à l'Eocène la courbe de subsidence montre une surrection de l'ensemble, liée là aussi à la fermeture du Bassin du S-E qui se poursuit.

Enfin pendant l'Oligocène et le Miocène, la subsidence tectonique redevient importante pendant la phase de rifting oligocène suivi au Miocène par le fonctionnement du bassin en bassin d'avant-pays pendant l'orogénèse alpine.

6) Remarques

Pour l'estimation au niveau du hiatus sédimentaire, un dépôt hypothétique de 475 m d'épaisseur a été proposé pendant l'Hauterivien et l'Aptien et en supposant un début de remontée à 112,2 Ma (cf. ci-dessus). Plusieurs remarques ressortent de l'examen des courbes de subsidences de la période du hiatus :

- ces deux hypothèses entrainent dans la courbe de subsidence totale, une augmentation du taux de sédimentation entre le début du Crétacé et l'Hauterivien-Aptien. La comparaison avec le forage de Montoison plus au Sud, montre la même accélération de la sédimentation (Pauwels et *al.*, non publié).
- ce dépôt de 475 mètres d'épaisseur doit être considéré comme une épaisseur maximale, compte tenu de la paléogéographie et des forages voisins ;
- il est possible d'émettre l'hypothèse d'un dépôt sédimentaire pendant le Cénomanien-Turonien de la même manière que pour le forage de Montoison (Pauwels et *al.*, non publié), mais cela n'est pas représenté sur la courbe de subsidence totale qui correspond à un droite entre le point à 112,2 Ma et l'Oligocène. Dans ce cas cette droite représenterait une moyenne de la remontée, incluant des fluctuations liées à des phases de dépôt sédimentaires faibles.

7) Etablissement des courbes d'enfouissement des formations de V.Mo.2

Prenant en compte le dépôt supposé de 475 m calculé pour la subsidence du Trias, nous avons établi les courbes de subsidence pour plusieurs niveaux clés définissant les grands ensembles lithostratigraphiques de V.Mo.2 (fig. 26). La température a été rajoutée selon le gradient de 35°C/km (avec 15°C en surface). Ces courbes pourront être utilisées pour contraindre les conditions de mise en place des phases de circulations de fluides à travers le forage à partir des données de températures issues de la microthermométrie.

De l'étude réalisée lors du projet NASCENT sur les carottes du forage V.Mo.2, deux questions non résolues ont émergées : l'âge ou la période de mise place du CO_2 dans le réservoir et la présence ou non de migrations de CO_2 dans les roches sus-jacentes à l'Hettangien. Pour aborder ces deux problématiques nous avons effectué l'étude des carottes dans le socle et la couverture sédimentaire par différentes méthodes d'observation et d'analyse, décrites dans le chapitre suivant.

III. Matériel et méthodologie

Afin de pouvoir apporter des informations sur les circulations de fluides à travers le forage V.Mo.2 nous avons effectué un échantillonnage sur carottes. Ces carottes étant non orientées nous avons voulu avoir une comparaison entre les fractures et les minéralisations fissurales du forage dont le contexte n'est pas connu et la fracturation et les minéralisations affectant le Bassin de Valence et dont le contexte tectonique a pu être définit par des mesures structurales sur le terrain.

L'étude des circulations de fluide a été réalisée à la fois sur les carottes et sur certains échantillons clés du terrain, à partir de méthodes d'observations et d'analyses décrites plus bas.

III.1. MATERIEL

III.1.1. Stratégie d' échantillonnage

Lors du projet NASCENT, Shepherd (2003) avait détecté et étudié des inclusions fluides carboniques dans des minéraux fissuraux recoupant le Rhétien et l'Hettangien de V.Mo.2 (calcite en dent de chien et anhydrite). La génération de calcite au faciès en dent de chien a piégé des inclusions fluides primaires carboniques en bordure des cristaux. Cette migration de CO_2 dans cette calcite est liée soit au remplissage du réservoir de Montmiral soit à une fuite du CO_2 (Shepherd, 2003). Dans la présente étude, il est donc nécessaire de connaitre l'évolution d'une circulation de CO_2 à travers des formations carbonatées et les conséquences sur la roche. Ceci peut permettre d'évaluer les potentialités de piéger du CO_2 dans des calcites (minéral prépondérant dans V.Mo.2 et sur le terrain) comme pour le cas de Shepherd (2003) et ainsi de constater si il est nécessaire de se focaliser sur les fractures ou non.

1) Solubilité de la calcite

Selon Shepherd (2003), le remplissage du réservoir de CO_2 de Montmiral s'est produit pendant la phase d'extension post-pyrénenne (post-Bartonien). A cette époque si on considère que l'Oligocène n'était pas encore déposé, les niveaux carbonatés sus-jacents au seal marneux étaient alors situés à des profondeurs inférieures à 800 m. Par contre si une possible fuite s'est effectuée plus tardivement, ces mêmes niveaux étaient plus profonds que 800 m. Donc selon l'âge du remplissage et celui de la fuite possible, nous avons deux cas : 1) le CO_2 lors de sa remontée reste supercritique ou circule sous forme dissoute par diffusion; 2) le CO_2 initialement supercritique ou dissout se dégase par dépressurisation lors de la remontée. Le CO_2 supercritique ou gazeux ne réagit pas/peu avec les carbonates (Pironon et *al.*, 2005, Grgic & Homand, 2008) contrairement au CO_2 dissous qui est très réactif avec les carbonates, surtout la calcite.

Le CO_2 peut se dissoudre dans la phase aqueuse (CO_2diss) et entrainer une acidification du milieu par libération d'ions H^+ (cf. équation ci-dessous) et réagir au niveau des calcaires en dissolvant la calcite selon la réaction :

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} \qquad \text{(éq. 11)}$$

La solubilité de la calcite dépend de la température, de la pression de CO_2, et de la salinité du fluide. Elle augmente avec une pression de CO_2 croissante, mais aussi à température et pH décroissants (Segnit, 1962 ; Fein et Walther, 1987 ; Dorange et *al.*,1990). La solubilité de la calcite varie en fonction de la salinité du fluide (elle augmente avec la salinité), mais dans notre gamme de température (T<150°C), la salinité du fluide a peu d'influence comparée à la température (Holland et Malinin, 1979).

La solubilité de la calcite est donc en partie liée à la solubilité du CO_2, qui elle-même augmente avec une pression croissante, ou à température et/ou salinité du fluide décroissantes (Ellis et Golding, 1963 ; Koide et *al.,* 1993).

2) Comportement des fluides carboniques dans les carbonates

Les facteurs influençant la solubilité de la calcite étant énoncés ci-dessus, il est nécessaire de vérifier si une fuite de CO_2 hors du réservoir peut être enregistrée dans les fractures qui sont les témoins de paléo-circulations de fluides.

Cas d'une fuite de CO_2 supercritique

A une profondeur supérieure à 800 m dans le sol, le CO_2 est généralement supercritique (CO_2sp) (Holloway et van der Straaten, 1995). Le CO_2sp ayant sous cet état une densité plus faible que l'eau, il va former une « poche » en poussant l'eau plus en profondeur car plus dense (« CO_2 bubble » dans figure 9). Une migration de CO_2 à travers la roche peut s'effectuer soit par gravité avec migration ascendante de la « bulle » de CO_2 supercritique soit par fracturation à la faveur d'épisodes teconiques. Lors de la remontée de la « bulle » de CO_2sp, une partie peut évidemment se dissoudre dans l'eau interstitielle et c'est elle qui sera réactive (cf. ci-dessus).

Dans un niveau réservoir initialement cacheté par une barrière imperméable, une rupture de cette barrière entraine un mouvement ascendant des fluides dans les séries sus-jancentes à travers les failles (Sibson, 1990). Cette rupture peut se faire soit sous contrainte pendant une phase tectonique soit sous forte pression de fluide (fracturation hydraulique), soit les deux. Le fluide ascendant à CO_2-H_2O arrivant dans un nouveau compartiment fracturé/pas fracturé, peut chasser la phase aqueuse initialement contenue dans la roche ou fracturer la roche (contrainte et/ou pression fluide élevée). La roche encaissante est donc en contact avec un fluide plus chaud et avec une pression de CO_2 forte, ce qui entraine une concurrence entre dissolution et précipitation. On pourrait donc s'attendre à avoir des zones où le fluide va dissoudre le carbonate encaissant et des zones où le fluide précipitera de la calcite. Cependant il semblerait qu'une remontée sans ébullition entraine une dissolution plutôt qu'une précipitation, car la diminution de la solubilité induite par la diminution de P_{CO2} du fluide (précipitation) est largement compensée par l'augmentation de la solubilité induite par la baisse de température du fluide (dissolution) (Holland et Malinin, 1979).

Circulation de CO_2 dissous

Dans le cas d'une circulation de CO_2 sous forme dissoute dans la phase aqueuse, on peut supposer une diffusion d'un tel fluide à travers les marnes sus-jacentes au réservoir, qui pourrait atteindre les niveaux supérieurs carbonatés de l'Oxfordien Supérieur-Kimméridgien Inférieur. Ce fluide semble avoir eu le temps de s'équilibrer thermiquement avec la roche (lors de sa lente remontée). Il semblerait donc que la pression de CO_2 du fluide soit le facteur principal influençant la solubilité de la calcite. L'arrivée d'un fluide à H_2O-CO_2 thermiquement

à l'équilibre avec la roche, induira au début une dissolution de la roche à travers la porosité (de fracture, de matrice). Cependant de nombreux facteurs peuvent influencer la précipitation/dissolution de la calcite à l'échelle locale :

- l'effet tampon de la dissolution de la calcite sur le fluide qui diminue le caractère acide ;
- la morphologie des drains/la distribution des pores qui entraine des variations locales de pression,
- la saturation du fluide par rapport à la calcite.

Dans ce cas il est difficile de statuer sur le choix entre dissolution ou précipitation pour le processus principal, les discontinuités peuvent être le siège à la fois de zone de dissolution et de zone de précipitation des carbonates.

Cas de l'ébullition

Dans le cas d'une remontée de CO_2 supercritique ou dissous, si certaines conditions de pression et de température sont atteintes, le CO_2 subit une ébullition, et passe de l'état supercritique ou dissous à l'état gazeux. Cette ébullition entraîne une importante baisse de la pression de CO_2 du fluide et donc une précipitation de calcite (Holland et Malinin, 1979 ; Parry, 1998).

3) Stratégie

Comme nous venons de le voir, il est difficile dans l'état actuel des choses de prédire quel facteur de la pression ou de la température est déterminant dans la précipitation/dissolution de carbonates subissant un contact avec des fluides carboniques. Certains contextes comme l'ébullition tendent à faire précipiter la calcite, tandis qu'une remontée de fluide carbonique sans ébulliton tend à dissoudre les carbonates.

Mais dans tous les cas, les discontinuités telles que les fissures/failles ou les vacuoles restent les zones de circulations prépondérantes des fluides et donc les témoins possibles de circulations de fluides carboniques à travers la roche, comme cela a été détecté par Shepherd (2003). C'est pourquoi il nous est apparu important d'échantillonner les fractures recoupant l'ensemble des formations traversées par le forage V.Mo.2.

III.1.2. Description de la fracturation sur V.Mo.2

Une étude macroscopique des différentes fractures et autres structures tectoniques a été réalisée sur les carottes de V.Mo.2, à la carothèque de TOTAL, à Boussens (Haute-Garonne), (du 06 au 09 février 2006). La figure 27 présente la fracturation observée dans les diverses formations. Les minéralisations colmatant ces fractures et données entre parenthèse pour chaque fracture sont issues de l'étude microscopique décrite plus en détail, dans les parties « évolution diagénétique » des chapitres V et VI.

- La formation métamorphique du substratum Paléozoïque est recoupée par des veinules et des vacuoles colmatées par des carbonates et des sulfates.

- Les niveaux du Rhétien au Sinémurien présentent une fracturation polyphasée, polyminérale (carbonates, sulfures, sulfates). Le type de fracturation est varié avec des fractures sinueuses anté-compactions, des fractures compactionnelles dont l'allongement est perpendiculaire aux joints argileux et la forme en cône, des fractures droites plus ou moins

larges à bordures nettes avec l'encaissant, de la fracturation hydraulique. Le colmatage peut être complet ou géodique. Dans le Sinémurien des sections de carotte montrent une silicification de la roche.

- Les niveaux du Domérien à l'Oxfordien Moyen n'ont présenté aucune fracture de par leur nature marneuse (carotte 8 et 9).

- Les calcaires fin de l'Oxfordien-Kimméridgien présentent une phase de stylolithisation horizontale (compaction) suivie de la formation de vacuoles (et d'une altération en masse de l'encaissant) avec un remplissage de ces vacuoles par des sédiments.

- La dolomie du Kimméridgien supérieur est fortement vacuolaire et ne présente aucune fracturation observable (cf. figure 93).

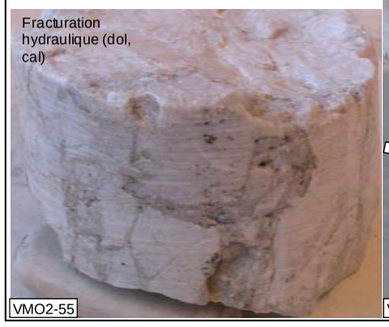
- L'unité du Tithonique est marquée par de nombreux stylolithes verticaux démontrant une importante phase de compression horizontale. Elle est également marquée par de la fracturation hydraulique.

- Le niveau du Crétacé présente des fractures, des zones d'érosion, et la présence de vacuoles calcitiques. Ces vacuoles sont similaires à celles observées dans la formation de l'Oxf-Kimméridgien, mais en plus grand nombre ici. Le colmatage des fractures peut être de type sédimentaire très fin (micrite), ou de la calcite (sparite, concretionnée). Les carottes présentent également une fracturation postérieure qui pour une section de carotte montrent un mouvement cohérent avec une compression à σ1 horizontal.

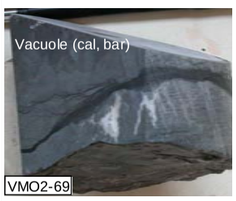
- Les calcaires lités de la carotte 2 de l'Oligocène présentent de la déformation syn-sédimentaire et une fracturation discrète avec de fines fractures, stratiformes ou sécantes et sinueuses, généralement anté-compaction. Pour la carotte 1, nous avons deux types de fracturation. Un système de fracturation stratiforme avec cristallisation de calcite en escalier qui montre des mouvements de glissement banc sur banc. Le deuxième type de fracturation correspond à des fractures sinueuses, anté-compaction, pouvant être conjuguées.

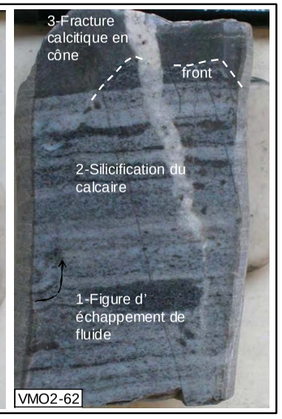
Oligocène
(carotte 2)

Tithonique
(carotte 5)

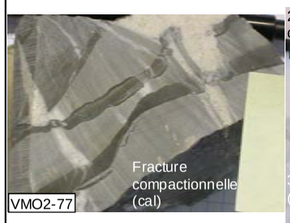


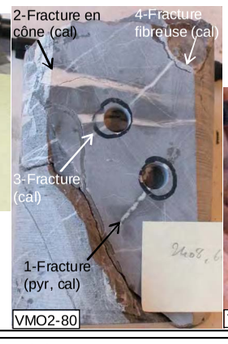
Sinémurien
(carottes 11-10)



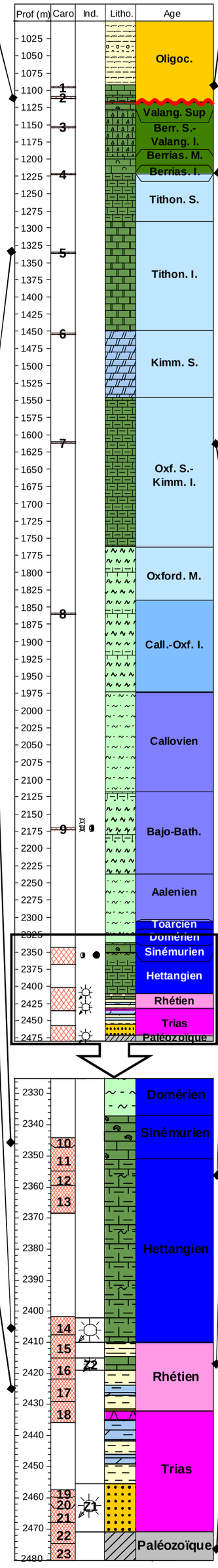


Hettangien-base
(carottes 14-15)

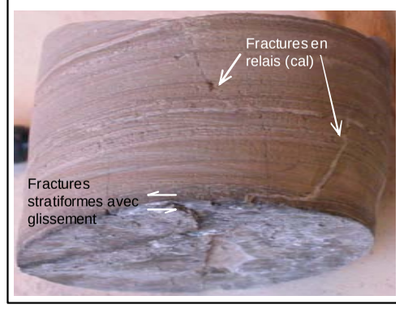




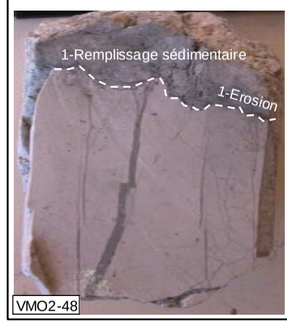
Rhétien - niveau dolomitique
(carotte 17)



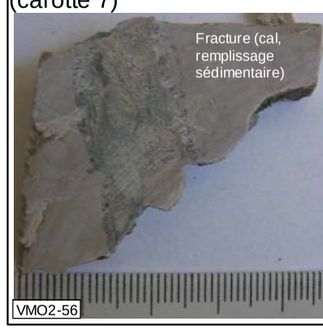
Oligocène
(carotte 1)



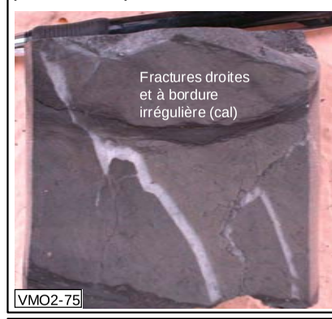
Berriasien
(carotte 4)

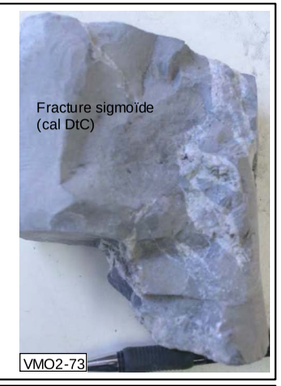


Oxfordien-Kimméridgien
(carotte 7)

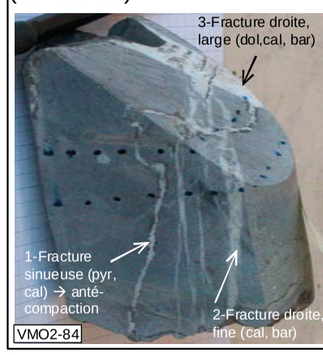


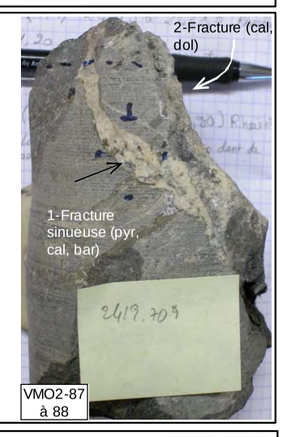
Hettangien - top
(carotte 11)



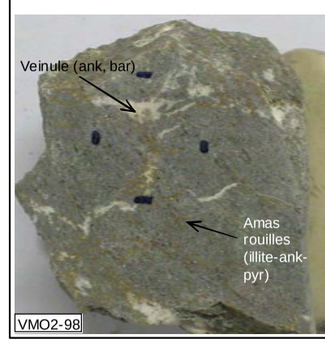


Rhétien - niveau calcaire
(carotte 16)





Paléozoïque
(carotte 23)



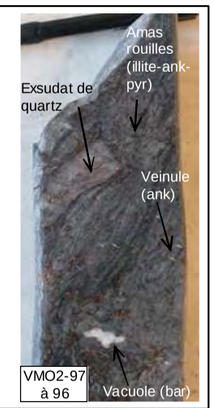


Figure 27 - Page précédente - Description macroscopique de la fracturation à travers tout le forage V.Mo.2

III.1.3. Echantillonage sur V.Mo.2

Certaines carottes du forage ont été étudiées ultérieurement lors du projet NASCENT (tab. 3) et n'ont pas fait l'objet d'un échantillonnage supplémentaire (carottes 22 à 20 puis 13 et 12).

Pour certains niveaux où aucune fracture n'a été observée, aucun échantillonnage n'a été réalisé (carottes 8, 6 et 3). L'échantillonnage sur carottes de V.Mo.2 a été effectué sur les différents niveaux disponibles et les plugs et les fragments prélevés, sont listés dans le tableau 4.

Tableau 4 - Echantillons prélevés sur V.Mo.2, dans le cadre de cette étude

IND	X1	Y1	Z1	Carotte	Profondeur (m) De	Profondeur (m) A	Epaisseur (m)	Echantillon YR	n°TOTAL	n° échantillon BRGM	Âge
VMO2	823677	321390	445	1	1094,77	1094,82	0,05	116	B10345	**VMO2-41**	Oligocène
VMO2	823677	321390	445	1	1095,42	1095,47	0,05	115	B10346	**VMO2-42**	Oligocène
VMO2	823677	321390	445	1	1095,6	1095,65	0,05	113	B10347	**VMO2-43**	Oligocène
VMO2	823677	321390	445	2	1109,82	1109,87	0,05	112	B10348	**VMO2-44**	Oligocène
VMO2	823677	321390	445	2	1110,82	1110,87	0,05	111	B10349	**VMO2-45**	Oligocène
VMO2	823677	321390	445	4	1220,4	1220,45	0,05	105bis	B10350	**VMO2-46**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1220,47	1220,52	0,05	108	B10351	**VMO2-47**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1220,57	1220,62	0,05	107	B10352	**VMO2-48**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1221,07	1221,12	0,05	105	B10353	**VMO2-49**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1222,02	1222,07	0,05	104	B10354	**VMO2-50**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1222,07	1222,12	0,05	103	B10355	**VMO2-51**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	4	1222,32	1222,37	0,05	102	B10356	**VMO2-52**	Crétacé Inf.
VMO2	823677	321390	445	5	1335,82	1335,87	0,05	98	B10357	**VMO2-53**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	5	1336,07	1336,12	0,05	99	B10358	**VMO2-54**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	5	1336,17	1336,22	0,05	100	B10359	**VMO2-55**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	7	1610,77	1610,82	0,05	96	B10360	**VMO2-56**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	7	1610,87	1610,92	0,05	95	B10361	**VMO2-57**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	7	1611,37	1611,42	0,05	94	B10362	**VMO2-58**	Jurassique Sup.
VMO2	823677	321390	445	9	2172,12	2172,17	0,05	1		**VMO2-59**	Jurassique Moy.
VMO2	823677	321390	445	10	2344,75	2344,8	0,05	92	B10363	**VMO2-60**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	10	2345,12	2345,17	0,05	91	B10364	**VMO2-61**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	10	2345,47	2345,52	0,05	90	B10365	**VMO2-62**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	10	2345,62	2345,67	0,05	89	B10366	**VMO2-63**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	10	2346,12	2346,17	0,05	88	B10367	**VMO2-64**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2346,22	2346,27	0,05	87	B10368	**VMO2-65**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2347,62	2347,67	0,05	86	B10369	**VMO2-66**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2347,72	2347,77	0,05	85	B10370	**VMO2-67**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2348,57	2348,62	0,05	84	B10371	**VMO2-68**	Jurassique Inf.

IND	X1	Y1	Z1	Carotte	Profondeur (m)		Epaisseur (m)	Echantillon YR	n°TOTAL	n° échantillon BRGM	Âge
					De	A					
VMO2	823677	321390	445	11	2348,95	2349	0,05	83	B10372	**VMO2-69**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2349,72	2349,77	0,05	82	B10373	**VMO2-70**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2351,07	2351,12	0,05	81	B10374	**VMO2-71**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2351,37	2351,42	0,05	80	B10375	**VMO2-72**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2352,22	2352,27	0,05	79	B10376	**VMO2-73**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2352,57	2352,62	0,05	78	B10377	**VMO2-74**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	11	2353,47	2353,52	0,05	77	B10378	**VMO2-75**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	14	2405,47	2405,52	0,05	26	B10379	**VMO2-76**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	14	2406,67	2406,72	0,05	25	B10380	**VMO2-77**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	14	2407,32	2407,37	0,05	3		**VMO2-78**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	14	2407,47	2407,52	0,05	24	B10381	**VMO2-79**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	15	2408,48	2408,53	0,05	23	B10382	**VMO2-80**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	15	2408,58	2408,63	0,05	22	B10383	**VMO2-81**	Jurassique Inf.
VMO2	823677	321390	445	15	2410,47	2410,52	0,05	21	B10384	**VMO2-82**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2416,74	2416,79	0,05	20	B10385	**VMO2-83**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2417,07	2417,12	0,05	19	B10386	**VMO2-84**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2417,97	2418,02	0,05	18	B10387	**VMO2-85**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2418,47	2418,52	0,05	17	B10388	**VMO2-86**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2419,65	2419,7	0,05	16	B10389	**VMO2-87**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2419,73	2419,78	0,05	15	B10390	**VMO2-88**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	16	2421,17	2421,22	0,05	14	B10391	**VMO2-89**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	17	2421,75	2421,8	0,05	13	B10392	**VMO2-90**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	17	2421,8	2421,85	0,05	12	B10393	**VMO2-91**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	17	2421,97	2422,02	0,05	11	B10394	**VMO2-92**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	17	2422,27	2422,32	0,05	10	B10395	**VMO2-93**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	18	2429,16	2429,2	0,04	9	B10396	**VMO2-94**	Rhétien
VMO2	823677	321390	445	19	2457,47	2457,52	0,05	8	B10397	**VMO2-95**	Trias
VMO2	823677	321390	445	23	2475,85	2475,9	0,05	7	B10398	**VMO2-96**	Paléozoïque
VMO2	823677	321390	445	23	2476	2476,05	0,05	6	B10399	**VMO2-97**	Paléozoïque
VMO2	823677	321390	445	23	2476,97	2477,02	0,05	5	B10400	**VMO2-98**	Paléozoïque
VMO2	823677	321390	445	23	2477,82	2477,87	0,05	2		**VMO2-99**	Paléozoïque

III.1.4. Etude structurale de terrain et échantillonnage

L'objectif principal était de comparer les fractures non orientées de V.Mo.2 et des fractures échantillonnées sur le terrain dont le contexte structural a pu être déterminé. Une mission de terrain réalisée du 16 au 20 avril 2007, a permis d'échantillonner des fractures dans des niveaux équivalents à ceux observés dans le puits. Les affleurements ont été choisis à partir des cartes géologiques au 1/250 000 et au 1/50 000 et leur âge est celui attribué dans ces documents : Trias, Jurassique (Sinémurien, Kimméridgien, Aalénien-Bajocien, Barrémien, Bathonien), Crétacé (Urgonien, Valanginien), Miocène (Helvétien Sup., Burdigalien). Les divers renseignements pour chaque site étudié (lieu, âge, localisation, mesures structurales) sont données en annexe 11. La localisation des affleurements étudiés est donnée en figure 10. Des prélèvements ont été effectués pour chaque affleurement étudié (annexe 11). La partie étude de terrain et des échantillons est abordée au châpitre VIII.

Pour les différents cas de circulation de fluides carboniques et leur influence sur la roche (notamment carbonatée dans notre cas), les facteurs influançant la dissolution/précipitation

de la calcite sont nombreux et il est difficile de trancher sur le processus dominant. Au niveau des discontinuités (fracture, vacuoles) il semblerait que nous puissions avoir à la fois des zones de dissolution et des zones de précipitation avec une variation des facteurs à la fois spaciale (par ex. morphologie de la porosité) et temporelle (par ex. saturation du fluide). Les discontinuités sont donc des temoins potentiels de circulation de CO_2 et l'échantillonnage a été focalisé sur ces structures.

Des mesures structurales et un échantillonnage des fractures ont été réalisé sur le terrain, afin de comparer ces données contraintes au niveau structural et les fractures non orientées de V.Mo.2.

L'ensemble des échantillons prélevés à la fois sur V.Mo.2 et sur le terrain ont été étudiés selon différentes méthodes décrites dans la partie suivante.

III.2. METHODES ANALYTIQUES

Ces études ont porté sur des échantillons prélevés en carotte et sur le terrain.

L'étude des circulations de fluides à travers le Bassin de Valence a été abordée principalement par l'étude des minéralisations fissurales, en combinant des méthodes d'observation et d'analyse :

- La microscopie optique a permis de décrire la diagénèse et les différentes phases de fracturation.
- La cathodoluminescence a été utilisée pour préciser les différentes générations de carbonates fissuraux par rapport aux zonations cristallines.
- Les observations en fluorescence ont permis de détecter la présence d'hydrocarbures dans la roche.
- Le Raman a été utilisé dans la détermination de la composition de quelques inclusions fluides ou pour distinguer certaines phases incluses dans un minéral hôte.
- Le microcope électronique à balayage a été utilisé dans le cas de minéralisations non reconnues en microscopie optique et pour observer des phases minérales de petites tailles ou des zonations chimiques intracristallines
- La microsonde électronique a permis de préciser les compositions chimiques des phases minérales principales et d'apporter des informations sur les variations des teneurs en éléments en trace à travers le forage.
- Le PIXE/PIGE a permis de détecter les éléments en trace présents dans les phases minérales avec un plus faible seuil de détection que la microsonde électronique.
- L'étude des inclusions fluides a été effectuée pour préciser les fluides piégés dans les minéralisations fissurales et pour déterminer les conditions de pression et de température de la mise en place des minéralisations fissurales.
- L'analyse des compositions isotopiques des minéraux a été effectué dans le but de préciser l'origine des fluides minéralisateurs et les processus de précipitation des phases minérales.

Une définition des principes et une description de l'appareillage utilisé dans chaque méthode est présentée ci-dessous.

Le tableau 5 résume les techniques analytiques abordées dans cette étude.

Tableau 5 - Récapitulatif des techniques analytiques utilisées dans cette étude

Objectif	Méthode	Matériel utilisé	Nature du faisceau incident	Tension du faisceau	Taille du faisceau	Nature du signal émis	Préparation préalable	Limite de détection	Données recueillies
Pétrographie	Microscopie optique	Leica DMRXP	Visible	-	>1cm	Visible	LM	-	Diagénèse, stades de fracturation
Pétrographie	Cathodoluminescence	Cathodyne froide OPEA Loupe binoculaire (X20 à X63)	Electrons	26 keV max	ellipse de 6 sur 10 mm	Visible	LM découverte polie	-	Zonation cristalline
Pétrographie IF à hydrocarbures	Fluorescence	Leica DMXP et lampe à mercure Leica ebq 100	Violet bleu (420-490nm)	-	Pluri-mm	Visible (515 nm)	LM découverte polie	-	IF à hydrocarbures Zonation crystalline
Pétrographie et IF	Raman	Microscope Olympus Laser argon Spectromètre DYLOR XY800	Lumière monochromatique	-	10X10 µm	Visible	LM découverte	-	Spectres à comparer à la base de données de la SMFC
Pétrographie, zonation minéralogique	M.E.B.	JEOL 6100 Spectromètre EDS	Electrons	30 keV max	-	électrons, X	LM découverte polie, métallisation carbone	0,1 à 1 %	Image (BSE et SE) et spectres
Composition (éléments majeurs, mineurs)	Microsonde électronique	CAMECA SX50 Spectromètre WDS	Electrons	15-20 keV	10X10 µm	X	LM découverte polie, métallisation carbone	500 ppm	% en masse de chaque oxyde (Li à O sauf C et F à U)
Composition (éléments en traces)	PIXE/PIGE	Accélérateur Van de Graaf Spectromètre EDS	Protons (H+)	2,5-3 MeV	70X90 µm	X, γ	LM découverte polie, métallisation carbone	10-50 ppm	Spectres à traiter (Li à P sauf C et Si à U)
Condition P & T des minéralisations	Microthermométrie	Platine USGS, fabriquée par Fluid Inc.	-	-	-	-	LE (200µm), polie double face, Superglue	-	Données de température
Origine des fluides - processus de formation	Isotopes stables (carbonates)	Ligne d'extraction du CO_2. Spectromètre de masse en phase gazeuse Finnigan MAT Delta S	-	-	-	-	Poudre (1 à 300 mg) > 100 µm	-	$\delta^{18}O$, $\delta^{12}C$
Origine des fluides - processus de formation	Isotopes stables (sulfates & sulfures)	Four d'extraction du SO_2 Spectromètre de masse en phase gazeuse à flux continu ThermoFinnigan DeltaPlus XP	-	-	-	-	Poudre (1 à 2 mg) > 100 µm ou grain	-	$\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$
Origine des fluides	Isotopes strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$	Spectromètre de masse à source solide et multi-collecteur (Finnigan MAT 262)	-	-	-	-	Poudre (1 g min) <80 µm	-	$^{87}Sr/^{86}Sr$ ($+^{87}Rb/^{86}Sr$ et teneurs en Rb & Sr pour le socle)

Plusieurs techniques utilisées dans cette étude utilisent le principe des interactions entre la matière et un rayonnement. C'est pourquoi un court rappel est fait sur les types de rayonnements et les interactions entre un rayonnement et la matière.

1) Rayonnements

Le rayonnement peut être de deux types : rayonnement corpusculaire et rayonnement électromagnétique (Eberhart, 1976).

Le **rayonnement corpusculaire** est constitué de corpuscules (électrons, neutrons) de masse *m*, qui à une vitesse *v*, ont une énergie cinétique, Ec (J ou eV) :

$$E_c = 1/2mv^2 \qquad \text{(éq. 12)}$$

L'onde associée au mouvement de ces corpuscules présente une longueur d'onde λ (en m) définie par :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad \text{(éq. 13)}$$

h est la constante de Planck (h = $6.6245.10^{-34}$ J.s)

Le **rayonnement électromagnétique** est constitué de photons (lumière, infrarouge, ...) dont l 'énergie (E en eV) est :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad \text{(éq. 14)}$$

ν la fréquence (en Hz), c la vitesse de la lumière dans le vide (c= $2.99793.10^8$ m/s), et $\bar{\nu}$ le nombre d'onde (en cm^{-1}).

Dans tous les cas, l'énergie d'un rayonnement est fonction de sa longueur d'onde. Les rayonnements peuvent être classés selon trois gammes d'énergie (fig. 28). L'énergie d'un rayon étant directement proportionnelle à sa fréquence (ν), et son nombre d'onde ($\bar{\nu}$), mais inversement proportionnelle à sa longueur d'onde (λ).

<table>
<tr><th>Energie eV</th><th>Rayons électromagnétiques</th><th>Rayons corpusculaires</th><th>Classification</th></tr>
<tr><td>10^8
10^7</td><td rowspan="2">γ</td><td rowspan="2"></td><td>Grande énergie</td></tr>
<tr><td>10^6
10^5
10^4</td><td rowspan="2">Rayons X</td><td rowspan="3">Electrons</td><td rowspan="2">Moyenne énergie</td></tr>
<tr><td>10^3
10^2</td><td>U.V.</td><td rowspan="4">Faible énergie</td></tr>
<tr><td>10^1
1</td><td>Lumière vis.</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}</td><td>I.R.</td><td>Neutrons thermiques</td></tr>
<tr><td>10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}</td><td>Ondes hertziennes</td><td></td></tr>
</table>

Figure 28 - Classification en énergies des rayonnements électromagnétiques et corpusculaires (Eberhart, 1976)

Selon l'énergie d'un rayonnement, l'interaction avec les atomes se fait à différents niveaux. Les rayonnements de grande énergie (E>MeV) interagissent avec la matière au niveau des noyaux atomiques. C'est le domaine de l'analyse nucléaire (c. à d. PIGE). Les rayonnements de moyenne énergie (keV<E<MeV) interagissent jusqu'aux couches électroniques les plus profondes des atomes. Cette gamme d'énergie est utilisée notamment pour la microsonde électronique, le M.E.B. et le P.I.X.E. Les rayonnements de faible énergie (E<keV) interagissent avec les couches électroniques les plus externes des atomes ou avec les liaisons entre les atomes. Cette gamme d'énergie concerne notamment l'infrarouge, le Raman, la cathodoluminescence et la fluorescence.

2) Interaction rayonnement-matière

L'interaction entre un rayonnement et la matière s'effectue par (Eberhart, 1976):

- soit une modification du rayonnement par la matière. Un rayonnement ayant traversé une certaine épaisseur de matière peut être modifié au niveau de son intensité (c. à d. absorption), son énergie et sa direction (c. à d. diffusion).
- soit une modification de la matière par le rayonnement. Un rayonnement peut transférer une partie de son énergie à la matière sous forme d'énergie potentielle, cinétique et de vibration thermique. Une partie de cette énergie transférée à la matière peut être réémise sous forme de chaleur ou de rayonnement (fig. 29 dans le cas d'un rayonnement électronique).

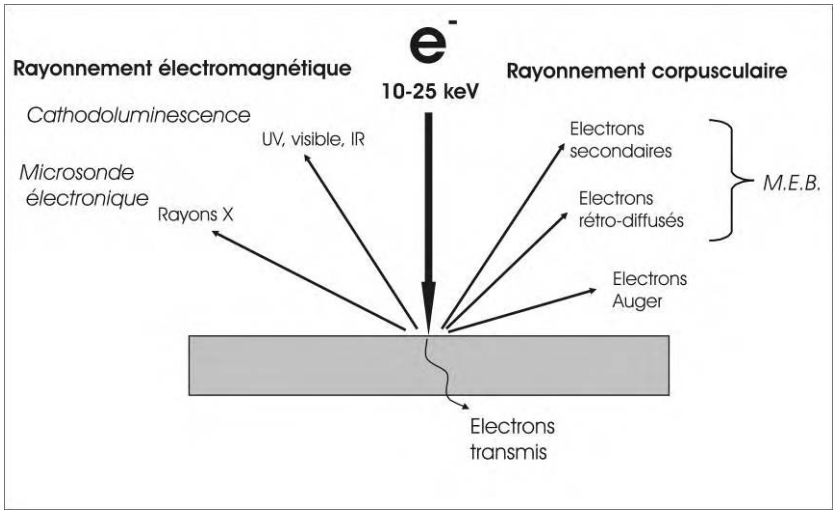


Figure 29 - Exemple d'interactions entre un rayonnement électronique incident et un matériau et techniques analytiques associées aux divers rayonnements secondaires

III.2.2. Caractérisation pétrographique

L'étude pétrographique des échantillons a permis de déterminer la diagenèse des roches et les différentes générations de fractures affectant la roche. Cette étude sur lames minces à d'abord été effectuée par microscopie optique classique, puis par cathodoluminescence, fluorescence et microscope électronique à balayage pour préciser certaines générations de fractures ou certaines phases minérales non identifées au microscope classique.

Les lames minces des échantillons récupérés à la carothèque de Boussens, ont été confectionnées au BRGM et à l'ISTO. Pour l'observation pétrographique, les lames minces sont couvertes et découvertes (polies), de 30 à 40 µm d'épaisseur. En ce qui concerne les lames minces du terrain, une coloration combinée ferricyanure de potassium et l'alizarine red-S a été réalisée (Dickson, 1965) afin d'obtenir rapidement des informations globales sur la chimie des minéralisations fissurales.

1) Microscopie optique

L'essentiel des observations pétrographiques en lumière naturelle a été réalisé au BRGM, sur un microscope optique de marque Leica et de type DMRXP. Les objectifs et les oculaires (X10) permettent une observation à différents grandissements : 25, 50, 100, 200, 500. L'acquisition des images se fait par une caméra de marque Leica et de type DFC320, reliée à un ordinateur. Le traitement des images se fait par le logiciel Leica QWIN Standard avec incrustation des barres d'échelles selon le grossissement des objectifs.

2) Cathodoluminescence (CL)

La cathodoluminescence a été utilisée principalement pour les carbonates car cette méthode permet de détecter des zonations chimiques non observable en microscopie optique classique. La cathodolumienscence a donc permis d'affiner la chronologie des différentes générations de carbonates observés en lumière naturelle et de permettre une caractérisation supplémentaire de chaque carbonate.

La cathodoluminescence correspond à l'observation de photons émis dans le visible et le proche visible, suite à un bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons.

Ce faisceau d'électrons bombardant l'échantillon, entraine l'excitation des atomes vers des niveaux d'énergies élevés. Le retour au niveau fondamental d'énergie induit l'émission de différents rayonnements selon l'intensité du faisceau et la nature de l'atome. Dans le cas de la cathodoluminescence le rayonnement observé est dans le visible (fig. 29).

L'échantillon excité, présente des zones luminescentes et des zones non luminescentes selon divers paramètres. Dans le cas des carbonates, particulièrement intéressants dans cette étude, différents paramètres gouvernent la variation de luminescence. Il y a tout d'abord les éléments appelés activateurs et inhibiteurs puis les éléments sensibilisateurs.

Dans les carbonates il existe deux groupes principaux d'éléments activateurs :

- les métaux de transitions (Mn^{2+}, Mn^{4+}, Ag^{+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Cr^{3+})
- et les terres rares (Sm^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{2+}…).

La limite inférieure de détection (visuelle) de la luminescence dans la calcite est estimée à 10 ppm de Mn^{2+} (Machel *et al.*, 1991). Il existe également des activateurs non chimiques qui correspondent à des défauts du cristal et qui peuvent induire une luminescence localisée de l'échantillon (Barbin et Schvoerer, 1997).

Les principaux inhibiteurs de la luminescence des carbonates sont le Fe^{2+}, le Co^{2+} et le Ni^{2+}. Pour les inhibiteurs le passage de l'état excité à l'état stable (désexcitation) se fait par une émission d'énergie dans l'infrarouge et non pas dans le visible. De plus, ils piègent partiellement ou totalement l'énergie reçue par un élément activateur. Ainsi la présence plus ou moins importante d'inhibiteurs dans un matériel, entraine une diminution ou un arrêt de la luminescence (Machel *et al.*, 1991).

La particularité d'un sensibilisateur est de transférer son énergie absorbée pendant le bombardement à un élément activateur qui va être excité à son tour et émettre de la luminescence dans sa longueur d'onde. L'énergie transférée du sensibilisateur à l'activateur peut atteindre 80 % de l'énergie initialement reçue par le sensibilisateur. C'est pourquoi même avec quelques ppm, les sensibilisateurs peuvent être efficaces. Dans les carbonates les sensibilisateurs sont par exemple le Pb^{2+} et le Ce^{3+} (Machel *et al.*, 1991).

Dans le cas des carbonates, les deux éléments principaux gouvernant la luminescence de la calcite et de la dolomite sont le manganèse et le fer. Dans une calcite dépourvue d'autres éléments activateurs ou inhibiteurs autres que Mn^{2+} et Fe^{2+}, la luminescence est fonction de leur teneur respective (fig. 30).

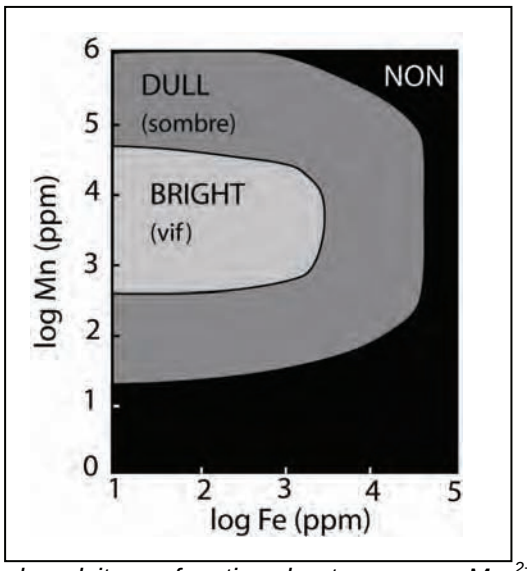


Figure 30 - Luminescence de la calcite en fonction des teneurs en Mn^{2+} et Fe^{2+}, dans le cas où le carbonate ne contient que ces deux éléments jouant le rôle d'activateur et d'inhibiteur (respectivement) (Machel et Burton, 1991)

Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour la Cathodoluminescence est la Cathodyne à cathode froide, de la société OPEA, acquise en 2005 par la fédération de recherche ISTO-LPCE (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement) à l'université d'Orléans. La tension peut atteindre 26 keV et le vide primaire, de l'ordre de 10^{-2} mbar, est obtenu par une pompe turbo (fig. 31). L'argon est injecté dans le circuit à vide par une vanne pointeau dans un volume tampon induisant une micro fuite réglée à 45-50 mTorr (~60 à 66 mbar). Les observations se font par une loupe binoculaire de grossissement X15 à X63. Une caméra est reliée à un ordinateur et le logiciel Ky Link permet l'observation et l'acquisition d'images (fig. 31). La caméra utilisée est de marque JVC et de modèle KY-F75 à $1.45.10^6$ pixels par image et en mode RGB (Red, Green, Blue). La cathodoluminescence ne nécessite aucun traitement ou métallisation préalable, mise à part un fin polissage. La métallisation au carbone d'une lame mince observée entraîne un assombrissement de la luminescence.

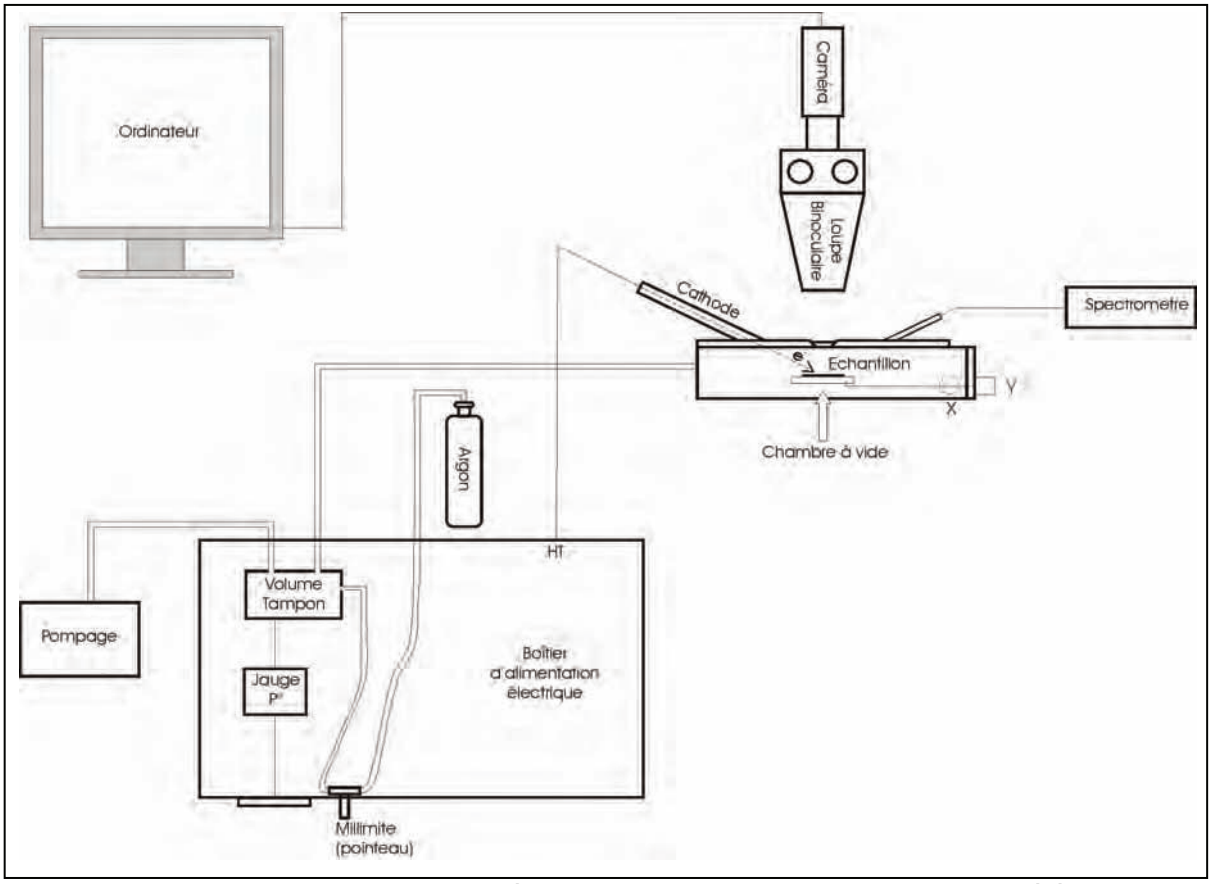


Figure 31 - Cathodoluminescence : schéma de principe de la Cathodyne (Société OPEA) du Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement (L.P.C.E.) à l'université d'Orléans

3) Fluorescence (FL)

La fluorescence a été utile dans la détection de matière organique et d'inclusions à hydrocarbures, toujours dans le but de mieux contraindre les différentes générations de minéralisations fissurales.

Le phénomène de fluorescence dans un matériel ne se réalise qu'en présence de molécules fluorescentes appelées fluorophores. Ces molécules lorsqu'elles sont éclairées par une onde électromagnétique (photons) passent de l'état fondamental à un état excité. Dans le cas de fluorophores la durée de l'état excité est de l'ordre de la nano-seconde. Durant cet état, la molécule irradiée perd une partie de l'énergie absorbée à partir du photon incident. Le retour à l'état fondamental se traduit par l'émission d'un photon qui aura donc une énergie plus faible que celle du photon incident. Par conséquent le photon émis sera caractérisé par une longueur d'onde plus importante que le photon incident. C'est pourquoi si l'on veut observer le phénomène de fluorescence dans la lumière visible, il est nécessaire de bombarder l'échantillon avec un rayonnement de plus faible longueur d'onde, dans les gammes de l'ultra-violet.

Les observations de fluoresence ont été réalisées à l'ISTO, dans l'équipe « Processus organo-minéraux dans les milieux naturels ». Le matériel utilisé est un microscope Leica DMR XP sur lequel les objectifs x10 HC PL FLUOTAR, x20 PL FLUOTAR et x50 N PLAN permettent une observation à des grandissements de x100 à x500. Ce microscope est couplé à une lampe à vapeur de mercure, Leica de 100W fournissant un rayonnement

excitateur de 365 nm. Les filtres utilisés permettent une excitation de l'échantillon dans le violet-bleu (420-490 nm) et une observation dans la longueur d'onde de 515 nm par un filtre d'arrêt. Pour lacalcite, il est conseillé de réaliser les observations de lames minces en fluorescence avant les analyses PIXE-PIGE. En effet le bombardement par le large faisceau protonique induit une fluorescence de la calcite.

4) Microscope électronique à balayage (M.E.B.)

Le principe du M.E.B. est comme son nom l'indique, le balayage d'un échantillon par un faisceau d'électrons. L'échantillon ainsi bombardé, émet différents rayonnements dont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés (fig. 29).

Les électrons secondaires correspondent à des électrons éjectés d'un atome par les électrons incidents. Leur faible énergie entraîne le fait que s'ils sont éjectés en trop grande profondeur dans l'échantillon, ils ne sortent pas de ce dernier. Les seuls électrons secondaires qui ressortent de l'échantillon sont donc proches de la surface du matériel et sont donc influencés par la topographie du matériel.

Les électrons rétrodiffusés correspondent à des électrons du faisceau incident ayant subit un rebond sur le nuage électronique d'un atome et étant renvoyés dans une direction proche du faisceau incident avec une énergie semblable ou légèrement plus faible. Plus les atomes d'un matériel ont un numéro atomique Z, grand (=noyau grand) plus le nombre d'électrons rétrodiffusés sera important. La détection des électrons rétrodiffusés permet donc de voir des changements chimiques dans l 'échantillon : plus un cristal contient des éléments lourds et plus il y aura des électrons rétrodiffusés et plus le cristal apparaitra blanc à l'écran de visualisation du M.E.B..

Le MEB utilisé en interne au BRGM est de type JEOL6100, associé à un dispositif de microanalyse par spectrométrie de rayons X à énergie dispersive (EDS). L'énergie du faisceau d'électron atteint 30 keV. Les observations sur échantillons ont été faites sur imagerie en électrons rétrodiffusé et en électrons secondaires avec une résolution spatiale de 60 Å (grandissement de 4.5 à 300 000 fois). Les analyses élémentaires qualitatives réalisées grâce au spectromètre EDS, ont permis de déterminer la nature de diverses minéralisations. Pour effectuer des observations et des analyses qualitatives au microscope électronique à balayage (M.E.B.), les lames minces polies doivent être préalablement métallisées au carbone.

III.2.3. Caractérisation chimique

La détermination des compositions des phases minérales a été réalisée principalement par la microsonde électronique. Des analyses complémentaires ont été effectuées sur les mêmes phases avec le PIXE/PIGE qui permet d'avoir une limite de détection plus basse, utile dans la caractérisation des éléments en traces des minéraux. Ponctuellement le Raman a été utlisé pour caractériser des phases minérales ou connaitre la composition de certaines inclusions fluides (cf. plus bas pour la partie inclusions fluides)

Pour effectuer des analyses à la microsonde électronique et au PIXE/PIGE, les lames minces polies doivent être préalablement métallisées au carbone.

1) Microsonde électronique

Principe

Le principe de la microsonde électronique est l'utilisation comme pour le M.E.B., d'un faisceau d'électrons. Cependant le rayonnement détecté diffère puisque les analyses se font à partir des rayons X (fig. 29). Le faisceau d'électrons focalisé sur une surface minimale de 1 µm² bombarde l'échantillon.

Les électrons incidents éjectent les électrons des couches internes des atomes constituant l'échantillon. Dans ce cas l'électron éjecté d'une certaine couche est remplacé par un électron d'une couche encore plus externe, entrainant l'émission d'un rayonnement X. Ce processus de remplacement d'un électron d'une couche par un autre électron d'une couche plus externe se produit jusqu'à ce que les électrons de la couche la plus externe soient remplacés. Et à chaque remplacement il se produit un rayonnement X qui correspond à la différence d'énergie entre les deux couches. Donc pour chaque élément chimique nous avons un spectre de raies d'émission X qui correspond à chaque remplacement d'une couche du nuage électronique (K la plus interne, L, M, ...). Dans le cas de la microsonde électronique, l'analyse est principalement obtenue à partir des raies L et M correspondant aux couches les plus externes du nuage électronique des éléments. Les photons X ainsi émis possèdent une longueur d'onde λ, propre à chaque raie de chaque élément.

Le faisceau X produit est ensuite dirigé vers les spectromètres à dispersion de longueur d'onde au nombre de 5 dans notre cas. Un spectromètre est constitué d'un monochromateur sur lequel les rayons X vont diffracter pour atteindre un compteur à flux gazeux. La méthode est basée sur la loi de Bragg :

$$2d.\sin\theta = 2\lambda \qquad \text{(éq. 15)}$$

où λ est la longueur d'onde de la raie, constante pour chaque élément ; d, la distance inter-réticulaire du monochromateur utilisé, constante et θ, l'angle entre le faisceau X et la normale au monochromateur, variable (fig. 32)

Donc à chaque valeur de θ correspond la longueur d'onde d'une raie. L'ensemble monochromateur-compteur étant mobile selon une trajectoire circulaire (appelée le cercle de Rowland, cf. fig. 32), il permet de balayer les différents θ correspondant aux différentes longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément. Le compteur à flux gazeux permet de convertir le signal des rayons X, en impulsion électrique, envoyées vers la chaine de comptage.

La méthode de comptage est une méthode comparative entre la mesure faite sur l'échantillon et la mesure d'un standard dont on connait préalablement les teneurs absolues. Cette comparaison donne un rapport d'intensité qui subit ensuite plusieurs corrections pour obtenir les teneurs en pourcentage poids d'oxydes de chaque élément analysé.

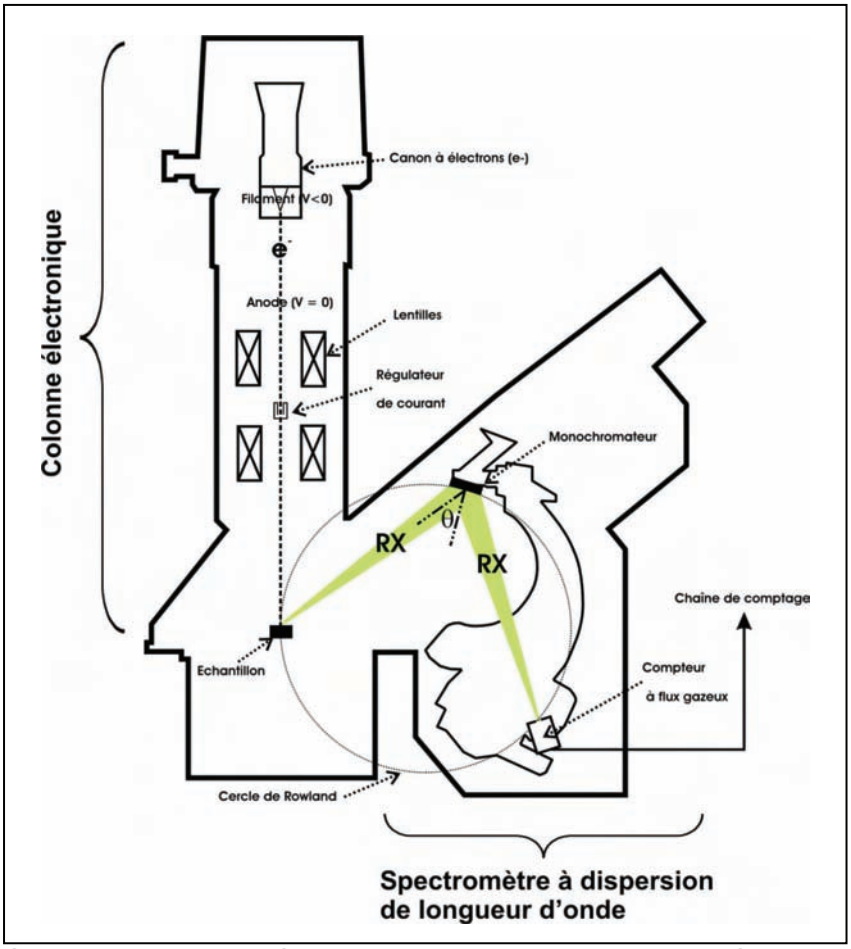


Figure 32 - Schéma de la microsonde électronique du B.R.G.M.-C.N.R.S, Orléans.

Appareillage

La microsonde électronique utilisée est de type CAMECA SX50 (BRGM-CNRS) comprenant 5 spectromètres (monochromateurs :LiF, PET, TAP). Elle permet une analyse quantitative sur quelques microns cubes, des éléments depuis F jusqu'à U sans destruction de l'échantillon. Le logiciel de traitement des spectres est le QuantiTool 3.6. Le programme de corrections utilisé est le PAP (Pouchou et Pichoir, 1984). Pour le substratum paléozoïque du forage, 1 programme a été utilisé :

- Sulfate, APS, apatite (10 nA, 15 keV): Al_2O_3, BaO, CaO, Cl, Cr_2O_3, F, Fe, K_2O, MgO, MnO, Na_2O, P_2O_5, SiO_2, SO_3, SrO, As_2O_5, Y_2O_3, PbO, La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, ThO_2.

Pour le reste des séries sédimentaires du forage trois programmes ont été effectués :

- Carbonate (12 nA, 15 keV): BaO , CaO, FeO, MgO, MnO, PbO, SrO, ZnO ;

- Sulfate (12 nA, 15 keV): BaO, CaO, FeO, MgO, MnO, PbO, SrO, ZnO ; ou BaO, CaO, FeO, PbO, SO_3, SrO ;

- Sulfures (20nA, 20 KeV): Cu, S, Fe, Pb, As, Co, Ni, Zn.

Les 2 premières séances réalisées sur le socle ont été effectuées sur la deuxième microsonde interne au BRGM CAMEBAX Microbeam comprenant 4 spectromètres (cristaux analyseurs : LiF, PET, TAP) avec 2 programmes :
- Silicate (11,6 nA, 15 keV): Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, BaO, TiO_2, K_2O, P_4O_{10}, CrO, F; FeO, MgO, MnO;
- Carbonate (11,6 nA, 15 keV): CaO, FeO, MgO, MnO, SrO, ZnO, BaO.

2) PIXE/PIGE (Particles Induced X/Gamma Emission)

Principe

Le principe est l'analyse du rayonnement X (dans le cas du PIXE) émis par les atomes suite au même phénomène décrit dans la partie microsonde électronique. Cependant le rayonnement est ici protonique, constitué d'ions H^+ accélérés à 2,5MeV. Un autre rayonnement est détecté, celui émis à partir de réactions nucléaires réalisées dans les atomes de l'échantillon : c'est le rayonnement gamma (PIGE). Le faisceau incident protonique irradie une surface minimale de 70 par 90 µm, dans notre cas. L'énergie de ce faisceau est plus importante (2.5 à 3 MeV) que pour la microsonde électronique, ce qui entraîne une meilleure production de rayonnement X et donc une limite de détection plus basse que pour la microsonde, de l'ordre de 10 à 300 ppm selon les chaque analyse et chaque élément. Cette énergie plus importante permet également l'exploitation des raies K correspondant à la couche la plus interne du nuage électronique d'un élément. La détection du rayonnement X permet l'analyse des éléments Z>15 (Z : numéro atomique = nombre de proton d'un atome), celle du rayonnement gamma permet l'analyse des éléments plus légers avec Z<15. Mais cette énergie plus importante du faisceau et le fait que les protons sont plus lourds que les électrons entraîne également une profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon, plus importantes pour le PIXE (de l'ordre de 40 µm) que pour la microsonde (inférieure à 5 µm). Les possibilités de contamination d'une phase minérale par une autre sont donc plus importantes pour le PIXE-PIGE.

La mesure des photons X émis par le matériel bombardé se fait par le principe de la spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry) avec des détecteurs à semi-conducteurs constitués de monochromateurs de type silicium et germanium. La spectrométrie EDS utilise le principe de l'effet photoélectrique. Les photons X excitent les atomes des semi-conducteurs et entraînent l'émission conjointe de photoélectrons et d'un rayonnement X secondaire caractéristique de l'atome. Ce rayonnement va à son tour continuer d'exciter le semi-conducteur et de former les deux types de rayonnements jusqu'à l'absorption complète de l'énergie du faisceau photonique par le semi-conducteur (Eberhart, 1976).

La détection est basée sur l'effet secondaire des photoélectrons produits. Les photoélectrons formés excitent les électrons de valence des atomes du cristal. Si l'excitation est suffisamment importante l'électron quitte sa position de liaison et devient « libre » laissant un trou dans la liaison du cristal. L'électron est une charge négative et le trou une charge positive, ils forment ce que l'on appelle une paire électron-trou. Le nombre de paire électrons-trou crée est proportionnel à l'énergie apportée par les photoélectrons. Les électrons et les trous étant mobiles, ils autorisent alors le passage d'un courant à travers le semi-conducteur entrainant des impulsions électriques d'autant plus nombreuses que l'énergie des photons incident est importante. C'est ce nombre d'impulsions selon des gammes d'énergie (elles-mêmes relatives à des gammes de longueur d'onde propre à chaque élément chimique) qui va être mesuré à l'aide d'un analyseur multicanaux et qui est

proportionnel à la quantité d'atome présente dans le matériau analysé. Afin de diminuer l'intensité du rayonnement X sur le détecteur il est possible de placer des filtres en amont.

Appareillage

La méthode PIXE/PIGE a été effectuée au CERI (Centre d'Etudes et de Recherche par Irradiation) au campus CNRS d'Orléans. Le PIXE/PIGE est relié à un accélérateur Van de Graaf vertical qui permet d'accélérer des ions légers, H^+ qui constitue le faisceau protonique. Environ 95 % du faisceau pénètre jusqu'à 50 µm de profondeur dans l'échantillon. Les rayonnements produits sont récoltés par des détecteurs SiLi (silicium dopé au lithium) et LEGe (Low Energy Germanium). Les filtres utilisés sont : en Be avec une épaisseur de 121 nm et sans trou ; en Al avec une épaisseur de 193 µm et un trou avec une aire correspondant à 1,42% de la surface totale du détecteur. Le filtre en Be permet d'éviter le bombardement du détecteur par des protons rétro-diffusés qui l'abîmerait. Le filtre en Al permet d'éviter la saturation d'élément légers (Si, Al,…). Les spectres EDS sont ensuite traités avec le logiciel GUPIX (Maxwell et Campbell J.L. Teesdale, 1989) (adresse internet: http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/) afin d'obtenir des concentrations de chaque élément présent dans l'échantillon.

3) Raman

Principe

Le principe de l'effet Raman est l'étude des fréquences de vibrations de molécules suite à leur irradiation par une lumière monochromatique (laser). Ces vibrations correspondent à des petites oscillations des atomes ou des ions reliés entre eux par des liaisons chimiques et dont les fréquences sont fixes en fonction de la masse des particules et de la nature des liaisons (Delhaye *et al.*, 1971).

Si une molécule présentant plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle (v=0, 1, 2,...), est excitée par un photon incident, plusieurs cas se présentent :

- Si le photon incident a une énergie similaire à celle d'un niveau d'énergie de la molécule, on a absorption de la lumière. Ce phénomène est étudié dans le principe de la spectroscopie infrarouge.
- Si le photon incident a une énergie largement supérieure aux niveaux d'énergie de la molécule : on a diffusion du photon.

Dans le cas particulier de la diffusion là aussi plusieurs cas se présentent, selon l'énergie du photon diffusé (fig. 33) :

- Si l'énergie du photon diffusé est équivalente à l'énergie du photon incident : c'est la diffusion de Rayleigh ; la diffusion est dite élastique (aucun échange entre le photon et la molécule). Il n'y pas de décalage dans les longueurs d'ondes, entre le rayon incident et le rayon diffusé.
- Si l'énergie du photon diffusé est plus faible que l'énergie du photon incident : c'est la diffusion de Raman Stockes ;une partie de l'énergie du photon incident a été utilisée dans le passage de la molécule de son état fondamental vers un état excité. Cette « diminution » d'énergie entraîne le décalage de la lumière vers des longueurs d'onde plus grande.

- Si l'énergie du photon diffusé est supérieure à l'énergie du photon incident : c'est la diffusion de Raman anti-Stockes. De l'energie issue du passage de la molécule d'un état excité vers son état fondamental est fournie au photon incident. Cette « augmentation » d 'énergie entraîne un décalage de la lumière vers des longueurs d'onde plus petite.

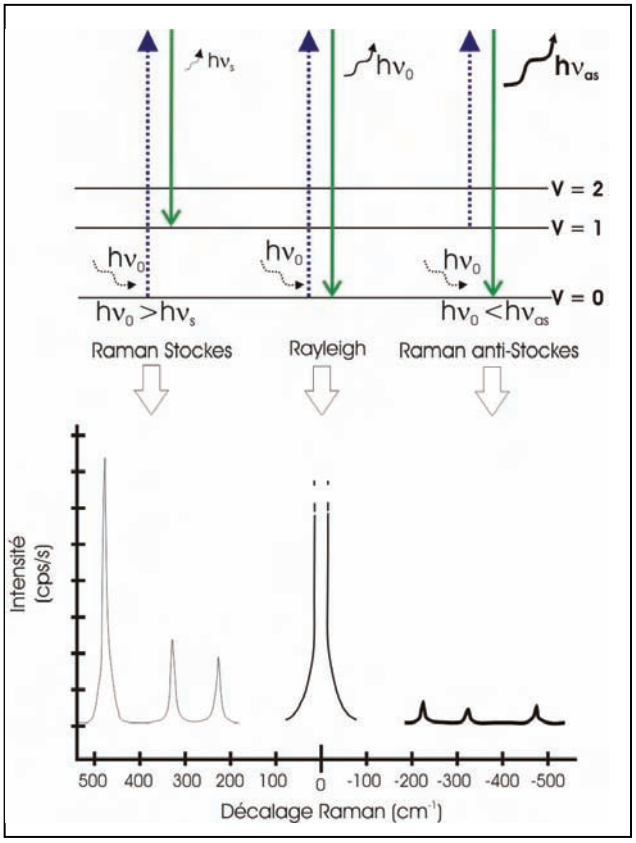


Figure 33 - Principe de la diffusion Raman
hv_0 correspond au photon incident. hv_S, hv_{as} et hv_0 correspondent aux photons diffusés.

Les diffusions de Raman Stockes et Raman anti-Stockes sont dites inélastiques (échange d'énergie entre le photon incident et la molécule). Leurs raies sont liées à la nature même du matériel (composition chimique, structure cristalline, propriétés électroniques). Par exemple, plus la longueur de la liaison est importante, ou plus la force de la liaison est faible ou plus un atome est gros et moins la molécule va vibrer et donc plus le décalage est faible. Les raies Raman Stockes étant plus intenses que les raies Raman anti-Stockes, elles sont donc plus utilisées. L'écart entre la raie Rayleigh et la raie Stockes correspond au nombre d'onde relatif ($\overline{h\nu}$) et est exprimé en cm^{-1}. Les spectres obtenus sont donc en coups par seconde en fonction des valeurs du décalage entre la raie Stockes et la raie Rayleigh.

Appareillage

Le laser (<10 µm) permet des mesures sur des volumes de faible surface (~100 μm^2) et sur de faibles épaisseurs (5 µm), ces volumes pouvant ne pas affleurer sur la lame mince. Dans ce cas il est nécessaire de connaitre la chimie du matériel hôte pour pouvoir s'en affranchir. Cette technique est non destructrice, à condition d'adapter la puissance du laser au matériel analysé. La source de lumière monochromatique dans notre cas est un laser continu Krypton (raie verte à 514 nm). Cette lumière est focalisée sur le matériel à étudier. Ce matériel est obligatoirement transparent pour laisser passer la lumière et ne nécessite aucun traitement

préalable. Lorsque le matériel est traversé par le faisceau laser incident, une grande partie de la lumière est transmise mais une autre partie est diffusée par le matériel. Dans notre cas cette lumière diffusée est envoyée sur spectromètre Dilor XY800.

Le Raman a été utilisé dans les échantillons du socle afin de déterminer la nature exacte parmi les 3 polymorphes de TiO_2 : anatase, brookite et rutile. Il a également été utilisé dans la caractérisation des fluides occlus dans les inclusions. La nature du matériel analysé a été déterminée par comparaison entre les spectres aquis et la base de données de spectres Raman d'après les travaux de Bény Claire, Bény Jean-Michel et Lasnier Bernard, publiés sur le site internet de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie (http://www.sfmc-fr.org/).

III.2.4. Caractérisation des inclusions fluides

L'étude des inclusions fluides permet de définir la nature des fluides présents au moment de la précipitation des minéraux ou la nature des fluides postérieurs à la précipitation. Cette tectnique permet également d'obtenir des conditions de pression et de température de mise en place des minéraux fissuraux.

1) Définitions

Les inclusions fluides sont des microcavités intracristallines ayant piégé une partie du fluide homogène pendant la croissance ou la cicatrisation du cristal. Le principe de la microthermométrie est l'étude des changements de phase du fluide occlus dans les inclusions, lors du chauffage ou du refroidissement du cristal hôte. Trois types d'inclusions fluides existent :

- Les inclusions primaires formées lors de la cristallisation du minéral ;
- Les inclusions secondaire formées lors de phases de fracturation ultérieures à la croissance du minéral ;
- Les inclusions pseudo-secondaires formées lors de phases tardives de la croissance du cristal;

Les inclusions fluides primaires sont en fait des défauts du cristal, liés à différents scénarios arrivant lors de la croissance cristalline (fig. 34)

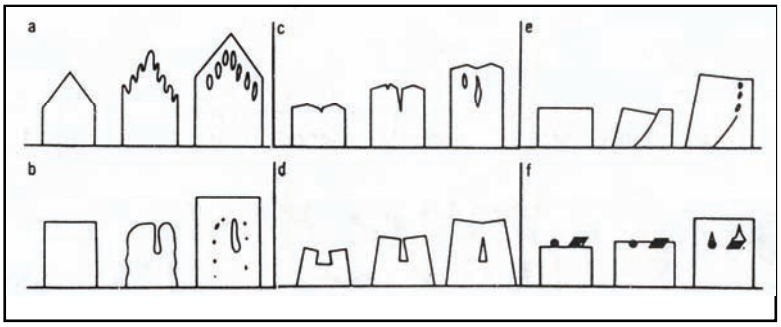


Figure 34 - Scénarios de piégeage des inclusions fluides primaires lors de la croissance d'un minéral (Roedder, 1984)
a) phase de croissance rapide du minéral entrainant des bordures de cristal dendritiques. b) dissolution partielle d'un cristal entrainant la formation de golfe de dissolution, puis reprise de la croissance. c) piégeage entre des spirales de croissance. d) croissance concomitante de deux cristaux qui piègent des inclusions au niveau de leur bordure commune. e) croissance imparfaite d'un cristal en continuité de fractures préexistantes. f) présence de particules solides étrangères à la surface du minéral qui peuvent piéger du fluide.

Les fluides piégés peuvent être soit une phase aqueuse plus ou moins chargée en sels (NaCl, KCl, $CaCl_2$…), des hydrocarbures, et/ou des gaz (CO_2, CH_4, H_2S…).

2) Principe

En ce qui concerne l'étude des inclusions fluides deux approches ont été réalisées. La première approche, statistique et globale, a consisté en l'écrasement de fragments de minéralisations fissurales à travers tout le forage pour détecter les phases minérales contenant des fluides autre qu'aqueux en inclusions fluides.

La deuxième approche, ponctuelle et précise, a consisté à effectuer des mesures microthermométriques des inclusions fluides dans différents niveaux stratigraphiques ceci afin d'obtenir des informations sur la mise en place en pression et en température (P et T) des minéralisations fissurales. L'ensemble des mesures microthermométriques est donné en annexe 9 et 10.

Ecrasement

Comme dit précédemment cette technique et globale et statistique. Elle consiste en l'utilisation d'une platine dite à écrasement (« crushing microscope stage » (Roedder, 1970)) (fig. 35) sur laquelle on place un fragment de roche infra-millimétrique dans une goutte de glycérine (ou glycérol) anhydre (donc préalablement placée à l'étuve 50°C). Ensuite on place la platine sous un microscope optique pour vérifier qu'il n'y ait pas de bulle d'air emprisonnée dans la glycérine et qui pourrait fausser les observations. La platine est ensuite refermée et le fragment de roche dans la glycérine est écrasé entre deux lames de verre. Pendant l'écrasement on observe l'éclatement des inclusions fluides. Selon le fluide présent dans les inclusions, celui-ci va se comporter différemment lorsqu'il est libéré dans la glycérine. Pour les inclusions fluides à phase aqueuse, la pression étant faible (< 1 bar) l'écrasement les fait imploser et le produit aqueux se dissolve instantanément. Pour les inclusions contenant des gaz incondensables (CO_2, N_2, O_2, gaz organique) la forte pression (e.g. 70 bar pour une inclusion contenant du CO_2 liquéfié) entraîne pendant l'écrasement une expansion des bulles de gaz (Roedder, 1984, Roedder, 1970).

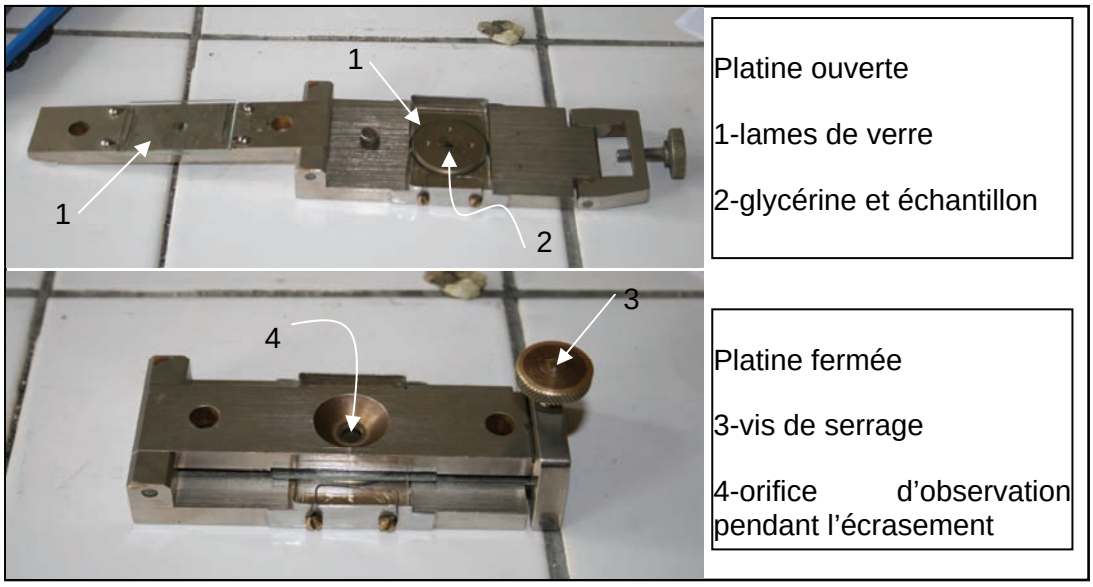


Figure 35 - Platine à écrasement

3) Etude microthermométrique

L'étude microthermométrique des inclusions fluides se fait en plusieurs étapes: préparation des échantillons, étude pétrographique, étude microthermométrique, interprétation géothermobarométrique.

Préparation des échantillons

Les lames épaisses ont été réalisées au laboratoire de litholamellage de l'ISTO. Les lames minces ont une épaisseur de 150-200 µm avec un polissage double face et un collage sur une lame de verre avec de la Super glue®. Les lames épaisses sont observées au microscope afin de repérer les zones intéressantes. A l'aide d'une micro-foreuse à pointe de diamant montée sur microscope, les zones repérées sont micro-forées (fabrication Ulrike Medenbach, Witten, Germany) sur toute l'épaisseur de la lame épaisse, formant ainsi des pastilles de roche (diamètre de 1,5 à 3 mm). La lame épaisse est ensuite plongée dans un bain d'acétone et placée dans un bac à ultrason afin d'accélérer la dissolution de la Super glue® par l'acétone. Les pastilles se décollent et sont récupérées et peuvent être étudiées directement sous la platine à inclusions fluides.

Etude pétrographique

Préalablement aux mesures microthermométriques il est indispensable de réaliser une étude pétrographique des inclusions fluides et de les classer selon : leur caractère primaire, secondaire ou pseudo-secondaire, selon leur taille, selon leur forme, selon le nombre de phase (liquide, vapeur, solide) et le volume de ces phases (estimation visuelle), selon la nature de ces phases (e.g. aqueuse non fluorescente ou hydrocarbonée fluorescente). Dans le cas des inclusions fluides secondaires, il est également nécessaire de déterminer leur chronologie relative lorsqu'il y a plusieurs générations. La classification des inclusions fluides selon leur caractère primaire ou secondaire est primordiale. Comme dit précédemment, les inclusions primaires sont associées à la phase de croissance du cristal, leur étude va donc donner les conditions pression et température de mise en place des minéralisations. Plusieurs critères visuels permettent de déterminer le caractère primaire d'une inclusion fluide, notamment dans les carbonates, phase principalement étudiée dans cette étude (fig 36).

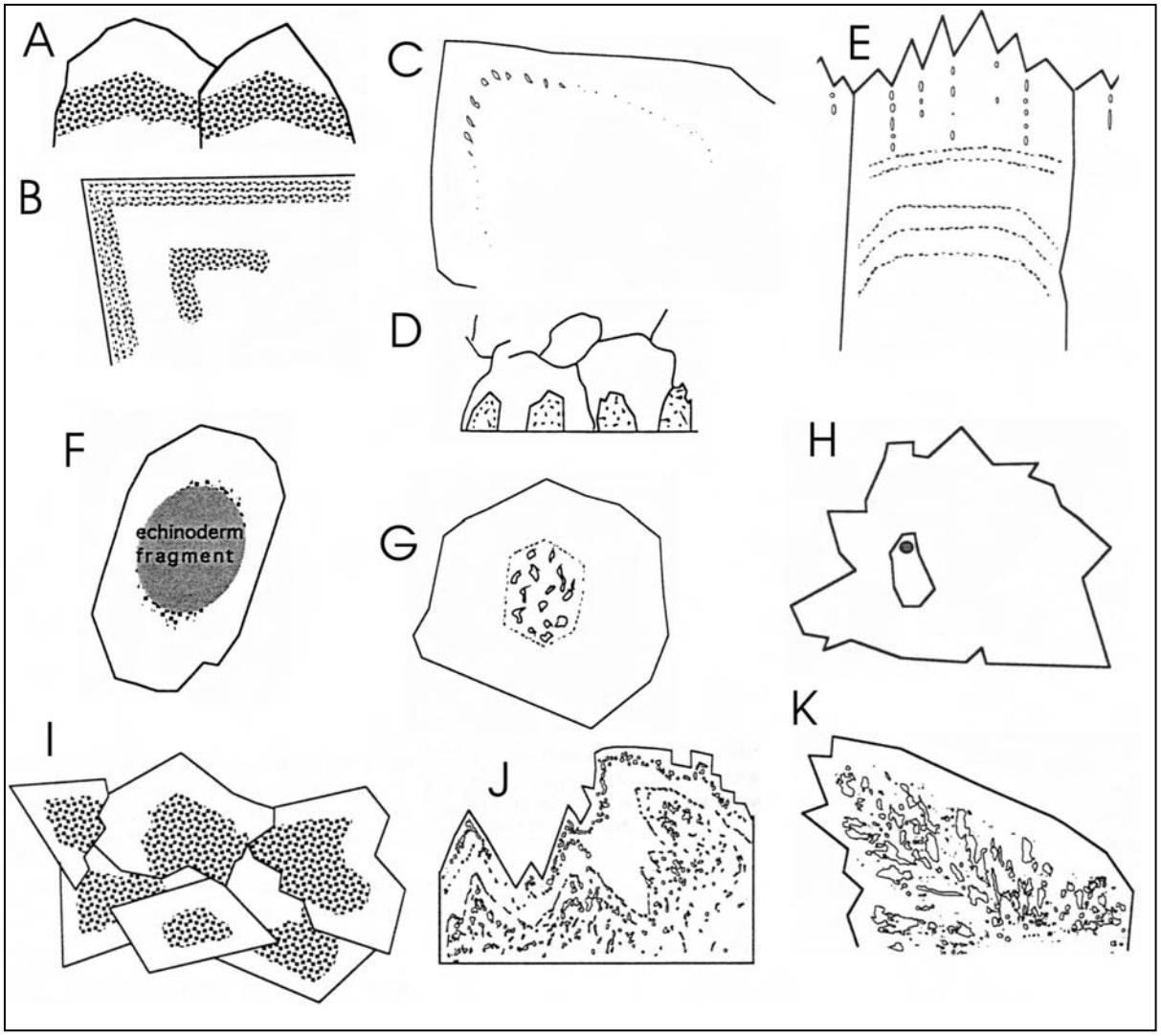


Figure 36 - Critères visuels des inclusions fluides primaires dans les calcites (a-h) et les dolomites/ankérites (i-k) (Goldstein & Reynolds, 1994)
A) Large zone de croissance contenant de nombreuses inclusions fluides distribuées aléatoirement. B) Large zone riche en inclusions fluides alternant avec des zones dépourvues. C) Trainée d'inclusions fluides épousant la forme du cristal. D) génération de cristaux riches en inclusions fluides distribuées aléatoirement suivi d'une génération dépourvue d'inclusions. E) Trainée d'inclusions fluides parallèle à la direction de croissance du cristal. F) Inclusions fluides confinées dans une seule zone de croissance du cristal. G) Cœur de cristal riche en inclusions. H) Inclusions seules ou peu nombreuses avec des tailles importantes comparées à celle du cristal. H) Dolomite à cœur de cristal turbide. I) Dolomite à inclusions marquant les zones de croissance. J) Dolomite ou ankérite à inclusions fluides dont l'allongement est divergent donnant l'impression qu'elles dessinent un sapin.

Etude microthermométrique

Trois principes de bases sont pris en compte dans la microthermométrie:

- Le volume de la microcavité ne change pas (système isochore). Ce fait résulte de la très faible compressibilité des solides.
- La composition du fluide contenu dans la microcavité ne change pas (système isochimique). Les variations de solubilité des cristaux hôtes sont faibles au cours des variations de pression et de température (P et T) qui se produisent en laboratoire.

- Lors du piégeage du fluide dans la microcavité, celui-ci était homogène ;

Si ces trois hypothèses sont vérifiées, on reproduit en laboratoire les changements P et T que le fluide a subit depuis son piégeage en condition géologique jusqu'aux conditions ambiantes.

Ces trois hypothèses permettent d'évaluer l'évolution du fluide de la microcavité. A partir du moment où le fluide est piégé dans la microcavité, celui-ci va évoluer uniquement selon la pression et la température. Dans un système (P, V, T, X) où l'on connaît la composition du fluide (par ex., X = H_2O), l'évolution du fluide se fera donc en fonction de la pression et de la température, selon un trajet isochore quasi linéaire (fig. 37).

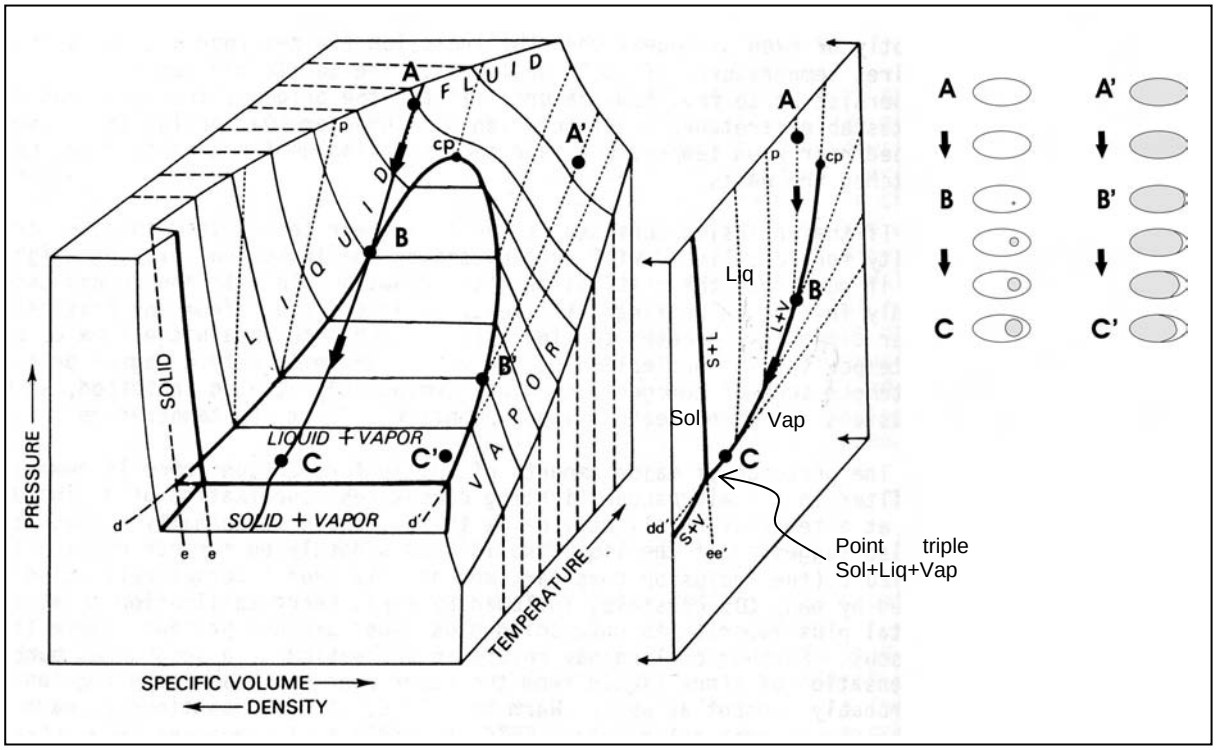


Figure 37 - Evolution d'inclusions fluides dans le diagramme P, V, T du système pur H_2O (d'après Roedder, 1984)

Lors d'une phase de chauffage de l'inclusion le but est de déterminer la température d'homogénéisation (Th) en phase liquide ou vapeur selon le cas (c. à d. point B ou B', fig. 37). Pour un fluide de composition connue cette température fixe la densité du fluide. Cette température correspond à la température minimale de piégeage du fluide par l'inclusion puisqu'elle a été mesurée à pression ambiante. Afin d'approximer au mieux la température réelle de piégeage il faut donc réaliser une correction de pression en appliquant la pression supposée lors du piégeage. Cette correction s'effectue à l'aide des équations des isochores déterminées expérimentalement, pour chaque système chimique. Pour les calculs de correction de pression nous avons utilisé les modules de calcul de Bakker (2003).

Si l'inclusion au point C sur la figure 37, est refroidie, son trajet va intercepter le point triple où la phase solide va apparaître. Passé ce point triple la phase liquide devient solide. Si l'inclusion est réchauffée à nouveau, elle va intercepter à nouveau le point triple où la phase solide va commencer à fondre pour faire apparaître la phase liquide. Cette température est

appelée la température de fusion de la glace (Tm). Dans le cas de notre système H_2O cette température est bien entendu 0°C.

Postérieurement au piégeage des inclusions fluides, plusieurs phénomènes peuvent modifier ces inclusions par rapport aux conditions initiales de piégeage.

La détection de ces processus permet de ne pas étudier ce type d'inclusions modifiées qui entraîneraient une erreur des résultats microthermométriques:

- La déformation : une phase de déformation atteignant une inclusion peut entraîner la modification du fluide occlus. Ce phénomène est marqué dans les cristaux par des extinctions onduleuses comme pour le quartz ou des macles de déformations comme pour la calcite (Goldstein, 2001).
- La recristallisation est un processus courant dans les domaines carbonatés. Des inclusions primaires piégées dans un ciment qui subit une recristallisation, peuvent au final contenir les fluides de la recristallisation et non le fluide original (Goldstein, 1986). Il est donc nécessaire de recourrir à des méthodes d'études des zonations chimiques cristallines telle que la cathodoluminescence.
- L' étranglement (necking down) (fig. 38A): une inclusion piégée peut évoluer et changer de forme. Ainsi une inclusion irrégulière peut évoluer vers une forme plus globulaire ou en cristal négatif pour atteindre la plus faible énergie libre de surface (c. à d. la plus faible surface). Pour une grosse inclusion, ce processus peut entrainer un éclatement de celle-ci en plusieurs petites inclusions (fig. 38B). Dans le cas d'inclusions biphasées si l'étranglement se produit avant le changement de phase (apparition de la phase vapeur lorsque P et T diminuent) l'éclatement en inclusions plus petites ne modifiera pas leur densité. Par contre si l'étranglement se produit après le changement de phase certaines petites inclusions auront une densité plus faible que l'inclusion initiale (phase vapeur piégée préférentiellement) ou plus importante (phase liquide piégée préferentiellement) (fig. 38A). C'est dans ce cas précis ou l'étranglement peut entrainer des erreurs dans la mesure de la température d'homogénéisation. Ce processus peut être facilement détecter pétrographiquement par la présence dans un même groupe, d'inclusions fluides ayant un remplissage vapeur variable et d'inclusions fluides uniquemment liquides. La présence d'un canal entre deux inclusions est également un indice (fig. 38A).

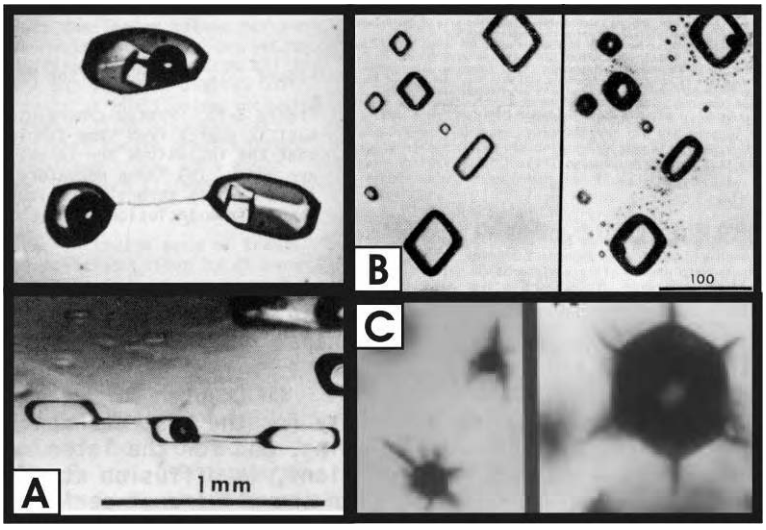


Figure 38 - Changements physiques des inclusions fluides après piégeage
A) Inclusions fluides ayant subit un étranglement (necking down) et pour lesquelles le canal est encore visible. Dans les deux cas, cet étranglement s'est réalisé après le changement de phase, puisque nous avons des remplissages variables (Roedder,

1984). B) Inclusions fluides ayant subit une décrépitation partielle après un surchauffage, entraînant la formation de halos de petites inclusions (Roedder, 1984). C) Inclusions fluides ayant subit une rééquilibration liée à une augmentation de la pression suivi d'une cicatrisation des micro-cracks (Vityk *et al.*, 1994).

- La rééquilibration : ce processus concerne les inclusions fluides qui subissent des conditions de pression et de température plus importantes, postérieurement à leur piégeage, que ce soit de manière naturelle (enfouissement plus important) ou artificielle (conception des lames épaisses). Une inclusion fluide enfouie sous des pressions supérieures à sa pression de piégeage, subit une surpression ambiante. Pour diminuer cette surpression l'inclusion peut s'élargir (« stretching ») et augmenter son volume ou micro-fracturer le mineral hôte (fig. 38C). Ce processus ne change pas la composition de l'inclusion mais diminue sa densité entraînant des températures d'homogénéisation plus forte. Pour diminuer sa surpression interne, une inclusion fluide peut également décrépiter (« decrepitation » ou « leakage and refilling »). Cette décrépitation peut être partielle ou totale (fig.38B). Lors de sa décrépitation l'inclusion peut s'ouvrir et se rééquilibrer avec le fluide ambiant. Si l'inclusion se cicatrise à nouveau l' inclusion contient alors un fluide différent du fluide initial de piégeage et montre une température d'homogénéisation plus forte. Dans le cas des bassins sédimentaires, les processus d'élargissement et de décrépitation liés à l'enfouissement d'un groupe d'inclusions à l'origine identiques, peuvent être détecter en replaçant dans un diagramme, les températures d'homogénéisation en fonction des salinités des inclusions (fig. 39).

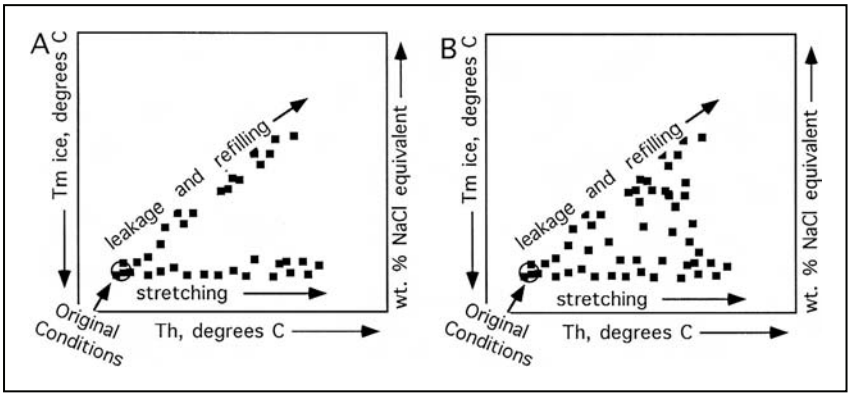


Figure 39 - Distribution d'un groupe d'inclusions fluides ayant subit un élargisssement ou une décrépitation dans un diagramme Th-Tm (Goldstein & Reynolds, 1994)
A) Cas où les mécanismes de rééquilibration ne changent pas pour chaque inclusion. B) Cas où les mécanismes de rééquilibration changent pour chaque inclusion. Stretching correspond à l'élargissement, leakage and refilling correspond aux processus de fuite et de rééquilibration.

Appareillage

La platine utilisée est celle de l'USGS fabriquée par Fluid Inc. (fig. 40) (Werre *et al.*, 1979). Le chauffage des échantillons se fait par circulation d'air dans la chambre, chauffé en amont par une résistance électrique dont l'intensité est réglée manuellement. Le refroidissement se fait par circulation d'azote gazeux refroidit par de l'azote liquide, à travers la chambre. Le système de chauffage et de refroidissement se faisant par circulation continue de gaz, les gradients thermiques dans la chambre sont minimisés. La température est mesurée par un thermocouple qui se pose directement sur la pastille de roche. La proximité du thermocouple et de l'échantillon évite les corrections de températures. Le thermocouple a été calibré à partir d'inclusions fluides synthétiques fournies par le constructeur.

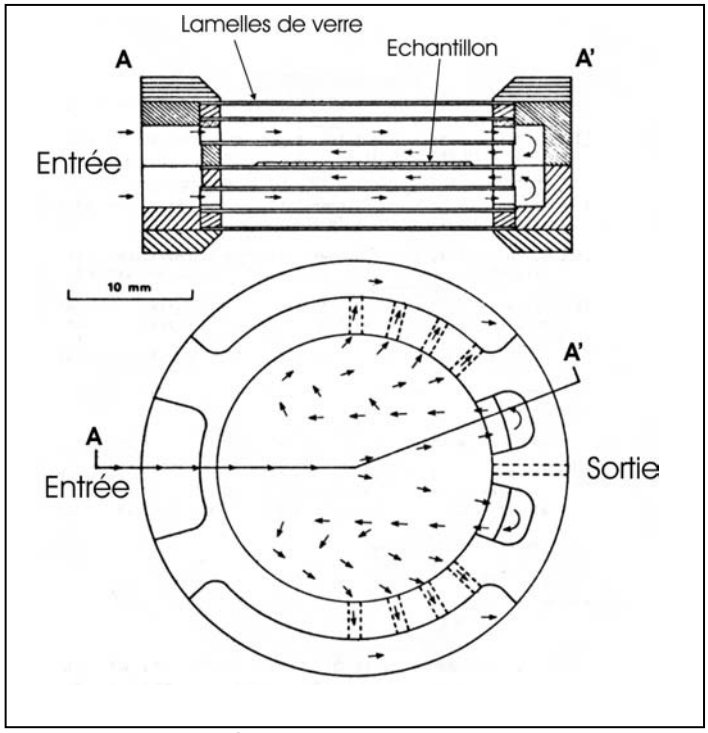


Figure 40 - Platine de L'U.S.G.S. fabriquée par Fluid Inc. (Roedder, 1984)

Interprétation géothermobarométrique

Dans les systèmes naturels, un fluide n'est pas forcément pur et peut contenir plusieurs phases de compositions chimiques différentes (par ex. H_20 + CH_4 + CO_2 + NaCl + KCl +…). L'interprétation des données microthermométriques d'une génération d'inclusions consiste en la comparaison de celle-ci avec un système plus simplifié dont on connaît les paramètres P, V, T, X, déterminés expérimentalement.

- **Système H_2O-sels**

A température ambiante, une inclusion fluide aqueuse peut-être monophasée (liquide ou vapeur), biphasée (liquide + vapeur) ou triphasée et en plus peuvent contenir un ou plusieurs cristaux. Dans le cas où le fluide aqueux est accompagnée de sel(s) (NaCl, KCl,…) qui forment donc un système à 2 ou plusieurs constituants, la température de début de fusion du glaçon est appelée eutectique (Te). Elle change selon la nature de(s) sel(s) mais reste fixe pour un sel ou une association de sels donnée. Ainsi la température eutectique permet de connaître le(s) sel(s) en présence dans la phase aqueuse (tab. 6).

Tableau 6 - Relation entre températures eutectiques du système H_2O-sel(s) et sel(s) en présence dans le fluide

Systèmes chimiques	Températures eutectiques (°C)	Systèmes chimiques	Températures eutectiques (°C)
H_2O-NaCl-$CaCl_2$	-52,0	H_2O-$FeCl_2$	-35,0
H_2O-$MgCl_2$-$CaCl_2$	-52,2	H_2O-NaCl-$MgCl_2$	-35,0
H_2O-KCl-$CaCl_2$	-50,5	H_2O-$MgCl_2$	-33,6
H_2O-$CaCl_2$	-49,5	H_2O-NaCl-KCl	-22,9
H_2O-NaCl-$FeCl_2$	-37,0	H_2O-NaCl	-20,8

Dans notre cas la petitesse des inclusions fluides nous a rarement permis de déterminer la température eutectique et donc la composition précise en sels des inclusions. C'est pourquoi

leur composition a été assimilée au système H_2O-NaCl, le système le plus utilisé car le NaCl est le sel dissous le plus abondant.

Pour des inclusions salines la température de fin de fusion de la glace est fonction de la salinité de l'inclusion. Cette température est d'autant plus basse que la phase aqueuse est riche en NaCl. Une relation existe d'ailleurs entre la salinité d'une inclusion et l'écart de température (θ, en valeur absolue) mesuré entre la fin de fusion de l'eau pure (c. à d. 0°C) et celle de l'inclusion étudiée (Bodnar, 1993). Cette salinité exprimée en % poids équivalent NaCl (%pds éq. NaCl) est calculée selon :

$$Salinité = 0.00 + 1.78\theta - 0.0442\theta^2 + 0.000557\theta^3 \qquad \text{(éq. 16)}$$

La salinité d'une inclusion peut renseigner sur le milieu où l'origine du fluide occlus. Ainsi dans les environnements sédiementaires, des fluides avec une salinité proche de zéro marque un environnement plutôt météorique. Une salinité proche de 3,5 %pds éq. NaCl peut marquer un environnement marin. Une salinité supérieure à 3,5 %pds éq. NaCl est typique de fluides présents en environnement plus profond de bassin sédimentaire. Des salinités supérieures à 35 %pds éq. NaCl sont typiques d'environnement marin évaporitique (Goldstein, 2001).

Pour le calcul des corrections de pression à appliquer aux températures d'homogénéisation nous avons utilisés les programmes de calcul de Bakker (2003) utilisant les équations de Knight and Bodnar (1989), Bodnar (1994) et Bodnar and Vityk (1994).

- **Système CO_2**

A température ambiante une inclusion carbonique est soit monophasée (liquide L ou vapeur V) soit biphasée (L+V). Pour le système CO_2, la température de fin de fusion du glaçon (Tm_{CO2}) est -56,6°C et la température d'homogénéisation (Th_{CO2}) est toujours inférieure à 31°C, température correspondant au point critique. Il est donc possible qu'à température ambiante une inclusion carbonique soit déjà homogénéisée et apparaisse monophasée. Des températures de fin de fusion du glaçon plus basse que -56,6°C, indique une inclusion carbonique contaminée par d'autres gaz ayant une Tm_{CO2} plus faible comme le méthane ou l'azote.

- **Système CO_2-H_2O**

A température ambiante, ces inclusions peuvent être biphasées L_{H2O} + V_{CO2} ou triphasée L_{H2O} + L_{CO2} + V_{CO2} dans le cas où la phase carbonique n'a pas homogénéisé. A basse température l'H_2O et le CO_2 sont relativement immiscibles, tandis qu'à partir de 265°C et environ 2000 bars ils sont complètement miscibles. Lors du refroidissement deux températures sont à mesurer : la température de fin de fusion de la glace de CO_2 (cf. ci-dessus) et la température de fin de fusion de la glace de H_2O. Pendant le réchauffement une première température marque l'homogénéisation de la phase CO_2 (en dessous de 31°C) et une deuxième marque l'homogénéisation entre la phase CO_2 et la phase H_2O (homogénéisation totale). Dans notre cas l'homogénéisation totale n'a pas été réalisée de part le chauffage important nécessaire pour atteindre cette température. En effet sur quelques essais, soit les inclusions ont décrépité (barytine), soit la pastille de roche s'est fracturée (quartz).

- **Système à Hydrocarbures**

Les inclusions fluides à hydrocarbures ont pu être détectées par l'étude des échantillons en fluorescence. Dans le cas d'inclusions à hydrocarbures, seule la température d'homogénéisation a été mesurée.

III.2.5. Caractérisation isotopique

Les isotopes stables ont été utilisés pour la détermination de l'origine des fluides et des processus entrainant la précipitation des phases minérales étudiées.

1) Isotopes stables ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$)

Principe

La plupart des éléments chimiques possèdent des isotopes. Les isotopes d'un même élément se différencient par leur nombre de neutrons (et donc par leur masse atomique M) dans le noyau de l'atome. Par contre leur charge ne change pas (Z). Ainsi pour l'oxygène nous avons : ${}^{14}_{12}C$, ${}^{13}_{12}C$, ${}^{12}_{12}C$, ${}^{11}_{12}C$*. Les isotopes peuvent être stables (${}^{13}_{12}C$, ${}^{12}_{12}C$) ou instables dans le cas des éléments radioactifs (${}^{14}_{12}C$, ${}^{11}_{12}C$).

En géologie différents isotopes stables sont utilisés pour caractériser les environnements (H, Li, B, C, N, O, S…) mais dans le contexte de l'étude nous avons uniquement utilisé les isotopes de l'oxygène, du carbone, et du souffre. Le rapport isotopique d'une phase est R=isotope lourd/ isotope léger. Ainsi le rapport isotopique en carbone d'une phase A serait :

$$R_A = ({}^{13}C/{}^{12}C)_A \qquad \text{(éq. 17)}$$

Les variations de rapport isotopique entre phases sont très faibles, c'est pourquoi les analyses isotopiques de phase se font par comparaison avec des standards internationaux dont les rapports isotopiques sont connus (cf. partie Format des résultats d'analyses) selon la formule :

$$\delta_{echant.} = \left[\frac{R_{echant.} - R_{S\tan d.}}{R_{S\tan d.}} \right] \times 10^3 \qquad \text{(éq. 18)}$$

Où δ est l'écart entre le rapport isotopique de l'échantillon ($R_{échant}$) et le rapport isotopique connu du standard (R_{stand}). Cet écart étant multiplié par 1000 pour une lecture plus simple, l'unité de δ étant le ‰ relatif au standard utilisé.

Chaque isotope d'un même élément contenu dans une roche ou un fluide se comporte différemment au cours des processus géologiques affectant la roche ou le fluide. Certains processus entraînent la concentration de l'isotope lourd par rapport au léger, et certains autres processus le contraire entraînant des échanges d'isotopes entre différentes phases. C'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique qui s'effectue entre deux phases lors d'une réaction et qui est caractérisé par son coefficient :

$$^{13C}\alpha_{A\text{-}B} = R_A/R_B = ({}^{13}C/{}^{12}C)_A / ({}^{13}C/{}^{12}C)_B \qquad \text{(éq. 19)}$$

---

* ${}^{M}_{Z}O$ avec M la masse molaire de l'atome (et aussi le nombre de nucléons) et Z le numéro atomique (et aussi le nombre de protons dans le noyau)

$^{13C}\alpha_{A-B}$ est le coefficient de fractionnement isotopique en carbone entre la phase A et la phase B. Ce coefficient dépend de la température de la réaction.

Le lien entre le coefficient de fractionnement isotopique et le rapport isotopique δ entre ces deux phases A et B est :

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} = 1000 \ln (\alpha_{A-B}) \quad \text{(éq. 20)}$$

Des études réalisées sur des environnements géologiques bien contraints au niveau de l'origine ont permis de déterminer des « réservoirs », caractérisés par des gammes de valeurs isotopiques données (fig. 41).

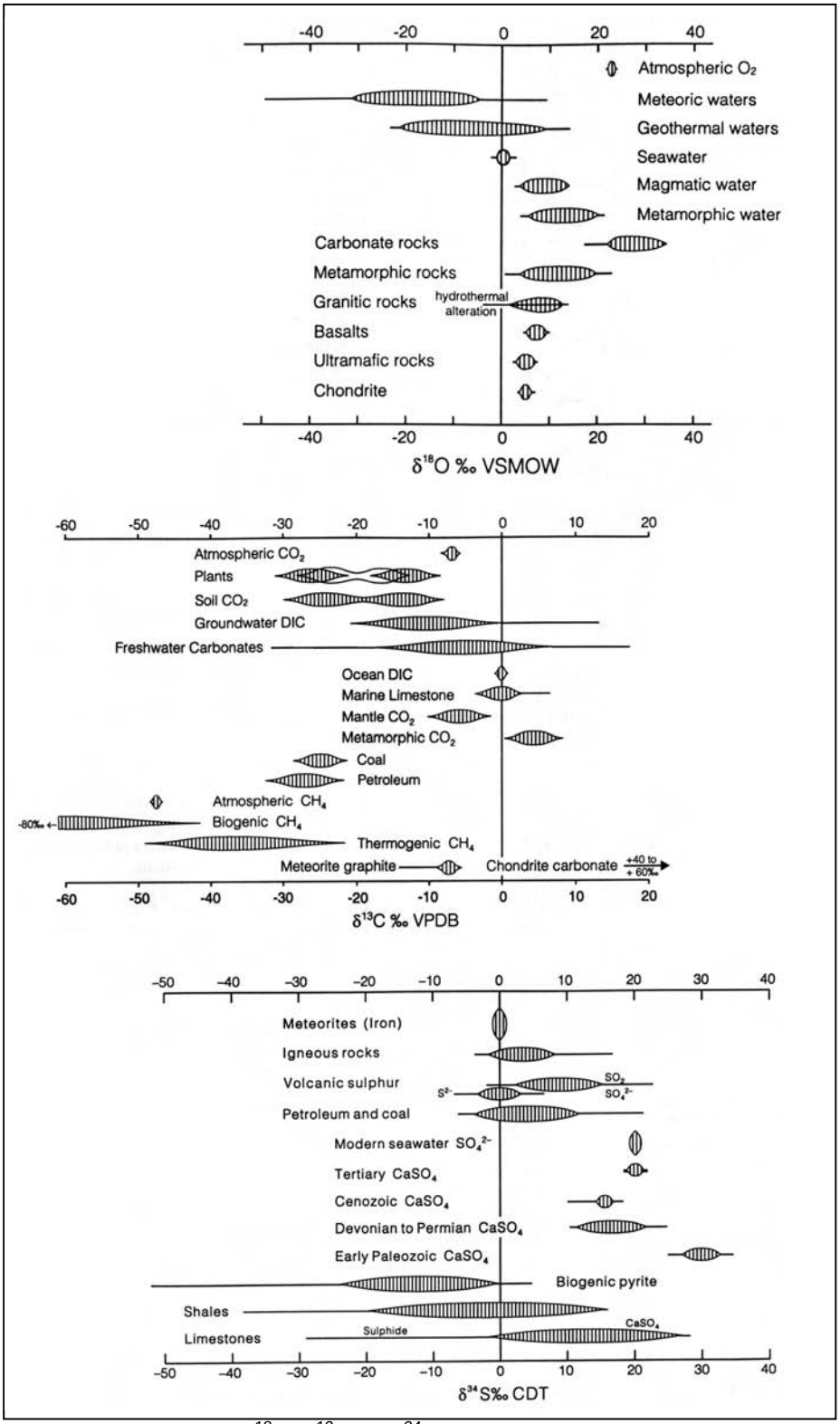


Figure 41 - Gamme de valeurs en $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ et $\delta^{34}S$ pour différents composés naturels (Clark et Fritz, 1997)

La différence de valeur entre les standards VSMOW (Vienne-PDB) et VPDB (Vienne-PDB) et les standards SMOW et PDB est très faible et rentre dans les gammes d'incertitudes (Rollinson, 1994).

Préparation des échantillons

Les prélèvements d'échantillons pour l'analyse isotopique ont été réalisés de deux manières. Pour les analyses sur matrice, les fragments de roches ont été broyés dans un mortier en acier, jusqu'à atteindre une granulométrie inférieur à 80 µm. Pour les analyses sur des cristallisations pures dans les fractures, les prélèvements ont été réalisés directement sur les fragments de carottes à l'aide d'un micro-foret à pointe diamantée.

Méthodologie utilisée

- **Carbonates**

Suivant la minéralogie des échantillons, calcite pure ou calcite accompagnée de dolomite/ankérite et sidérite les analyses ont été réalisées en automatique (« Carbo Device ») ou en manuel (extraction séquentielle) et la mesure se fait à l'aide d'un spectromètre de masse en phase gazeuse.

En automatique : dans le cas de la calcite seule, le système de préparation des échantillons est automatisé en ligne avec un spectromètre de masse en phase gazeuse Finnigan MAT delta S. Le CO_2 est extrait de la calcite par attaque acide (H_3PO_4 anhydre) concentré à 100% à 70°C pendant 3 minutes. Après purification et piégeage, le CO_2 est introduit directement dans le spectromètre de masse en phase gazeuse et analysé par rapport à un gaz standard (CO_2-MSP).

En extraction séquentielle : l'extraction du CO_2 à partir des carbonates se fait par attaque à l'acide phosphorique anhydre concentré à 100% (H_3PO_4) selon le procédé de Mac Crea (1950), dans des tubes en verre. Selon la nature du carbonate, différents temps de réaction sont appliqués, en correspondance avec les études de Al-Aasm *et al.* (1990) et Rosenbaum & Sheppard (1986). Pour une poudre contenant un mélange de calcite, dolomite/ankérite et de sidérite, 3 phases permettent d'extraire successivement le CO_2 de chaque phase carbonatée :

- Calcite + acide phosphorique pendant 4 heures , à 25°C ;
- Dolomite/ankérite + acide phosphorique pendant 24 heures, à 50°C ;
- Sidérite + acide phosphorique pendant 24 heures, à 100°C ;

Chaque tube est placé sur une ligne d'extraction sous vide secondaire (pression < 10^{-3} mbar). Le CO_2 dégagé par réaction est récupéré sous forme solide grace à un piège d'azote liquide à -196°C avec libération des gaz non condensés tels que l'azote (point triple à -210,1 °C). Ensuite le CO_2 est séparé de l'eau en appliquant un piège à alcool à -78°C. Le CO_2 est ensuite ramené à l'état gazeux pour être transvasé dans un autre tube à nouveau par piégeage à l'azote liquide. A cette étape le CO_2 récupéré est « pur » et peut donc être analysé. L'analyse des différents isotopes de l'oxygène et du carbone se fait à l'aide d'un spectromètre de masse en phase gazeuse de type Finnigan MAT delta S.

Le spectromètre de masse en phase gazeuse : il permet la séparation des différents isotopes d'un même élément (fig. 42). Chaque isotope dans le champ magnétique est dévié selon une courbure plus ou moins importante, en relation avec le rapport m/z (m/z = masse atomique de la particule/charge de l'ion). Tous les isotopes d'un élément ont la même charge mais diffèrent par leur masse atomique. Les ions sont ainsi séparés selon des trajectoires précises et atteignent la cage de Faraday où les courants ioniques sont transformés en courant électrique dont l'intensité est ensuite transformée en tension. Pour les carbonates la

mesure de la tension est réalisée pour un courant correspondant aux masses suivantes : 44, 45 et 46 g/mol.

Les analyses sont réalisées en comparaison avec le standard correspondant au CO_2 extrait du marbre de Carrare dans les mêmes conditions de temps d'analyse et de température que l'échantillon. Pour chaque échantillon le spectromètre réalise un cycle de huit mesures en alternant mesure de l'échantillon et mesure du standard. Le calcul réalisé à partir des tensions mesurées se fait selon le standard Carrare et d'après la formule de Santrock Studley (1985).

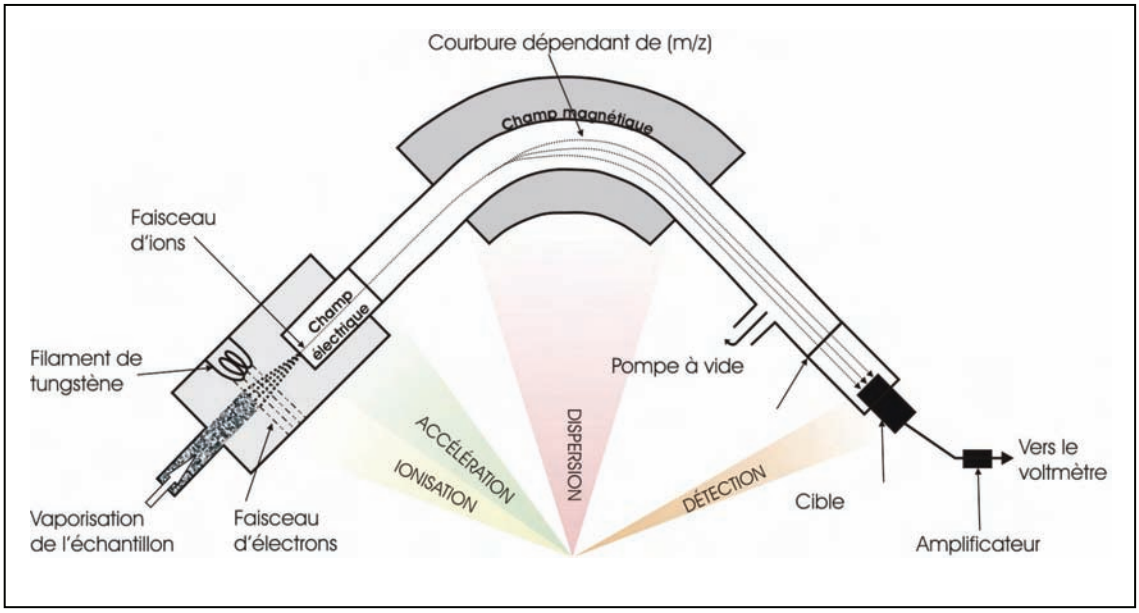


Figure 42 - Principe du spectromètre de masse à flux gazeux (isotopie stable des carbonates)
Le CO_2 extrait des carbonates est introduit dans le spectromètre de masse et est d'abord ionisé par un faisceau d'électrons. Le faisceau d'ion est ensuite accéléré puis subit un champ magnétique qui va séparer les différents ions selon le rapport m/z (m correspondant à la masse atomique d'un ion et z correspondant à sa charge). Cette séparation des ions correspond en fait à une dispersion des différents isotopes d'un même élément chimique selon des courbures de faisceau différentes. Ces divers faisceaux arrivent ensuite sur la cible où ils sont convertis en signal électrique.

Certains échantillons ont été analysés avec les deux méthodes (automatique et extraction séquentielle) quand la quantité de matériel le permettait. Nous n'avons eu aucune divergence de valeurs significative si ce n'est dans la limite des incertitudes, excepté pour deux échantillons.

- **Soufre des sulfures et sulfates**

Pour l'analyse du soufre l'échantillon doit être converti en SO_2. Pour cela, le sulfate ou sulfure est préalablement réduit en poudre et dissous puis recombiné avec du $BaCl_2$ pour donner du $BaSO_4$ (opération évidemment non réalisée pour la barytine). Environ 300 µg de ce $BaSO_4$ ainsi formé est placé dans des capsules d'argent ou d'étain avec du V_2O_5 (600 à 700 µg). Ces capsules sont insérées dans un four monté à 1000°C dans lequel de l'oxygène (O_2) est introduit pour déclencher la combustion (l'argent ou l'étain servant de catalyseur) suivie d'une réduction. La combustion permet la libération de SO_2.

L'analyse de l'oxygène se fait à partir de la conversion de l'échantillon en CO. Pour ce faire, 80 à 100 µg d'échantillon sont placés dans une capsule d'argent. Celle-ci est introduite dans

un four composé d'un réacteur en carbone à une température de 1450°C entraînant le dégagement de CO.

Le spectromètre de masse à phase gazeuse utilisé dans les deux cas (soufre et oxygène) est en flux continu d'hélium de type Finnigan DeltaPlus XP Thermo. Des standards sulfates et sulfures internationaux et internes servant à la calibration sont préalablement analysés. La détermination des rapports isotopiques des échantillons se fait à partir de la mesure des masses 66 et 64 g/mol pour SO_2 et 29 et 30 g/mol pour le CO et par rapport aux standards.

Format des résultats d'analyses

Un résultat d'analyse isotopique est donné sous forme d'une valeur de δ qui est la mesure de la différence entre la valeur d'un échantillon et la valeur fixe et connue d'un standard international. Cette mesure est exprimée en ‰ et en fonction du standard utilisé (Hoefs, 1980).

- Pour l'oxygène, le standard utilisé est la valeur moyenne de l'océan, le SMOW (Standard Mean Ocean Water) et le δ s'exprime en $‰_{SMOW}$ selon:

$$\delta^{18}O = \left[\frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{echant} - \left(^{18}O/^{16}O\right)_{SMOW}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{SMOW}} \right] \times 10^3 \qquad \text{(éq. 21)}$$

- Pour le carbone, le standard utilisé est la mesure réalisée sur une bélemnite issue de la formation crétacé Peedee (PDB, PeeDee Belemnite) et δ s'exprime en $‰_{PDB}$ selon :

$$\delta^{13}C = \left[\frac{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{echant} - \left(^{13}C/^{12}C\right)_{PDB}}{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{PDB}} \right] \times 10^3 \qquad \text{(éq. 22)}$$

- Pour le soufre, le standard utilisé est une troilite (FeS) issue d'une météorite de Canyon Diablo (CDT, Canyon Diablo Troilite) :

$$\delta^{34}S = \left[\frac{\left(^{34}S/^{32}S\right)_{echant} - \left(^{34}S/^{32}S\right)_{CDT}}{\left(^{34}S/^{32}S\right)_{CDT}} \right] \times 10^3 \qquad \text{(éq. 23)}$$

Les résultats sur les carbonates sont exprimés en $‰_{PDB}$ pour le $\delta^{13}C$ avec une précision de 0.1‰ (sauf indication), et en $‰_{SMOW}$ pour le $\delta^{18}O$ avec une précision de 0.1‰ (sauf indication).

Les résultats de $\delta^{34}S$ sont exprimés en $‰_{CDT}$ avec une incertitude de $\pm$ 0.4 ‰ (sauf indication). Les résultats de $\delta^{18}O$ sont exprimés en $‰_{SMOW}$ avec une incertitude de $\pm$ 0.3 ‰ (sauf indication).

La recherche d'équations de fractionnement pour les différents isotopes, nécessaires dans nos calculs de phase à l'équilibre, a été facilitée par le site Internet du Département de géologie et de génie géologique de l'Université de Laval, qui compile un nombre important de références bibliographiques accompagnées de modules de calculs. Cette compilation est réalisée par Georges Beaudoin et Pierre Therrien (http://www.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope.cgi).

2) Isotopes du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$)

Principe

L'élément strontium possède quatre isotopes stables : ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr et ^{88}Sr (Rollinson, 1994). Le strontium 87 est radiogénique et provient de la désintégration du ^{87}Rb. Ainsi dans un matériel géologique le strontium 87 provient à la fois de la désintégration du rubidium père et de la teneur initiale en strontium du matériel selon :

$$^{87}Sr\big)_{mesure} = {}^{87}Sr\big)_{initial} + {}^{87}Rb\big)_{mesure} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \qquad \text{(éq. 24)}$$

Avec λ correspondant à la constante de désintégration du ^{87}Rb en ^{87}Sr ($\lambda = 1{,}42.10^{-11}$ an^{-1}). Tous les termes de cette équation sont divisés par le ^{86}Sr qui est un isotope du strontium stable et non radiogénique ($^{86}Sr_{mesure} = {}^{86}Sr_0$).

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{mesure} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{initial} + \left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_{mesure} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \qquad \text{(éq. 25)}$$

Le strontium ne subit pas de fractionnement isotopique lors de processus géologique contrairement au carbone et à l'oxygène (entre autres). Ainsi dans une phase minérale la mesure du strontium est directement reliée au strontium du fluide. De part le partitionnement des éléments selon leur compatibilité avec les phases minérales, certains minéraux seront enrichis en strontium ou en rubidium (comportement compatible avec la phase minérale) relativement à d'autres, entraînant des variations du rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$ de chaque phase minérale précipitée à partir d'un même fluide. Mais leur rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ initial restera contant (rapport d'un même élément, donc même comportement chimique vis-à-vis des minéraux). L'équation 25 peut être représentée graphiquement (fig. 43).

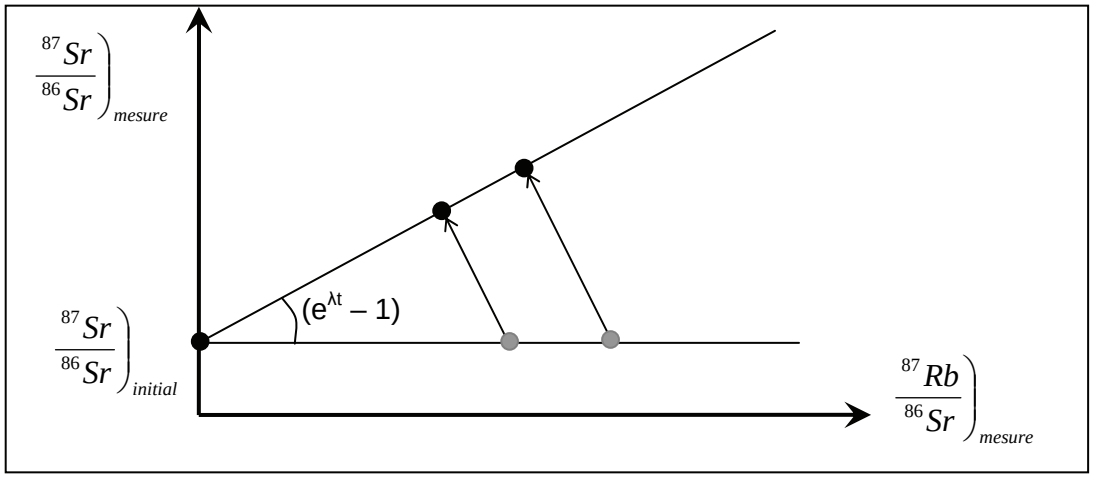


Figure 43 - Graphique du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesuré dans une phase minérale en fonction du rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$ mesuré final

Préparation des échantillons

L'analyse a porté sur des échantillons du socle et des formations sédimentaires du bassin. Dans le socle les analyses ont été réalisées en phase pure pour les veinules tardives recoupant la roche métamorphique. Pour les analyses de différents composants de la roche

métamorphique nous avons réalisé une extraction sélective décrite ci-dessous. Pour les formations du bassin nous avons réalisé des prélèvements sur les fractures recoupant la roche dans plusieurs niveaux (Trias, Rhétien, Sinémurien, Oxfordien Inférieur-Kimméridgien, Tithonique Inférieur et Crétacé). Les échantillons du socle ont été broyés jusqu'à une granulométrie inférieure à 80 µm à l'aide d'un mortier en acier. Les prélèvements sur les fractures carbonatées de la couverture sédimentaire ont été réalisés avec un micro foret à pointe diamantée. La quantité de poudre minimale nécessaire à l'analyse est de 1 g.

Appareillage

Pour l'analyse isotopique, le strontium est préalablement purifié par une résine (Sr-Spec) avant l'analyse selon la méthode de Pin and Bassin (1992) en gardant un blanc inférieur à 1 ng pendant la séparation chimique. Ensuite environ 150 ng de strontium sont placé sur un filament de tungstène avec du tantale comme activateur. Le strontium est finalement analysé avec un spectromètre de masse à source solide et multi-collecteur de type Finnigan MAT 262. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été normalisés à un rapport $^{86}Sr/^{88}Sr$ de 0.1194. Une incertitude moyenne de ±10 ppm (2σm) a été obtenue par la reproductibilité de l'analyse du $^{87}Sr/^{86}Sr$ du standard NBS987 pour lequel nous avons obtenu une valeur de 0.710227 ± 0.000017 (2σ, n = 70). Les analyses sur échantillon ont été normalisées à la valeur de ce standard NBS987 (0.710240).

Extraction sélective

Afin d'estimer la distribution de l'isotope du strontium dans le socle nous avons réalisé une extraction sélective en trois stades qui permettent de séparer le signal strontium issu 1) de la phase échangeable dans les argiles (illite) 2) des carbonates 3) de la phase détritique correspondant à la roche métamorphique (quartz, biotite…). Les lessivages successifs sont présentés dans le tableau 7. La première phase consiste à mettre la poudre dans une solution de trichlorure hexamine de cobalt. Le cobalt va s'échanger avec les cations de la phase échangeable des illites et ainsi libérer les cations notamment le strontium dans la solution. Le lixiviat 1 est ensuite récupéré et le résidu est ensuite mélangé avec une solution d'acétate tamponné avec de l'acide acétique pour obtenir une solution de pH égal à 5. Ce stade permet d'attaquer les carbonates en évitant (ou minimisant) l'absorption du strontium extrait par les illites dont les sites sont bloqués par le cobalt, et de récupérer ainsi le strontium issu des carbonates, dans le lixiviat 2. Le dernier stade consiste en deux attaques acides successives du résidu 2. La première est réalisée avec un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et d'acide perchlorique. La deuxième attaque se fait sur le même résidu avec de l'acide chlorhydrique.

Pour les lixiviats 1 et 2, les teneurs du strontium et des cations majeurs (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ont été mesurées par chromatographie ionique à détecteur de conductivité (DIONEX). De plus la capacité d'échange cationique a été déterminée par colorimétrie à l'aide d'un spectromètre visible-UV UNICAM (bande d'absorption du Co à 473 nm). Pour chaque stade le lixiviat 1 et 2 ainsi que le résidu 3 obtenus ont été analysés au spectromètre de masse (ICP-MS) pour obtenir des teneurs en Sr et Rb.

Tableau 7 - Procédure suivie pour l'extraction sélective dans le cadre des analyses de strontium du socle paléozoïque

Stade	Extractant	Concentration	Quantité d'extractant	Rapport Liq/Sol	Durée	Température	Produit final
1	$Co(NH_3)_6Cl_3$	4.458g/L	20 ml	20	30 minutes	T ambiante	Lixiviat 1 Résidu 1
2	CH_3COONa tamponné (pH 5) par CH_3COOH	1 M	20 g	20	4 h	50°	Lixiviat 2 Résidu 1

3	HF +HNO_3 +$HClO_4$		10 ml 2 ml 5 gouttes	20	1 semaine	120°	
	HCl	6N	10 ml	20	1 semaine	100°C	Residue 3

L'ensemble des techniques analytiques décrites ci-dessus a été appliqué sur les échantillons de carottes du forage V.Mo.2 et sur les échantillons prélevés sur le terrain afin d'étudier les différentes circulations de fluides affectant le substratum paléozoique (chapitre IV) et les séries sédimentaires du Bassin de Valence (chapitres V à VII). L'utilisation combinée des différentes techniques ci-dessus permet d'aborder des problématiques diverses, telles que la nature des fluides, les conditions pression et température de mise en place ou l'origine des fluides.

IV. Le substratum Paléozoïque, marqueur du remplissage du réservoir de CO_2

Cette partie a été rédigée en anglais sous forme de deux articles, dans le but de publier dans le journal Terra Nova ou Chemical Geology. Le premier article présente les résultats des observations pétrographiques, des analyses à la microsonde et des mesures microthermométriques réalisées sur des échantillons de V.Mo.2, SL1 et SL2. Le deuxième article présente les données géochimiques (isotopes stables et rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$) effectuées sur différentes phases des échantillons de V.Mo.2.

IV.1. PETROGRAPHIC AND MICROTHERMOMETRIC STUDY OF THE VARISCAN BASEMENT IN THE V.MO.2 BOREHOLE (VALENCE BASIN, FRANCE): IMPLICATIONS FOR THE FILLING OF THE CO_2 NATURAL RESERVOIR OF MONTMIRAL

RUBERT, Y.[1,2]; RAMBOZ, C.[1]; LEROUGE, C.[2]; LE NINDRE, Y.M.[2]; LESCANNE, M.[3]
1) ISTO/CNRS, 1A rue de la Ferollerie, 45071 ORLEANS cedex 2, France
2) BRGM, Water Division , 3 Avenue Claude Guillemin - BP 36009, 45060 ORLEANS cedex 2, France
3) TOTAL, CSTJF, avenue Larribeau, 64018 PAU, cedex, France

IV.1.1. Abstract

The Montmiral CO_2 reservoir in the Valence Basin is studied as a natural analogue of the industrial CO_2 storage. The CO_2 is trapped at depth greater than 2400 meters in several units from Triassic to Hettangian sedimentary formations. This reservoir is intercepted by the exploitation V.Mo.2 well. This well reaches the Paleozoic crystalline basement at 2471 meter depth. Previous studies on the fluids and the cores of the borehole have allowed to determine the deep origin of the CO_2 and to detect aqueous carbonic fluid inclusions in the Paleozoic basement. This is why we have conducted a petrographic and microthermometric study of the crystalline basement in order to precise the filling conditions of the Montmiral reservoir. Microthermometric study of aqueous-carbonic and carbonic fluid inclusions demonstrate high pressure and high temperature unmixing (~550-600 bar and ~300°C) of an initially aquo-carbonic fluid. These geopressured conditions and petrographic evidences of hydraulic fracturation require a thick cover and the presence of a pressure seal. These conditions are reached from the Late Cretaceous-Paleogene times when basement was situated at 2000 m depth and when the thick marly units Domerian to Middle Oxfordian in age were deposited. The unmixing of aqueous-carbonic fluids is unclear and seems to show pressures and temperatures variations. In any case, unmixing of an initial CO_2-H_2O fluid observed in the basement seems to have favoured the filling of the CO_2 Montmiral reservoir in overlying sedimentary formations.

IV.1.2. Introduction

The link between climate changes and the high concentrations of greenhouse gases in the atmosphere is now proven and widely accepted (IPCC, 2001). Industrial CO_2 storage is one of the challenges proposed by scientists to mitigate atmospheric CO_2, which is the main produced greenhouse gas. Since 1991, the beginning of Task 1 project (Riemer et Ormerod, 1995), numerous studies have been undertaken to bring knowledge in potentialities of industrial CO_2 storage in term of cost, storage volume, infrastructure, environmental impact, long term safety (IPCC, 2005). In this context, the European NASCENT project was launched from 2001 to 2004. Its main goal was to study natural CO_2 reservoirs in Europe, as analogues of underground storage, in order to evaluate over geological timescales the consequences of anthropogenic CO_2 injection (NASCENT project, 2005). In France, the Montmiral natural deep reservoir was selected owing to its current exploitation by the V.Mo.2 well, allowing a direct access to deep fluids and rocks. This study, carried out by BRGM (French Geological Survey) in collaboration with BGS (British Geological Survey), confirmed a deep origin for the CO_2 at Montmiral site, as already shown in a previous study (Blavoux and Dazy, 1990). It allowed the impact of CO_2 in the Montmiral reservoir to be determined and one phase of CO_2 migration in the cap-rock to be identified (Pearce *et al.*, 2003b). This

later event was replaced in the regional context and tentatively linked to the Late Eocene-Oligocene time of the European Cenozoic Rifting. Nevertheless in order to retrieve the complete story of CO_2 migration, it is necessary to obtain data on the reservoir filling. The V.Mo.2 borehole reached the Palaeozoic substratum below the reservoir, at a depth of 2471 m. A drill core was collected in the depth range 2471-2480,2 m. A microthermometric study of the Palaeozoic substratum previously demonstrated the presence of quartz-hosted carbonic fluid inclusions at a depth of 2472,9 m and suggested a two-phase CO_2-water heterogeneous feeding (Shepherd, 2003).

The first objective of the present study is to trace the CO_2 migration through the basement before the filling of the mezosoic reservoir. Additional aims are to precise the pressure and temperature conditions and age of filling of the Triassic to Hettangian CO_2 reservoirs, to describe the fluid-induced microstructures and the petrological consequences of the CO_2 migration in the Palaeozoic substratum.

IV.1.3. Geological context

The Montmiral site is located in the Valence Basin, a Tertiary subbasin to the north of the SE Basin of France (fig. 44). This basin is about 130 km-long and 60 km-wide and it is oriented along a N-S fault network. It is limited at its western end by the Palaeozoic cristalline formations from the French Massif Central. To the north, the Basin is limited by the Tertiary Bresse Basin. It is bordered to the East by the alpine front, the limit of thrusted Mesozoic formations from the SE Basin. To the south, the basin is separated from the SE Basin by a ridge related to the pyrenan orogeny.

The Valence basin lies on a Palaeozoic substratum that outcrops largely in the French Massif Central, on the western border of the basin (fig. 44). This substratum belongs mainly to the Variscan belt related to the collision of several plates involving the formation of the Pangea mega continent. The Variscan orogenesis lasted from Silurian to Carboniferous ages, between 420 and 290 My. From the Silurian to the Early Carboniferous (~420-320 My) the collision between four main plates (Gondwana, Laurentia, Baltica and Siberia) resulted in the formation of the Variscan belt through several tectono-metamorphic events (D0 to D3) (Faure *et al.*, 2008, Faure *et al.*, 1997, Géologie de la France, 2007). The later D3 event is a global NE-SW compression but in the French Massif Central, the inner part of the belt underwent an NW-SE extensive phase which is the first occurrence of post-orogenic extension (Faure *et al.*, 2008, Faure *et al.*, 2002).

During the Late Carboniferous (~320-290 My), two extensive events (D4 and D5) involved the progressive collapse of the Variscan belt (Faure *et al.*, 2008), marked by monzogranitic and leucogranitic plutonisms (Brâme, Millevaches and Margeride, Mont Lozère, Aigoual batholiths, respectively), followed by granulitization of the basal crust and formation of the granite-migmatite Velay Dome (Ledru *et al.*, 2001) and the emplacement of the Au $\pm$ Sb, W $\pm$ Sn, and rare metal (Ta, Nb, Be and Li) mineralisations though carbonic fluid circulation (Bouchot *et al.*, 2005, Boiron *et al.*, 2003). The latest D5 event is referred to as the collapse of the belt, leading to the formation of Stephanian coal basins (Ménard and Molnar, 1988, Bouchot *et al.*, 2005, Blès *et al.*, 1989).

Between 290 and 250 Ma, an intense erosion of the emerged surfaces occurred as the N-S extension continued, which induced a peneplanation of the Variscan belt. The erosion products contributed to filling the Permian continental basins (Lodève, Graissessac) (Debrand-Passard *et al.*, 1984).

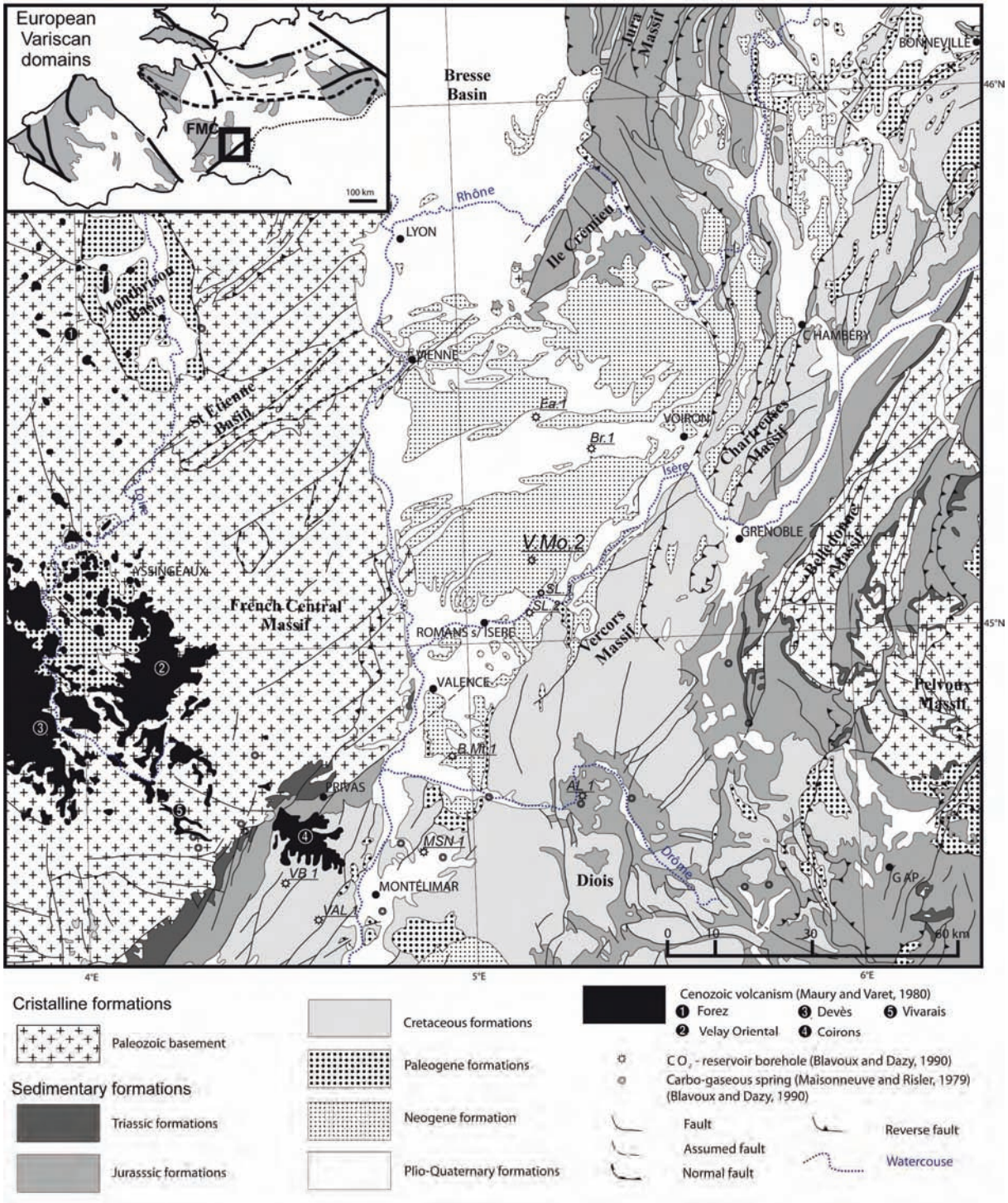


Figure 44 - Location and geological context of V.Mo.2 borehole (from BRGM, 2003)
Inset: European Variscan current outcrops (FMC, French Massif Central) (Faure *et al.*, 2008)

From the Triassic to Eocene times, the Pangea continent was dislocated owing to the formation of the Tethys Ocean. During this period, the Valence Basin area was located in the northern margin of the SE Basin (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Lemoine *et al.*, 1986a). Firstly, the Triassic period was marked by an E-W extension phase with the formation of fluvio-lacustrine to saliferous basins. Secondly, from the end of the Triassic to the Cretaceous, the S-E Basin deepened progressively in two rifting stages: tectonic rifting from

the Later Triassic to the Bathonian, followed by thermal rifting from the Bathonian to the Cretaceous (Lemoine *et al.*, 1986b). The tethysian rifting was marked by several hydrothermal events including Ba-F and Fe-Zn-Pb ore deposits and remobilisation of uranium (Cathelineau *et al.*, 1990) in the basin margins. In the deeper part of the S-E Basin, polyphased halokinesis occurred at the Oxfordian, Cretaceous and Tertiary, involving the repetitive circulation of hot CO_2-bearing fluids (Edon *et al.*, 1994, Guilhaumou *et al.*, 1996). During Cretaceous to Eocene times, the N-S Pyrenean compression involved the closure of the South-Eastern Basin and an intense erosion of emerged surfaces (Choukroune *et al.*, 1973, Arthaud and Seguret, 1981, Blès *et al.*, 1989). During Oligocene times, the West European Cenozoic rifting involved formation of isolated continental graben (Tapponnier, 1977, Bergerat, 1982) and scattered volcanism occurred in the northern part of the FMC (Brousse and Bellon, 1983, Michon and Merle, 2001). The Valence Basin is one of these Oligocene rifts. The last major phase was an E-W compression related to the Alpine collision. During this period, the Valence Basin behaved as a foreland basin to the western side of the Alpine front (Tapponnier, 1977, Bergerat, 1982, Philippe *et al.*, 1998, Blès and Gros, 1991). In the FMC, major volcanic events occurred as a result of an asthenospheric flow and thermal lithospheric erosion (Merle and Michon, 2001). The Alpine compression also favoured important circulations of mineralizing fluids (Polliand and Moritz, 1999) and of carbonic fluids at the periphery of the alpine front (Blavoux and Dazy, 1990, Maisonneuve and Risler, 1979). From Miocene times to the present day, the alpine E-W compression involved the westward thrusting of Mesozoic sedimentary formations of the Vercors and Chartreuse Massifs on the Valence Basin (Philippe *et al.*, 1998, Jouanne *et al.*, 1998).

IV.1.4. The V.Mo.2 well and studied samples

During and after the sixties, an exploration campaign was performed in the SE Basin of France to assess its hydrocarbon potential. Unfortunately the main fluid components observed in deep wells were gas, mainly CH_4 and CO_2 with only minor hydrocarbons. Some wells like V.Mo.2 at Montmiral site, displayed high percentages of CO_2 up to 95 volume %. This is why in 1990 (and up to now), the V.Mo.2 well was transformed into an exploitation well for an industrial use of the CO_2. The V.Mo.2 borehole intersects the geological formations from the Paleozoic to the Miocene for a total depth of 2480,20 m, including several reservoir levels. The CO_2 reservoirs are located in the Triassic basal sandstones (2463 to 2455.5 m depth), in the Rhaetian carbonates (2420 to 2415 m depth) and at the base of Hettangian carbonates (2410 to 2402 m depth). The Paleozoic substratum was crosscut in the depth range 2471 - 2480.2 m. The temperature at the bottom of the well is currently about 100 °C. About 100 meters of unoriented cores have been recovered during the drilling, scattered all over the well length.

Three plugs have been sampled in the Palaeozoic substratum, 5 to 7 meters below the Triassic basal sandstones: VMO2-98, VMO2-97 and VMO2-96 at depths of 2477,02 m, 2475,95 and 2475,85 m, respectively. For comparison, we also sampled two other drill cores which crosscut the basement of the Valence Basin: Saint Lattier 1 (SL1) and Saint Lattier 2 (SL2), located ≈ 10 km and ≈15 km to the south of V.Mo.2, respectively. SL2 and SL1 bore-hole are situated in the same Paleozoic block (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Lienhardt and Pachoud, 1974). SL2 also crosscut a natural CO_2 reservoir. One plug was collected at a depth of 2775 m in SL1 borehole (i.e. 3 m below the Triassic sandstones) and 1 plug was sampled at a depth of 2418 m in SL2 borehole (i.e. 3,5 m below the Triassic sandstones).

IV.1.5. Methods

Observations were made using the optical and fluorescence (FL) microscopes, and the scanning electron microscope (SEM) and also using cathodoluminescence (CL). Mineral compositions were determined by electron probe micro-analysis (EPMA) and Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE). Fluid inclusions studies were performed to trace CO_2 in the basement and to evaluate the thermobarometric conditions of the different mineral stages.

Fluorescence was performed using a Leica DMXP optical microscope equipped with a Leica mercury burner lamp ebq 100. Observations were performed in the 515 nm wavelengh at magnifications of 100x, 200x and 500x.

Cathodoluminescence was used to reveal possible zonings in the different mineral phases, identifed with the optical microscope and as an aid to locate precisely the microprobe analyses. The system used was the cold cathode Cathodyne from OPEA society. The electron beam has adjustable energies up to 26 keV and currents up to 250 µA. The cathodyne is mounted on a stereozoom allowing magnification up to X6. It is equipped with a JVC KY-F75U tri-CCD digital camera. The 3 sensors, 12 mm in size, have a resolution of 1360x1024 pixels (1,4 10^6 pixels, pixel size 7µm)

SEM observations were performed using a JEOL 6100 type scanning microscope. The electron beam can reach up to 30 keV. The magnification varies from 4,5 to 300000. Qualitative analyses were made using an energy dispersive spectrometer.

The electron microprobe used is a Cameca SX50 with five wavelength-dispersive spectrometers. The beam size was commonly micrometric, except for sulfates and carbonates where it was fixed at 12x12 µm² to avoid degradation of the phases. The beam characteristics are 15keV and 10 µA. A PAP correction program is used to correct matrix effect (Pouchou and Pichoir, 1984). Standards for carbonates are: barite (Ba), ZnO, vanadinite (Pb), dolomite (Mg), calcite (Ca) and celestine (Sr). For silicates standards used are: apatite (Ca), pyrophanite (Ti, Mn), eskolaite (Cr), albite (Si, Na), corumdum (Al), celestine (Sr), hematite (Fe3+), Bunsenite (Ni), barite (Ba), orthoclase (K), $CsTiAsO_5$ (Cs), olivine (Mg), $RbTiPO_5$ (Rb). Microprobe analyses have been interpreted in term of structural formulae, on allocating the analysed cations to the characteristic oxygen number specific to each analysed mineral (and corrected for fluorine in the case of apatites). For sulfates and phosphates, a preliminary angular scan was performed in order to determine all detectable trace elements.

U-Th-Pb electron microprobe dating was carried on monazite grains of VMO2-97 sample (Suzuki and Adachi, 1991). Due to their small size (≈ 20 µm), the crystals were first localized by SEM observations. About 109 EPM analyses were performed with the following analytic conditions: 20 eV and 200 nA, and counting times: 120 s for Pb, 100 s for U, and 20 s for all other elements (Nd, Ca, P, Th, Gd, Ce, Si, Sm, La, Y, Pr). The interferences between Y and PbMα and between ThMβ1 and UMα were corrected (ref). U-Th-Pb monazite age calculations rely on two basic assumptions: common Pb is trapped in negligible amounts in monazite compared to uranogenic and thorogenic lead; no radiogenic lead loss has occurred since the system was closed after mineral formation. The age calculations were performed according to the method of Cocherie and Albarede (2001). The analysed absolute concentrations were 110 ppm Pb, 105 ppm U and 130 ppm Th and the relative errors were 2 % each of them. For each data point, individual ages were firstly calculated (Pommier *et al.*, 2002) and a mean age was determined afterwards calculating an average weighted age (Ludwig, 1999). This step allows to reject the inconsistent data points. In our case only 36 analyses out of the 109 ones obtained were selected, the others being either contaminated

by surrounding phyllites or having a total of analysed oxides below 97 wt.%. An U-Th-Pb age was then calculated from EPMA analyses, using a statistical treatment of the data and referring to a graphical Th/Pb vs. U/Pb plot taking in account the disintegration laws of Th and U yielding the Pb (Cocherie and Albarede, 2001).

PIXE/PIGE analyses were performed at the CEMHTI laboratory (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, CNRS and Orléans university). The 2,5 MeV proton beam (H^+) is produced by a vertical Van Der Graaff accelerator. The beam is focused on the target via a quadrupole magnetic lenses to a size of ≈70 x 90 μm^2. The X-rays produced by the irradiated target are analysed using a SiLi (lithium-dopped silicium) and a LEGe (Low Energy Germanium) detectors. Two filters have been placed in front of the SiLi detector in order for the X-rays of the major lighter elements to be attenuated. The recorded EDS spectra were treated by the GUPIX software (Maxwell and Campbell J.L. Teesdale, 1989).

The fluid inclusion study was performed using the FLUID INC. adapted U.S.G.S. gas-flow heating/freeezing stage (Werre *et al.*, 1979). Temperatures are measured thanks to a thermocouple directly placed on the sample. The heating/freezing stage is placed on a BH2UMA IR Olympus optical microscope. The magnifications used were x100, x200 and x400. Temperatures were calibrated against the CO_2 triple point, the melting point of water and the critical point of pure water using synthetic fluid inclusions (at -56.6°C, 0°C and 374°C, respectively). The precision on measured temperatures were ± 0.5°C, except when specified. Measurements were performed on both aqueous and aquo-carbonic fluid inclusions. The volume proportions of the fluid phases were estimated in every inclusion using visual charts. For aqueous fluid inclusions final ice-melting (Tm) and homogenisation temperature (ThL) were measured. Aqueous inclusions homogenise in the liquid phase. For carbonic fluid inclusions, the final temperatures of solid CO_2 melting ($TmCO_2$) and the homogenisation of CO_2 phase ($ThCO_2$) were measured.

The total homogenisation of aquo-carbonic inclusions at high temperature was not measured, as this phase change is difficult to observe and also, in order to avoid fluid inclusion decrepitation. In most aqueous fluid inclusions, the eutectic temperature could not be determined due to their small size. Salinities were interpreted from the final ice-melting temperatures, relative to the H_2O-NaCl system using Bodnar's equation (Bodnar, 1993).

IV.1.6. Results

1) Petrography

Cathodoluminescence (CL), SEM observations and PIXE analyses have been performed on VMO2-97 and VMO2-96 samples. EPMA analyses were performed VMO2-98 (SL1) and VMO2-97 core samples.

VMO2-98 is a thin section covered with a glass slide. It displays an oblique schistosity marked by feldspar, quartz and muscovite. Locally, quartz is tabular along the schistosity (fig. 45A). Some stratiform levels contain only feldspar. One relic crystal surrounded by clays is identified as a former garnet by its shape and size. It is entirely replaced by quartz. The rock displays mm-sized, more or less lenticular masses consisting of associated clays, carbonate and pyrite grains, either aligned along the schistosity or crosscutting it. The clays are brown, with a low pleochroism that evokes biotite. They are locally folded and contain numerous mineral inclusions between the sheets. These clays may possibly have replaced an earlier biotite. Locally, arrays of en echelon sigmoidal carbonate lenses materialize tensional cracks

surrounded by clays. This suggests that transient high pore fluid pressures favoured illitic sheet opening. The lenticular carbonates present either a fibrous texture with the fibre length perpendicular to the wall-rock, or present important cleavages and fractures underlined by an orange hematitic coating (fig. 45F). Locally they appear with a rounded shape and orange edges. The pyrite grains (up to 200 µm in size) are either euhedral or xenomorphic and locally seem to be elongated along the phyllite plane. The rock is finally cut by numerous plurimillimetric veins without a specific orientation. The veins, filled with carbonates seem to locally become pervasive and form a poecilitic cement (fig. 46A). The vein carbonate appears turbide and xenomorphic and enhedral quartz crystallises concomitantly. The veins are also filled with barite with a curved lath-like texture and ondulatory extinction (fig. 46B).

Core samples VMO2-97 and VMO2-96 are localized 5 m deep into the basement and one meter above the VMO2-98 core sample. Macroscopically, the two former samples are more deformed than the latter one.

In the VMO2-97 sample, the schistosity is strongly sheared and is marked initially by xenomorphic feldspar and quartz and euhedral rod-shaped muscovite. Feldspar is associated with apatite and rod-shaped corroded TiO_2 grains, which were identified as anatase by their Raman characteristic peaks at 143, 395, 514 and 637 cm^{-1}. Some zones, scattered in the sample, display feldspar with euhedral adularia facies associated with xenomorphicic carbonates (fig. 45E). SEM observations and one PIXE analysis indicate a potassic end-member, both for the feldspars in the groundmass and for euhedral feldspar. The rock displays masses of associated clays, carbonates and pyrite, as observed in sample VMO2-98. But the pods are more frequent and more often discordant relative to the schistosity than in the previous sample. The clays present the same habitus as described in sample VMO2-98. They are brown, looking like biotite, and are locally kinked and folded. Some small (5-10 µm-sized), rod-shaped or xenomorphitic monazite crystals, xenomorphic xenotime and euhedral anatase grains (<50µm) occur inbetween the phyllites sheets (fig. 45H). The carbonates precipitated inbetween the phyllite sheets present the same habitus as described in sample VMO2-98 (fibrous and high-cleaved). SEM observations allowed to determine that these carbonates are mainly ankerite with rarer siderite. In fibrous ankerite, the fibres appear clearer and they are richer in Mn compare to the darker parts of carbontes. The ankerite is characterized by lenticular or irregular shape. It is highly cleaved with orange hematitic cement underlining the cleavages. SEM images show that the carbonates are corroded in contact with hematite (fig. 47C). Locally small zircon grains are associated with carbonates. Pyrite grains in the carbonated pods are either euhedral or xenotypic and they are locally elongated parallel to the phyllite sheets. Their size ranges from <50 µm to 200 µm. SEM observations show that some pyrite grains are weakly zoned while some others are corroded (fig. 47D). Rare carbonate and barite veins crosscut the rock schistosity. One centimetric rounded vacuole filled with barite presented the same habit as the barite from VMO2-98 sample (curved lath-like texture and ondulatory extinction). Barite mineralization includes carbonate fragments. Carbonate veins are ankeritic (SEM, EPMA), with.an orange coating along cracks at the edges of the fractures.

The VMO2-96 thin section shows a pluri-centimetric quartz lens. The surrounding rock is hightly deformed and the initial schistosity S1 is intensely folded (fig. 45B). The groundmass consisting of feldspar, quartz and muscovite, displays a more important mineralogical segregation with crenulation cleavages. The quartz lens shows dynamic recristallisation inherited from Hercynian deformation (subgrain rotation, sutured grain contacts involving the formation of subgrains, interpenetrating contacts, and ondulatory extinction). It is crosscut by numerous microcracks and brecciation features (fig. 45C). A first type of microcracks is intragranular subvertical and is underlined by aquo-carbonic fluid inclusions. The systematic subvertical trend of these microcracks demonstrates a strict tectonic control for their

formation. The second type of microcracks consists of large (relatively to thin section orientation), brown, intergranular trails without particular orientation. Locally, these microcracks are associated with cataclasis (Blenkinsop, 2000) and seem to be associated with phyllites planes. The lens quartz is also crosscut by shear fractures and precipitation of large monomineral feldspar masses locally associated with minor rod-shaped muscovite. Feldspar is also associated with large fluorapatite grains reaching up to 1 mm in length (fig. 45D). Apatite crystals are wide, limpid and rod-shaped, locally subdivided by cracks into rounded subgrains. The edges of subgrains and cracks appear darker under optical microscope. SEM observations show that these cracks and grain edges are corroded (fig. 47A). Locally phyllites enclosing APS-minerals (alumino-phosphato-sulfates) crystallised in these corroded zones. Larger apatite crystals with associated feldspar occur either isolated in quartz, along larger microcracks or in brecciated zones. Masses of associated clays, carbonates and pyrite grains precipate after feldsfar but in the same shear fractures or in thin horizontal planes where large and brown microcracks materialise shear movements. Clays are beige to brown looking like biotite minerals, and surround fibrous and lenticular ankerite and siderite. TiO_2 grains enclosd between the phyllites sheets are euhedral. APS minerals, ≈5 µm-wide, form local strings of zoned cubes between illite sheets, (fig. 47E). SEM observations of zoned crystals display a centre enriched in REE and depleted in calcium and strontium, compare to periphery. Small (5-10 µm) xenomorphic monazite and zircon crystals, sometimes slightly zoned, occur locally (fig. 47F). In the wall-rock the clay-ankerite-pyrite pods locally display a brecciated texture (fig. 47B). Ankerite can be fibrous and locally seems to replace K-feldspar. Sample VMO2-96 is richer in siderite than sample VMO2-97. Siderite appears with higher relief than ankerite and displays a more intense orange coloration in natural light. The late carbonate - barite veins are rarer and are very tiny.

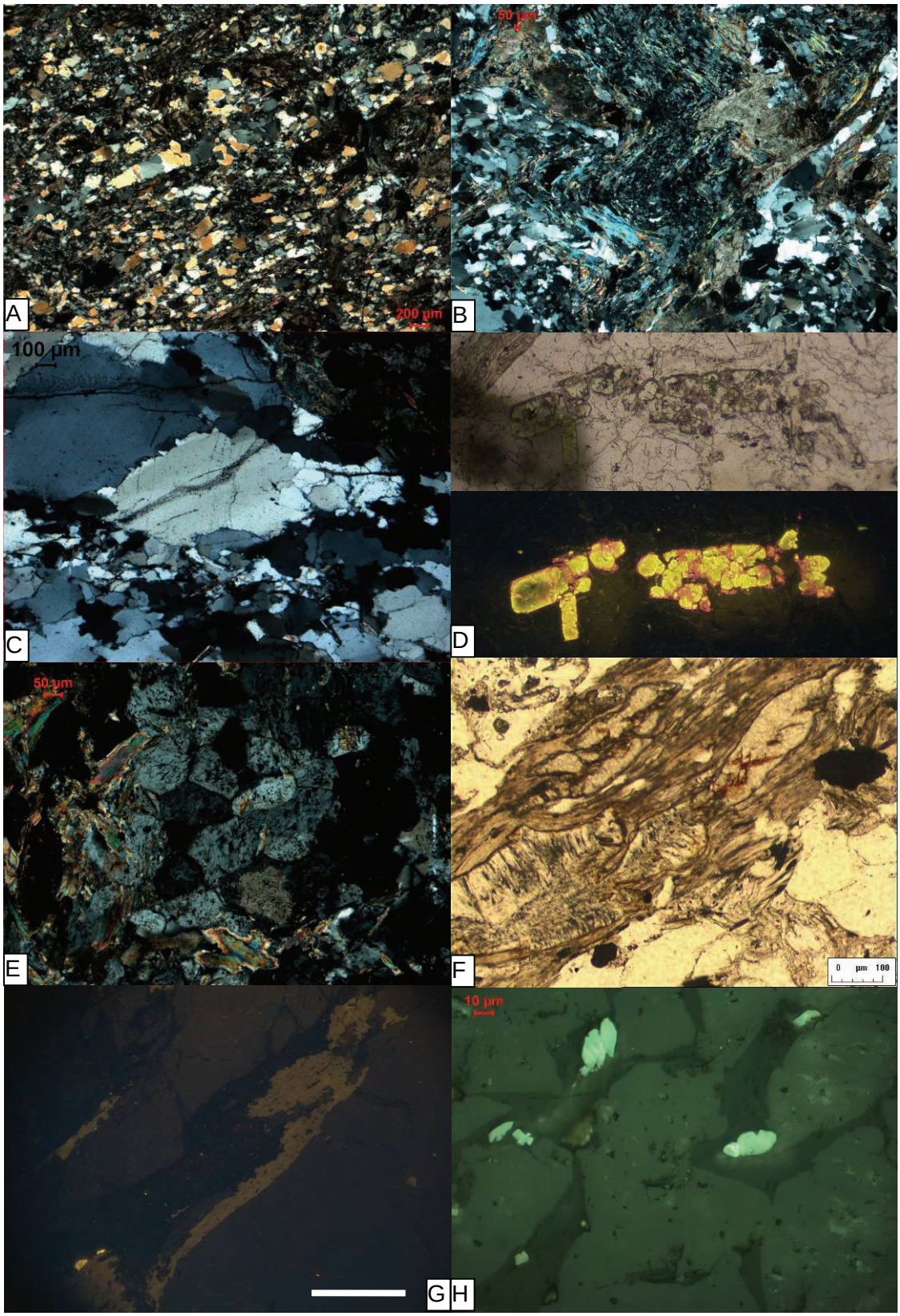

A
200 µm
B
50 µm
C
100 µm
D
E
50 µm
F
0 µm 100
G
H
10 µm

Figure 45 - Photomicrographs of the Paleozoic substratum in the V.Mo.2 borehole.
A) General foliation marked by quartz, felsdpar & muscovite (VMO2-98; polarised ligth); B) Microfolds (VMO2-96 polarised ligth); C) Hydrothermal textured quartz with irregular grain boundaries, subgrains and undulatory extinction (VMO2-96; polarised ligth); D) Fluorapatite in association with hydrothermal quartz (stage 1) natural light (top); 2) under cathodoluminescence (bottom). The length of the two fluorapatite crystals is 1.8 mm. Fluorapatites display a cathodoluminescence zoning from yellowish grey in the centre of the crystals, then bright yellow and pink at the peryphery of the grains (VMO2-96). E) Euhedral K-feldspar (adularia facies) replaced by xenotopic ankerite (VMO2-97; polarised ligth). F) Phyll/ank/pyr masses with two ankerite facies: fibrous and high visible cleavages with orange coloration due to late hematite (VMO2-98; polarised ligth); G) CL photomicrograph of a shear fracture with precipiation of pale yellow feldspar and non luminescent phyllites, carbonates and pyrites. The tiny green grains in non luminescent phyllites are anatase. The brigh yellow grains are apatite. The surrounding dark brown zones correspond to lens quartz. Scale bar is 1 mm (VMO2-96); H) Euhedral anatase associated with phyll/ank/pyr masses, under reflected light (VMO2-97).

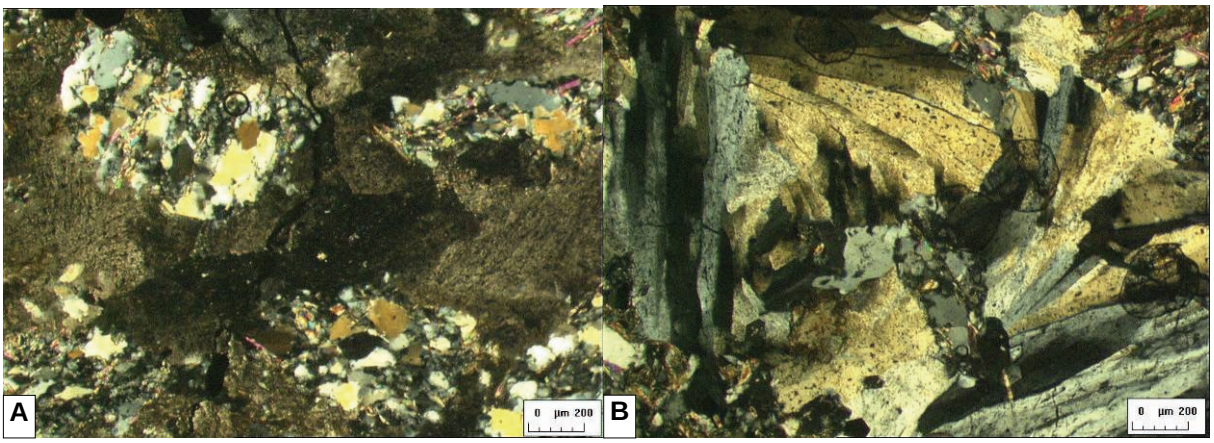


Figure 46 - Photomicrographs of stage 2 with cristallisation of ankerite (A) and Sr-barite (B) in VMO2-98 thin section

The SL1 core sample displays a subhorizontal schistosity S1 roughly parallel to the initial stratification S0. The schistosity planes are marked by an alternation of quartz, feldspar and muscovite levels as a groundmass and lenticular quartz. This core sample is richer in quartz and poorer in muscovite as compared to other samples. Small grains of apatite and tourmaline occur along schistosity planes. The rock displays a later deformation stage which displaced quartz lenses and folded folliation S1 with shear mouvements, inducing crenulation cleavage of the rock. Biotites are localised at the edges of the quartz microboudins or along sigmoïdal S1 planes. Garnet relics seem to be either synchronous with this deformation or later. The biotites, red-brown and strongly pleochroic, are locally transformed into clay. Carbonates are either associated with altered biotite or precipitate in vein parallel to S1 or form xenomorphic turbide crystals scattered throughout the rock. Vein carbonate is turbid at the fracture edges and becomes clearer in the centre of the vein.

In the SL2 thin section, the schistosity S1 is also subhorizontal. The groundmass is composed of feldspar and quartz, with rare muscovites. The groundmass appears to be the more deformed along S1 than all other thin sections. This is because the grains are smaller and quartz lenses are very elongated. Numerous masses of brown to greenish clays are associated with large TiO_2 grains. These masses display small shear movements. The rock is crosscut by later horizontal or vertical veins, filled with carbonates, anhydrite and barite.

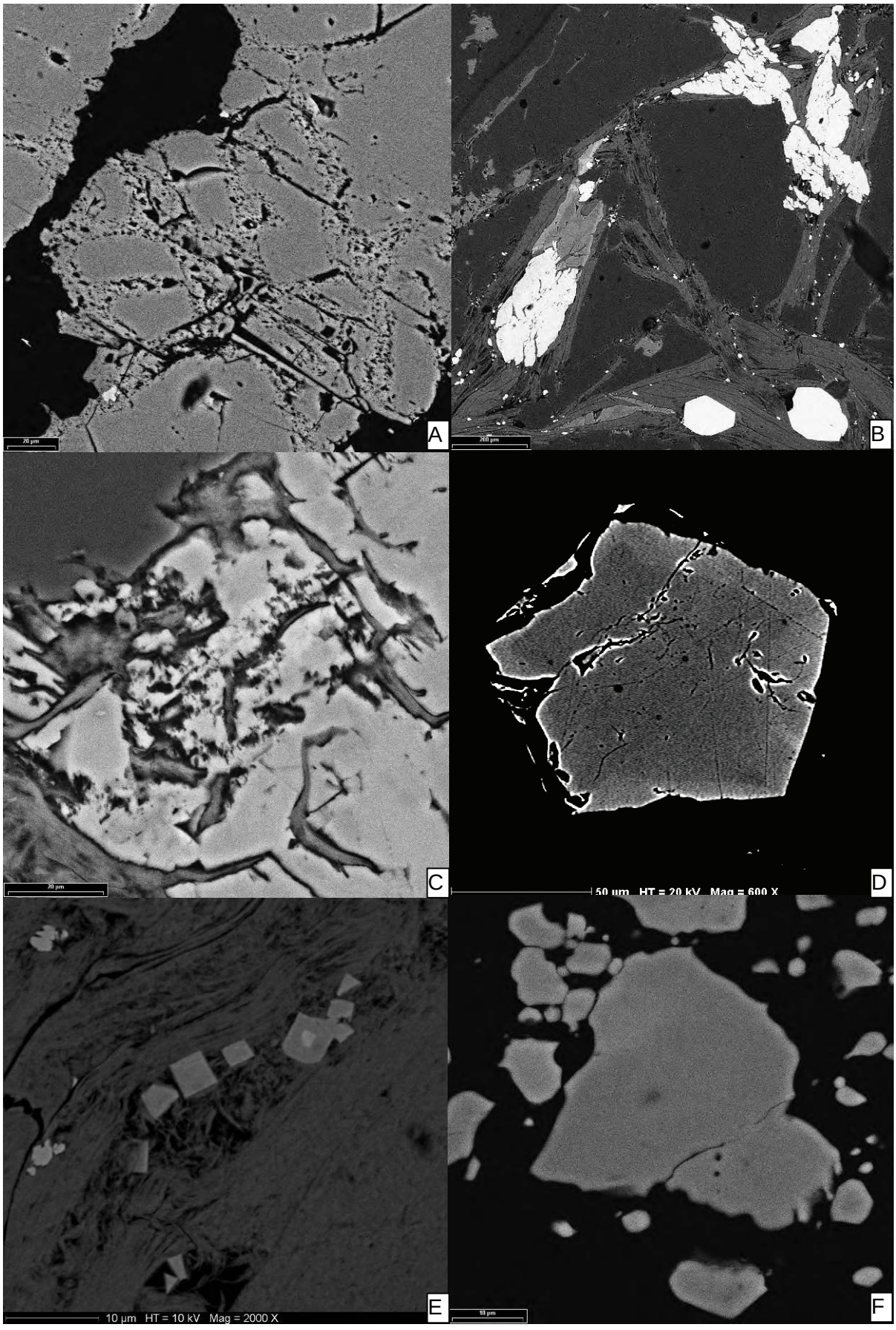

A
B
C
D
50 µm HT = 20 kV Mag = 600 X
E
10 µm HT = 10 kV Mag = 2000 X
F

Figure 47 - Back-scattered electron images of VMO2-96 and VMO-97 samples.
A) Fluorapatite grain with corroded edges (VMO2-96); B) Masses of phyllites, lenticular carbonates (ankerite and brighter siderite) and xenomorphic pyrites fracturing the surrouding lens quartz. The tiny grains between phyllite sheets are anatase, monazite or zircon grains (VMO2-96). C) Corrosion zone in ankerite (VMO2-97) D) Weakly zoned pyrite grain with traces of corrosion (VMO2-97); E) APS-minerals included in phyllite sheets (VMO2-96); F) Zircon grain included between phyllites sheets (VMO2-96).

Cathodoluminescence (CL) has been performed on samples VMO2-97 and VMO2-96 (the two other sections are covered with a glass slide). Quartz and muscovite from the groundmass appear non-luminescent. The feldspar appears pale yellowish brown, with associated minute apatite grains luminescing in yellow with pink edges (fig. 45G). Associated Anatase luminesces only weakly in pale green, probably due to corrosion (as revealed by SEM). The groundmass feldspar could not be distinguished from neoformed feldspar based on CL. The quartz lenses appear either non-luminescent or dark brown. Locally some inframillimetric pink-red CL phases are interpreted as calcite. The lens quartz in the VMO2-96 section is very intensely fractured and the precipitation of feldspar in micro-fractures is well visible by CL. The large apatite grains display zoning between yellowish at their centre to brigh yellow in periphery and the edges display pink edges (fig. 45D). Clays, carbonates, pyrite and barite are non-luminescent. The TiO_2 grains in clays are green, as observed in feldspar.

2) MINERAL CHEMISTRY (EPMA & PIXE/PIGE)

Aluminosilicates

In SL1 core sample, EPMA analyses were performed on muscovites from the groundmass, on biotites and weathered biotites. Analyses were also performed in the VMO2-97 sample, on the little rod-shaped muscovites associated with K-feldspar and on phyllites occurring in association with carbonates and pyrites. The structural formulas of phyllites are given in tab.8 and they are plotted in the ternary diagram of Meunier and Velde (1989) (fig. 48).

In SL1 section, unweathered biotites consistently fall in the field of biotite composition in the diagram of Meunier and Velde (1989) whereas weathered biotites are mainly distributed between the biotite and chlorite end-members. Some compositions are intermediate between illite and smectite end-members. The muscovites from SL1 groundmass display similar compositions to those associated with K-feldspar in VMO2-97 section. The analyses of phyllites associated with carbonates and pyrites fall in the field of illites. X ray diffraction data performed on the three rock samples from the V.Mo.2 substratum, confirm that they correspond to illite, because of the characteristic pick at 10 Å. The majority of illite analyses display non negligeable Ca- and Na-contents, and low TiO_2 contents lower than 0,1 wt. %.

The PIXE analyses of illites from VMO2-97 sample reveal a trace element content consisting of Rb (>1000ppm), V (>900ppm), Cr (>200ppm), Sr (≈30-40 ppm) Ga and Cl (>180 ppm), Br (Br≈12 ppm) with trace amounts of metals (Ni, Cu, Zn, As) probably due to sulfide µ-inclusions. PIGE spectra allowed fluorine and lead to be analysed at ≈ 2500 and 40 ppm, respectively.

Table 8 - Mean structural formula of micas and clays (VMO2-97 and SL1)

Thin Section	Phase	Si	Al3+	Al2+	Mg	Fe	Ti	Mn	Ca	Na	K	F	n O	Fe
VMO2-97	illite	3,311	0,689	1,598	0,217	0,250	0,005	0,001	0,007	0,008	0,781	0,131	11	III
VMO2-97	musc-F-K	3,084	0,916	1,703	0,142	0,160	0,021	0,000	0,001	0,094	0,820	0,024	11	III

SL1	Biot	0,007	1,585	1,832	0,229	0,245	0,688	0,000	0,004	0,009	0,814	11	II
SL1	Biot/Chl	0,022	1,679	2,000	0,158	0,162	0,857	0,000	0,000	0,094	0,823	11	II
SL1	Chl	0,000	1,990	2,000	0,000	0,233	0,446	0,000	0,000	0,000	0,002	14	II
SL1	Ill	0,005	1,598	1,869	0,217	0,250	0,000	0,001	0,007	0,008	0,781	11	III

n O correspond to number of oxygen for calculation. Fe corresponds to valence of iron.

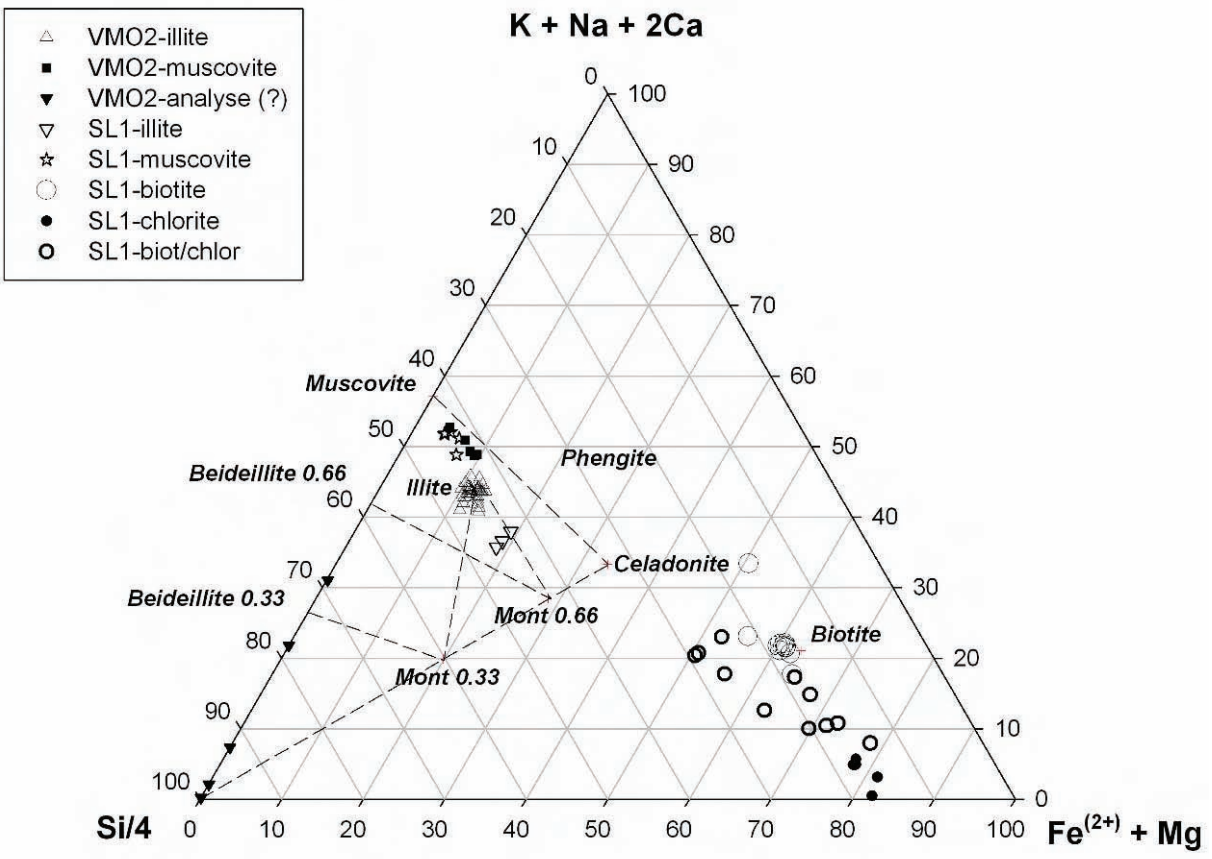


Figure 48 - Ternary diagram of phyllites of the V.Mo.2 and SL1 substratum (Meunier & Welde, 1989)

Lens quartz

The treatment of quartz PIXE spectra was only qualitative for lack of precise characterisation of the µ-inclusions analysed on the beam path. The concentrations given herebelow are therefore minimum ones, as they do not take in account the depth from which the elements originate in quartz. In sample VMO2-96, one PIXE analysis reveals the presence of trace amounts of Ca (>400 ppm), Fe (>300 ppm), and K, Cl, Sr at the detection limit, either due to to carbonate µ-inclusions previously detected by cathodoluminescence or to intracristalline fluid inclusions (the latter 3 elements). Various trace metals were also detected with the LeGe detector (Zn, As and Zr).

In sample VMO2-97, one quartz spectrum revealed ≈ 2% K, which together with other trace elements (V, Rb, Cr, Cl) could be related to vein illite and K-feldspar. However, to account for

the high amount of Cr detected (>4000 ppm), the presence of oxides is suspected, to which the trace amounts of Zr (>200 ppm) and Sn (>480 ppm) are also related. S, Fe, Cu (> 3500, >990, >450 pm, respectively) and also of As, Se and Ag in trace amounts (the latter at the detection limit, 100 ppm) are attributed to sulfide µ-inclusions. Finally, another PIXE analysis of quartz in sample VMO2-97, confirm the significant trace element content of this fractured quartz from the VMO2 basement (several thousands ppm Cl, S, Cr, K, Ca, Fe above 1000 ppm, Ag and Sn (> 150 and 700 ppm, respectively). Finally, two trace elements are revealed specifically in this quartz analysis with the LEGe detector: F which can be related to intracrystalline illite and the presence of the halogen I.

Phosphates

A preliminary scanning allowed LREE (La, Ce and Nd) to be detected in the large isolated apatite crystals in lens quartz from the VMO2-96 sample. HREE were below the detection level. EPMA analyses were perfomed on large isolated apatite crystals and on apatite µ-inclusions in K-feldspar. Both these apatite occurrences are fluorapatite. The different analyses, and the structural formulae related, are given in table 9. It has been assumed that Si^{4+} substitutes for P^{5+}, whereas Cl^- substitutes for F, and the other cations substitute for Ca^{2+}.

The three contrasted CL zones in the larger crystals were analysed separately by EPMA (fig. 49). From the crystal centre to the corroded periphery, there is a net global increase in Na^+, S^{6-}, F^- and rare earth elements (REE), and a lesser increase in Si^{4+}. The periphery is also marked by the presence of yttrium. By contrast, there is a progressive decrease in Sr^{2+} and Fe^{2+} from core to periphery. The bright yellow zone is characterised by lower Ca and F^- contents and by higner P and Mn-contents, the latter element being consistently related to the brigh yellow CL (Mariano et Ring, 1975). The enrichment in the ligher REE and the decrease in Mn in the corroded zone can explain the pink CL of crystal peripheries. Indeed, luminescence in the purple-blue region could be due to Ce^{3+}, Eu^{2+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} (Mitchell *et al.*, 1997, Barbarand et Pagel, 2001).

PIXE analyses of the bulk large apatite crystals confirm the presence of fluorine (between 0.7 to 2.3 wt.%), Sr (between 1000 to 2700 ppm), Fe (~1000-1500 ppm), Y (290-650 ppm), and S detected once at ≈1500 ppm. PIXE analyses confirm that the Sr-depleted crystal parts are enriched in Y, but they also show correlative enrichments in Cl and K (400-780 ppm, 500-1100 ppm respectively) as well as Th (≈90 ppm), U (135 ppm) and trace metals (As, Zn). In addition, the peaks between 4,60 and 5,65 keV in the PIXE spectrum correspond to L_α ray of LREE (La to Sm) (Roeder *et al.*, 1987) which confirm the electron microprobe preliminary scan.

Table 9 - Mean structural formula of fluorapatite

Thin Section	Phase	Ca	P	F	Fe	Mn	Na	S	Sr	Y	LREE
VMO2-96	F-Ap G	5,178	3,212	1,500	392	127	271	127	2428	42	253
VMO2-96	F-Ap Y	5,155	3,219	1,481	482	416	258	121	1642	34	228
VMO2-96	F-Ap P	5,203	3,199	1,825	47	65	3164	2029	356	920	1547
VMO2-96	F-Ap (KF)	5,140	3,197	1,358	424	807	369	116	943	211	584

Calculation based on 12,5 oxygens. Ca, P and F are given in atoms, the traces are given in ppm. LREE correspond to La plus Ce plus Nd

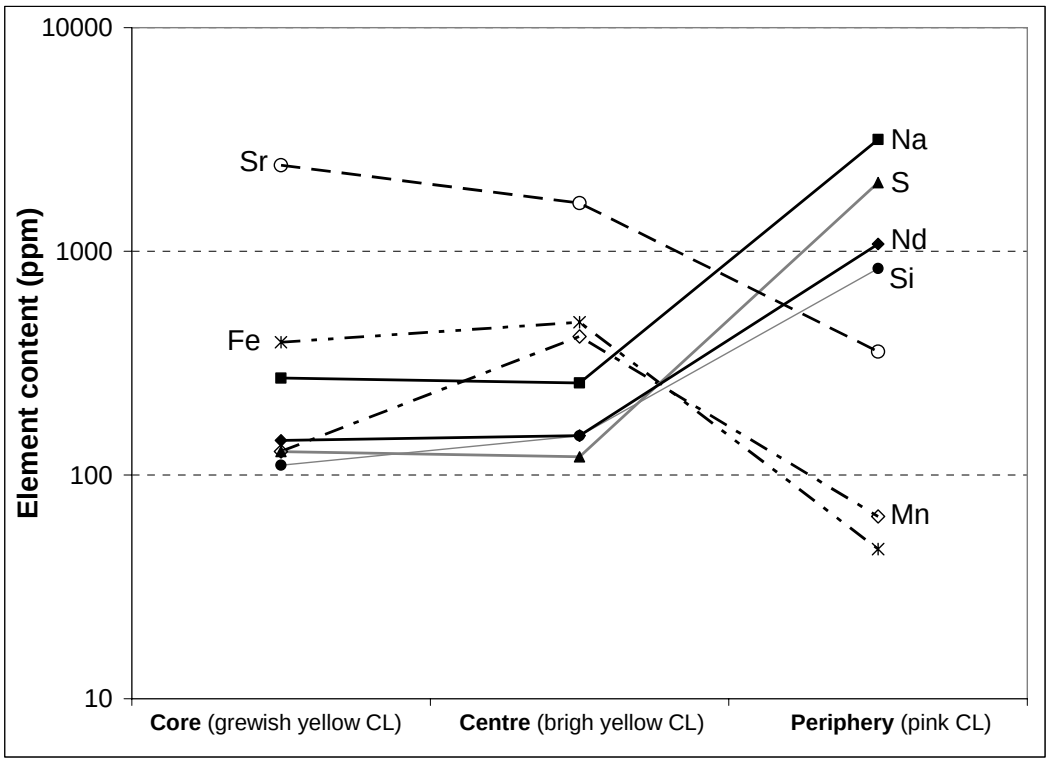


Figure 49 - Complex zoning of fluorapatite (stage 1) in Paleozoic substratum, using electron microprobe

EPMA analyses of APS-minerals localised in illite sheets from VMO2-96 section reveal compositions approaching that of goyasite with structural formula: $(Sr_{0.85}\ Ca_{0.1}\ LREE_{0.05})\ Al_3\ (PO_4)_{1.6}\ (SO_4)_{0.3}\ (OH)_5\ H_2O$ (based on 11 oxygens). The LREE correspond to La, Ce and Nd determined with scanning. EPMA analyses also reveal a weak content of Th. The high-content in Fe, K, Mg and Si can be be explained by illite contamination, due to the small size of the monazite crystals. One PIXE analysis, contaminated by apatite, illite and titanium oxide, confirmed a higher Th-content in APS (≈700 ppm) compare to monazite.

EPMA analyses show that the monazite grains inbetween illite sheets in VMO2-97 core sample correspond to Ce-rich Monazite which general formula of $[Ce_{0,4}, La_{0,2}, Nd_{0,2}\ (Pr, Sm, Y, Ca, Th, Gd)_{0,2}]\ PO_4$ (based on 4 oxygens). Monazites display a small amount of huttonite end-member corresponding to the substitution $Th^{4+} + Si^{4+}$. ~ $REE^{3+} + P^{5+}$ (Della Ventura et *al.*, 1996).

Carbonates

EPMA analyses were performed on the different occurrences of carbonates observed in VMO2-97 section: xenomorphic ankerite associated with adularia facies K-feldspar; fibrous ankerite, cleaved ankerite and siderite associated with illite; and ankerite veins. Structural formula for each carbonate occurrence is given in the table 10. Additionnal analyses were made on ankerite and siderite localised into biotitic phases in SL1 thin section. Data on the different carbonates are plotted in a ternary Ca-Mg-(Fe+Mn) diagram (fig. 50). The compositions of ankerites are globally similar whatever their occurrence, except that cleaved ankerite displays a roughly lower Fe and Mn-content. This decrease in Fe-content could be due to iron oxidation and exsolution, yielding the orange hematitic coating along the cleavages. The compositions of ankerite from SL1 well are similar to those from the V.Mo.2.

borehole. For siderite the single analysis is enriched in Fe and Mn compare to the V.Mo.2 ones.

PIXE analyses of ankerite associated with illite and pyrite, allow to characterize its Sr ~120 pp, with traces of, Cl (243 ppm), V (210 ppm), Ti (99 ppm) and Rb (55 ppm) being due to illite contamination.

Table 10 - Mean structural formula of carbonates in VMO2-97 sample, based on 2 oxygens

Sample	Phase	Ca	Fe	Mg	Mn	Total
VMO2-97	Ank-Cleav	0,980	0,346	0,664	0,007	1,998
VMO2-97	Ank-Fib	0,991	0,449	0,546	0,013	1,998
VMO2-97	Ank-Vein	0,984	0,446	0,556	0,013	1,999
VMO2-97	Ank-(FK)	1,000	0,393	0,562	0,043	1,998
VMO2-97	Siderite	0,074	1,469	0,413	0,041	1,997

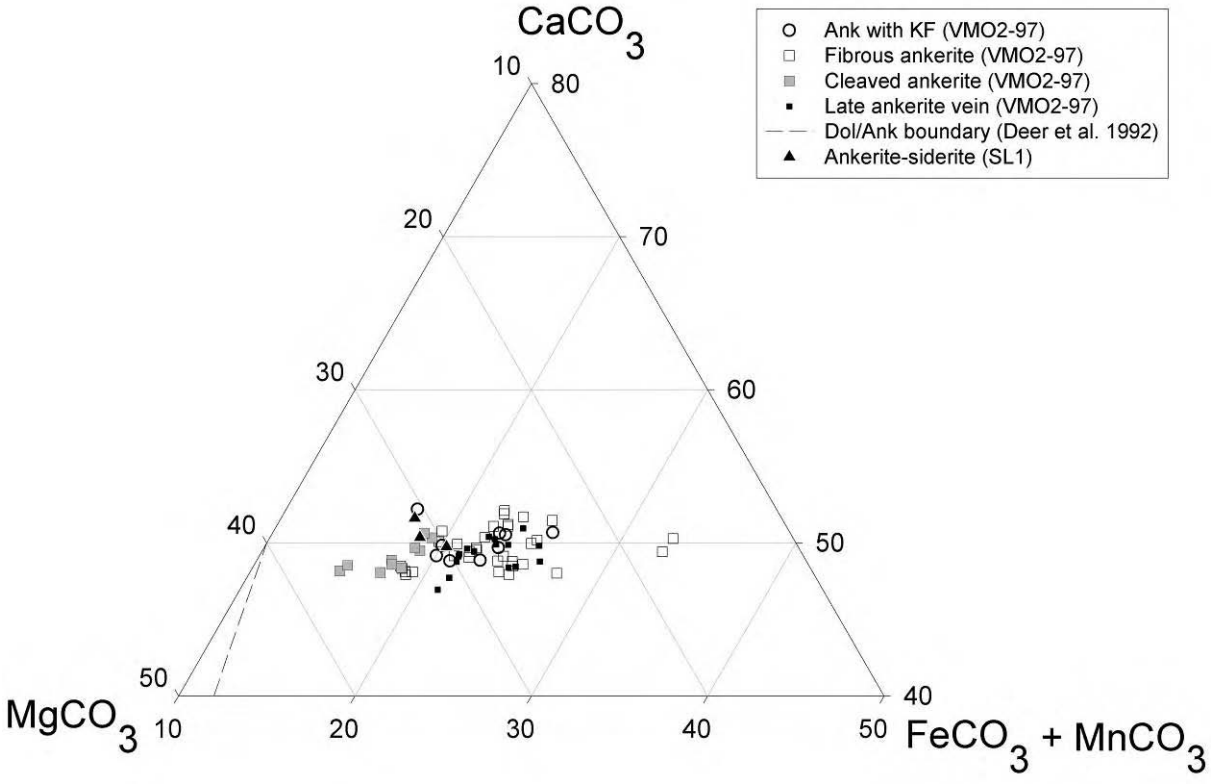


Figure 50 - Ternary plot of electronic microprobe data on carbonates from the V.Mo.2 substratum

Pyrite

Two PIXE Spectra were performed on pyrite grains in illite-carbonate pods. They display important contents in As (1794 and 3234 ppm), Ti (1410 and 4795 ppm), Ni (378 and 2234 ppm), Cu (423 and 1598 ppm) and V (153 and 3012 ppm). We have also detected Al, Si, K and Ca which can correspond to illite or K-feldspar contamination.

Barite

Mean structural formulae of barite veins is ($Ba_{0.89}$ $Sr_{0.11}$) (SO_4) yield a molar Ba/Sr ratio around 8. Al_2O_3 is present in the wt% level, corresponding to Al=0,39 atomic . PIXE analyses have allowed additional trace elements to be detected: Si (0.13-0.16%), K (700-800 ppm), Cl (390-451 ppm) and Cu (160 ppm).

3) U-Th-Pb dating of monazite

Monazite grains in VMO2-97 sample, are located between the sheets of brown illite, associated with zircon, APS-minerals grains or anatase. Monazite grains observed with SEM are xenomorphic and do not display any zoning. Their size does not exceed 20 µm. The Th, U, Pb contents of the 36 selected analyses, interpreted in terms of ages following the Cocherie and Albarede (2001)'s method, yielded an age of 351 ±15 My (fig. 51).

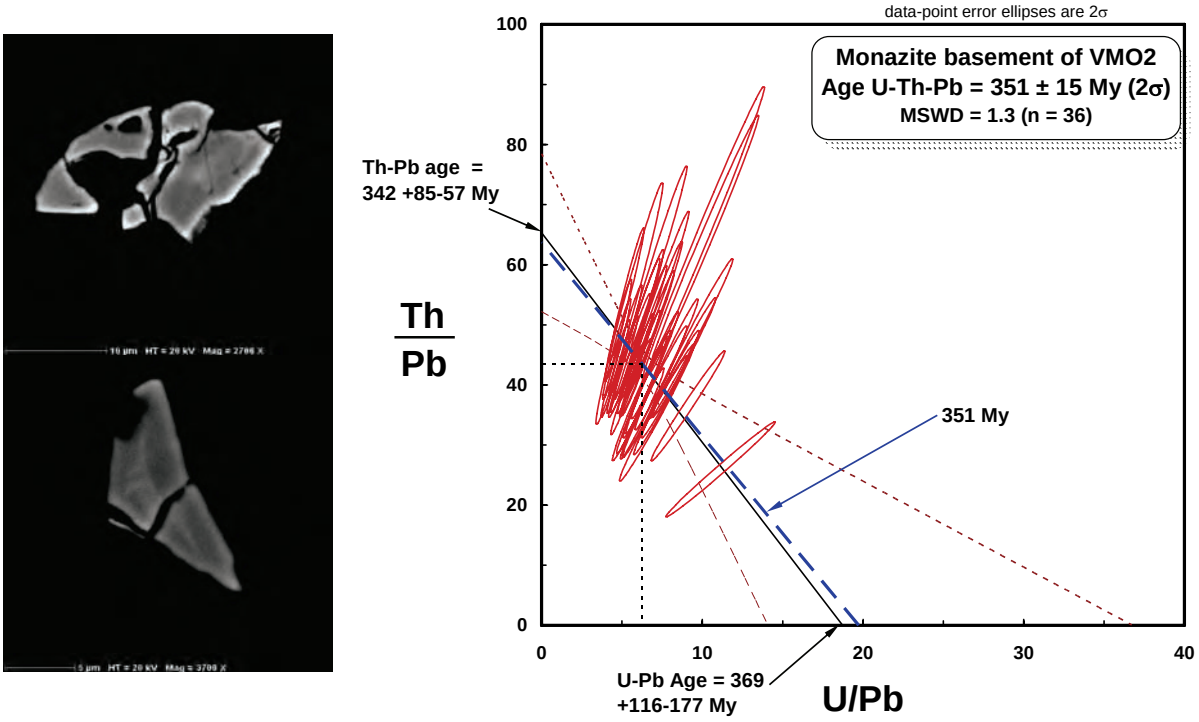


Figure 51 - Th/Pb versus U/Pb isochron diagram for monazite located in the sheets of illites.

4) Fluid inclusion

As mentioned above, no hydrocarbon fluid inclusion was revealed by fluorescence in basement sections under blue ligth excitation, whatever the crystal generation (lens quartz, large fluorapatite crystals, ankerite associated with phyllites and late fissural barite).

Quartz lenses

As mentioned above, under the optical microscope, quartz lenses are crosscut by numerous microcracks more or less underlined by fluid inclusions. Three generations of fluid inclusions were determined, all of secondary origin. The first generation is carbonic, identified by CO_2 freezing at ≈-100°C. The lens quartz is crosscut by two other generations of secondary

aqueous fluid inclusions, characterized by specific inclusion shapes. No precise chronology could be been established between these two generations.

Secondary carbonic fluid inclusions ($L_{C(-W)}$)

They appear in localised intragranular microcracks with sub-vertical trends whithout shear movement (fig. 55B). The systemactic subvertical crack orientation demonstrates a strong tectonic control for their formation. The fluid inclusions underlying the crack display variable size between < 5 µm up to 15 µm and their shape is mainly regular and rounded and are only rarely slighly irregular. Fluid inclusions are either two- or three-phased, always filled by a carbonic liquid and a carbonic gas, and only some inclusions showing an additional outer water meniscus [L_{CO2} + V_{CO2} (+ L_{H2O})]. The phase proportions are quite variable but, referring to visual charts, the volume of the CO_2 vapor is dominant in most inclusions, the volume of the CO_2 liquid phase is intermediate, and the aqueous liquid being the least important by volume. In two- phase inclusions, the gaseous carbonic phase is predominant (>90 % volume) and aqueous liquid phase is not observed, maybe because the size of the water meniscus is less than the resolution of the microscope ≈ 1 µm. The final melting of the carbonic ice (Tm_{CO2}) are in the range -59,3° and - 56,7 °C (tab. 11). Melting temperatures below -56,6°C, the CO_2 triple point, indicate the presence of other gases as CH_4, N_2, SO_2 or H_2S (Roedder, 1984). Raman study confirmed the presence of methane and traces of nitrogen and for some inclusions molar proportions of CH_4 were ≈3 %, calculated from the Raman spectra using the Placek formula (Placzek, 1934). Hence for calculations we have considered only the presence of CO_2 and CH_4 in these fluid inclusions. The carbonic homogenisation was realised both in gaseous phase (23,5 °C < Th_G < 25,6 °C) and in liquid phase (23,5 °C < Th_L < 24,8 °C) (tab. 11). This generation seems to correspond to the one previously identified in the NASCENT study (Shepherd, 2003).

Secondary aqueous fluid inclusion (L_{W1})

They occur in large, long, irregular, and dark microcracks crosscutting all visible microstructures in the quartz lenses. They display any particular trend or occur as opening microcracks between illites planes (fig. 52A). Their size is lesser than 10 µm and their shape is irregular. They are liquid-vapor-filled, with moving gaseous bubbles at ambient conditions. Their gas filling is < 5% by volume. The final melting temperatures of ice (Tm ice) are in the range -22,4° to -5,4°C indicate salinities comprised between 8,3 and 23,9 wt% eq.NaCl (18,1 ± 2,6 wt% eq. NaCl on average) (fig. 54). Type L_{W1} FI bulk homogenise in the liquid phase between 68,6° and 128,5°C °C (90,9 ± 10 °C on average; fig. 53).

Secondary aqueous fluid inclusion (L_{Wa})

They occur as scarce, limpid, intragranular microcracks (fig. 52B). This generation could not been linked to any particular mineral formation from the rock paragenesis. The inclusion size is variable between 5 and 30 µm. The smaller inclusions are regular in contrast to the larger ones, which have complex shapes. Type L_{Wa} inclusions appear limpid two-phased inclusions (L_{H2O} + V_{H2O}), with a gas part occupying less than 5% of the total inclusion volume. Some of the smallest inclusions are monophased, liquid-filled. At room temperature, some fluid inclusions display moving gaseous bubbles. Their shape and variable filling seem to demonstrate that they have undergone stretching. The final ice-melting temperatures (Tm ice) are in the range from -7;8° to 0°C, giving salinities comprised between 0 and 11,3 wt% eq. NaCl (average is 5,8 ± 3,1 wt% eq. NaCl; tab. 11). The homogenisation in the liquid phase occurs between 78,4° and 101,5 °C with the mean value being 93,7 ± 4,5 °C (fig. 53).

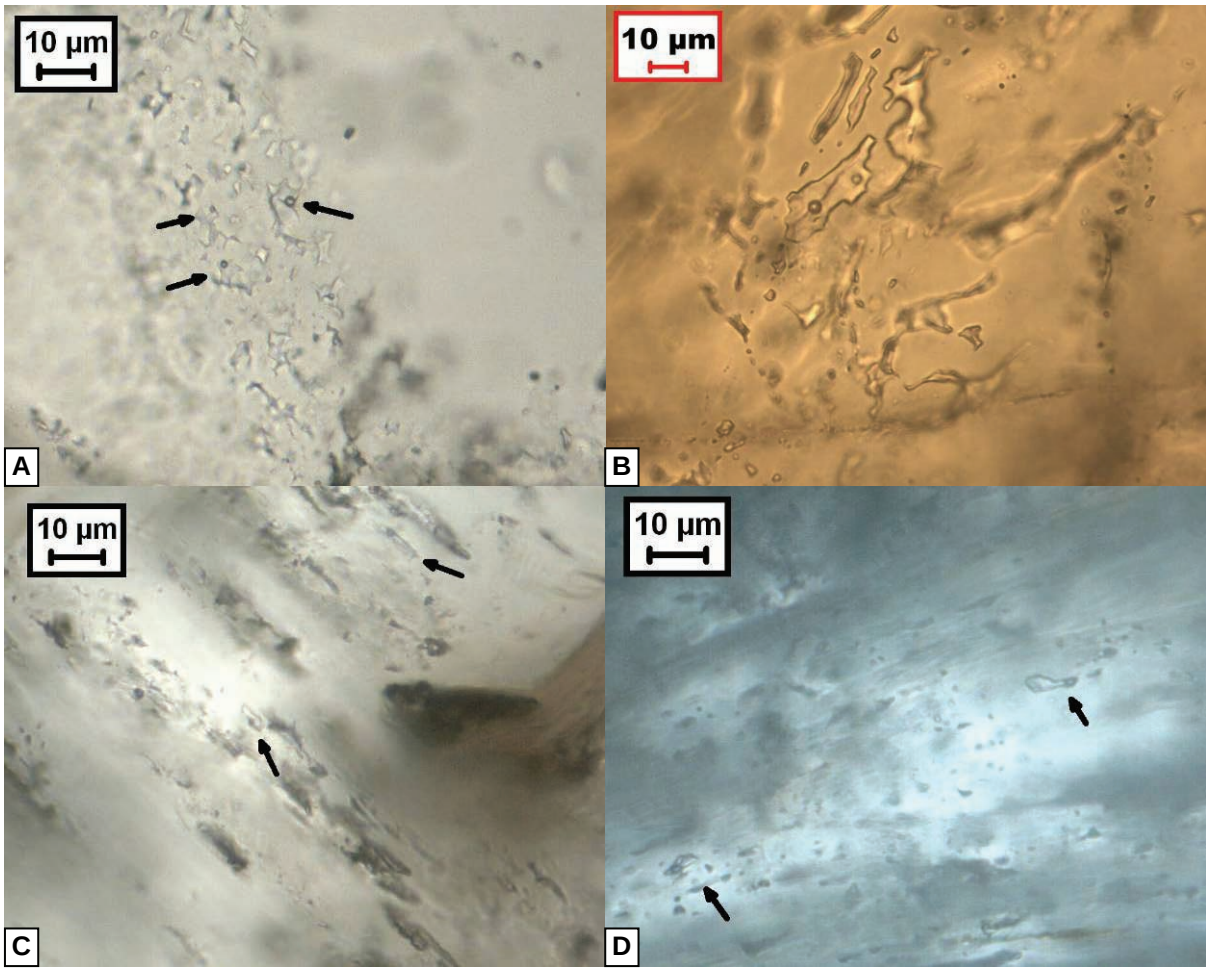


Figure 52 - Photomicrographs of aqueous fluid inclusions in quartz, ankerite and barite
A) In quartz, aqueous two-phased fluid inclusions (L_{H2O} + V_{H2O}) (L_{W1}). B) In quartz two-phased fluid inclusion (L_{H2O} + V_{H2O}) (L_{Wa}). C) In ankerite, aqueous two-phased fluid inclusion (L_{H2O} + V_{H2O}) (L_{W2}). D) In barite, aqueous two-phased fluid inclusion (L_{H2O} + V_{H2O}) (L_{W3}).

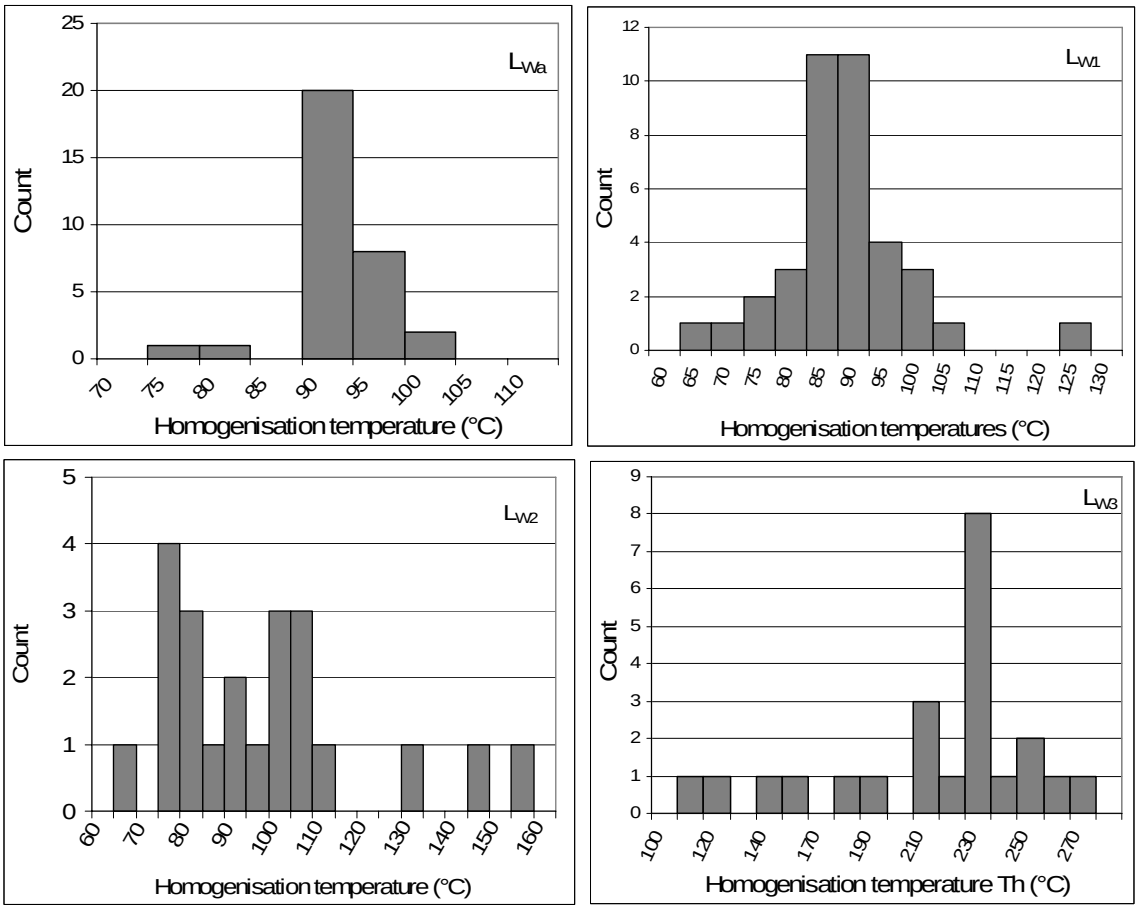


Figure 53 - Histograms of homogenisation temperatures of aqueous fluid inclusions in quartz (secondary), ankerite and barite (primary)

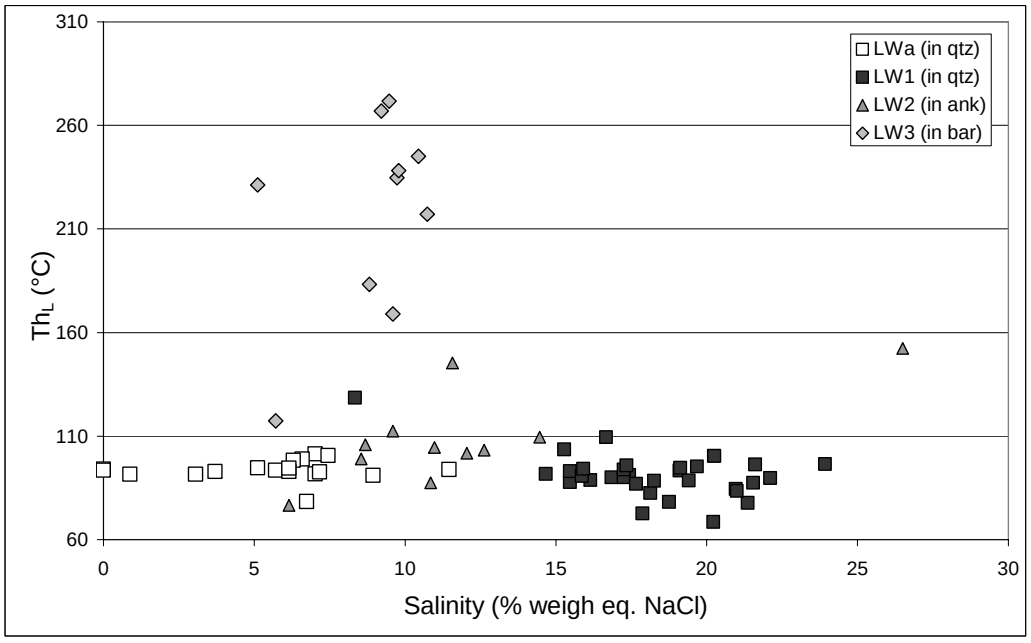


Figure 54 - Diagram of homogenisation temperatures versus salinities calculated from Bodnar (1993)

Fluorapatite (L_{WC})

Large euhedral crystals of fluorapatite localised in the lens quartz display aquo-carbonic fluid inclusions which are either isolated or form trails orientated at rigth angle with the host crystal length (fig. 55A). Only five carbonic fluid inclusions were large enough to be studied. The other smaller FI seem to show variable volumetric fillings. The five studied inclusions are three-phased (L_{H2O} +L_{CO2} + V_{CO2}), also with variable fillings. Their shape appears regular and locally they occur elongated between 5 and 10 µm. The final melting temperatures of carbonic ice occur between -57,6 and -56,8 °C (tab. 11). Considering the analytical errors due to the small FI size (±0.5°C) these temperatures seem to demonstrate a pure or very slighly contaminated CO_2. The homogenization temperatures of the carbonic phase are comprised between 22,5° and 23,9 °C, both in the liquid and the vapour phase (tab. 11).

Ankerite associated with illites (L_{W2})

In carbonates, aqueous inclusions are scarce and isolated (fig .52C). They contain two aqueous phases (L_{H2O} + V_{H2O}). They are rounded and isolated or elongated parallel to trend of crystal fibres. These fluid inclusions synchroneous with fibrous crystal growth are therefore primary. The gaseous phase fills 10 % maximum of the cavity volume. Under ambient conditions some inclusions display moving gaseous bubbles. One inclusion yielded a eutectic temperature of -23.3°C, closed to that of the NaCl-H_2O system. The final ice-melting temperatures are scattered and comprised between -26.5° and -3.8 °C, which corresponds to salinities comprised between 6,2 and 26,5 wt% eq. NaCl (mean salinity of 11.5 ± 4.8 wt% eq. NaCl (tab. 11). The homogenisation temperatures are also scattered between 68.8° and 152.4 °C with a bimodal distribution (fig. 53). A first group of FI displays T_{hL} comprised between 75° and 85 °C, and the second one has homogenisation temperature comprised between 100° and 110 °C. These temperature ranges are different from the temperature range of L_{W1} in quartz. In some cases, the homogenisation temperatures of inclusions increase toward the periphery of the crystal, which demonstrates a possible temperature increase during the growth of ankerite.

Late barite

The late barite displays two types of fluid inclusion. The first one corresponds to aqueous inclusions and the second one comprises scarce carbonic inclusions.

The aqueous inclusions (L_{W3}) are interpreted as of primary origin because they occur parallel to the crystal length and parallel to mineral impurities (fig. 52D). They are two-fluid-phased (L_{H2O}+V_{H2O}) with the gaseous phase occupying variable volume between 10 and 40 %. The final-ice melting temperatures are rather constant between -7,2° and -3,1 °C. The calculated salinities are in the range of 5,1 to 10,7 wt% eq. NaCl (mean of 9,3 ± 1,5 wt% eq. NaCl). Contrary to the final-ice melting temperatures, the homogenisation temperatures are scattered from 120,6° to 271,7 °C, with a majority of measurement comprised between 230° and 240 °C.

The carbonic inclusions ($L_{W(-C)}$) are rare and isolated (fig. 55D). They display regular or irregular shapes. Some are essentially carbonic with no visible water meniscus, being either monophased (with a gaseous part representing > 90% volume) or two-phased. Some others are three-phased inclusions (L_{H2O} + V_{CO2} + L_{CO2}) which present an additional dominant

aqueous aqueous liquid. The final CO_2 melting temperatures are in the range -57,4 and -56,6°C (tab. 11). These temperatures close to the pure CO_2 triple point indicate a lower degree of contamination by gas impurities (CH_4, N_2, H_2S...). Raman analysis of these carbonic inclusions confirms the absence of other gases than CO_2. These FI homogenised in the liquid phase (one $Th_{L\text{-}CO2}$ at 28°C) or in the gaseous phase (29,3 °C < $Th_{V\text{-}CO2}$ < 29,9°C). Baryte-hosted carbonic inclusions differ from the ones measured in lens quartz described hereabove and in the NASCENT study (Shepherd, 2003) by lesser contamination of the CO_2 by methane, and by higher near critical Th_{CO2} values.

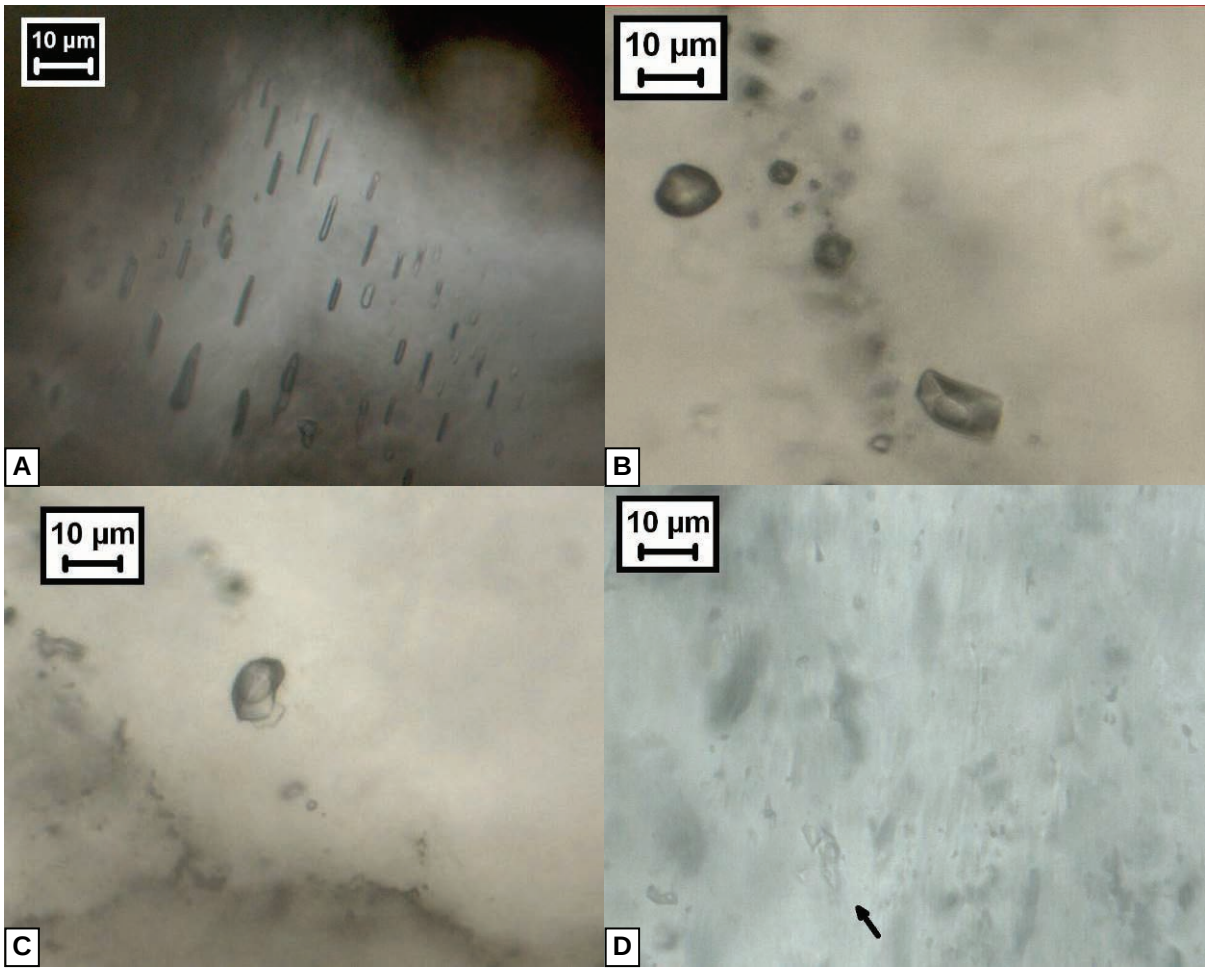


Figure 55 - Photomicrographs of carbonic fluid inclusions in fluorapatite, quartz and barite
A) In fluorapatite, primary aquo-carbonic three-fluid-phase inclusions plane (L_{WC}) B) In quartz, secondary carbonic two-fluid-phase inclusion and one-fluid phase ($L_{C(-W)}$). C) In quartz, secondary aquo-carbonic three-fluid-phas inclusion ($L_{C(-W)}$). D) In barite, primary aquo-carbonic three-fluid-phas inclusion ($L_{W(-C)}$).

Table 11 - Microthermometric results of each type of fluid inclusions observed

Mineral	Fluid inclusion type	Fluid composition	$T_{m, CO2}$	Th_{CO2} (phase)	$T_{m, ice}$ (n)	Salinity (%eq. NaCl)	Th_W (phase)(n)
Quartz							
	secondary	H_2O-NaCl			-7.8/0.0 (20)	0/11.5	78.4/101.5 (L)(32)
L_{wa}							
	secondary	H_2O-NaCl			-22.4/-5.4 (45)	8.3/23.9	68.6/128.5 (38)
L_{W1}							
	secondary	CO_2-CH_4(-H_2O)	-59.3/-56.7(33)	23.4/24.8 (L)(5) 23.5/25.8(V)(9)			
$L_{C(-W)}$ F-apatite							
	primary	CO_2-H_2O-CH_4	-57.7/-56.9(5)	22.2/23.1(L)(3) 23.5/23.9(V)(2)			
L_{WC} Ankerite							
	secondary	H_2O-NaCl			-26.5/-3.8 (14)	6.2/26.5	68.8/152.4 (L)(23)
L_{W2} Barite							
	primary	H_2O-CO_2-CH_4	-57.4/-56.6(6)	28.0(L)(1) 29.3/29.9(V)(3)			
$L_{W(-C)}$							
	primary	H_2O-NaCl			-7.2/-3.1 (13)	5.1/10.7	117.4/271.7(L)(23)
L_{W3}							

IV.1.7. Interpretation

1) Global paragenesis of V.Mo.2 basement (fig .56)

Stage 0

The metamorphic rock, initially containing quartz, K-feldspar and micas, is affected by a first deformation stage involving a schistosity S1 parallel to S0 and the formation of quartz lenses. A second deformation stage linked to the cristallisation of biotite (and garnet?) involves the formation of quartz microboudins and formation of a crenulation cleavage of schistosity S1. In the lens quartz, this deformation is marked by dynamic recristallisation (fig. 45C) (Blenkinsop, 2000). This deformation corresponds to dextral shear movements. These two deformation stages have been grouped, as they seem to occur at metamorphic temperatures, according to the paragenesis and deformation textures of quartz (Blenkinsop, 2000). The age of 351 My, obtained by EPMA dating of the monazite associated with D2 biotite, replaced this second deformation stage during the tectono-metamorphic event of Variscan orogen. This D2 tectono-metamorphic event is marked by a barrovian metamorphism (MP/MT) (Faure *et al.*, 1997).

Stage 1

This stage is firstly marked by the tectonically controlled formation of intragranular microcracks under suprahydrostatic fluid pressures. This stage predates or is synchronous with the extensive shear fracturation of the rock, accompanied by a pervasive alteration of the rocks with cristallisation by K-feldspar (+/- fluorapatite, muscovite, anatase).

Then basement rocks underwent a pervasive alteration with cristallisation of illite (+ APS, anatase), carbonates (mainly ankerite) and pyrite. These masses occur with a lenticular shape either parallel to or discordant on the schistosity. They may also be associated with

brecciated of the rock as hydraulic fracturation. In SL1, this stage seems to correspond to chloritisation and illitisation of the biotitic phases accompanied by cristallisation of ankerite (and maybe other carbonates). In SL2, this stage is less visible and unclear, and might be marked by the carbonatation of the rock. In VMO2-98 and SL1 two sections, this stage migh involve the replacement of metamorphic garnet by phyllites or quartz. In VMO2-96 section, illite and APS minerals are localised between corroded fluorapatite subgrains and ankerite seems locally to replace K-feldspar. This fracturing stage involves the formation of large intergranular microcraks (relatively to the thin section orientation) which crosscut all previous structures in the lens quartz and reproduce locally brecciated textures. Their angular aspect of the breccias, locally without preferential orientation demonstrates a formation under an isotropic constrain possibly corresponding to supralithostatic fluid pressures. These microcracks have trapped saline fluids (15 to 25 % weigh eq. NaCl) with temperatures around 110 +/- 10 °C. The origin of these saline fluids could come from overlying or lateral sedimentary units, referring to the inclusions data of Shepperd (2003). The scattered salinities demonstrate a possible isothermal mixing. Similar fluid mixtures are subsequently trapped in ankerite as primary fluid inclusions (at 103 and 130+/-5°C and 11,5 ± 5 %wt NaCl equivalent). Locally, the homogenisation temperatures in ankerite increase toward the periphery of the crystals, which demonstrates an increase in the fluid temperature during the growth of ankerite. No evidence of mixing between the saline aqueous and carbonic fluids has been observed during this stage, maybe due to the fact that these fluids are trapped in two sets of cracks formed under different structural conditions (mode I and mode II or III cracks) which have to be precised. An isothermal mixing between saline fluids and dilute fluids seems to occur in L_{W1} and L_{W3} inclusions.

Stage 2

Late stage 2 is marked by veins filled by ankerite, barite and/or anhydrite which occur either as poecilitic cement or as fractures.

The figure 56 summarises the paragenesis of the different stages with mean structural formulae of the different minerals and cathodoluminescence observations.

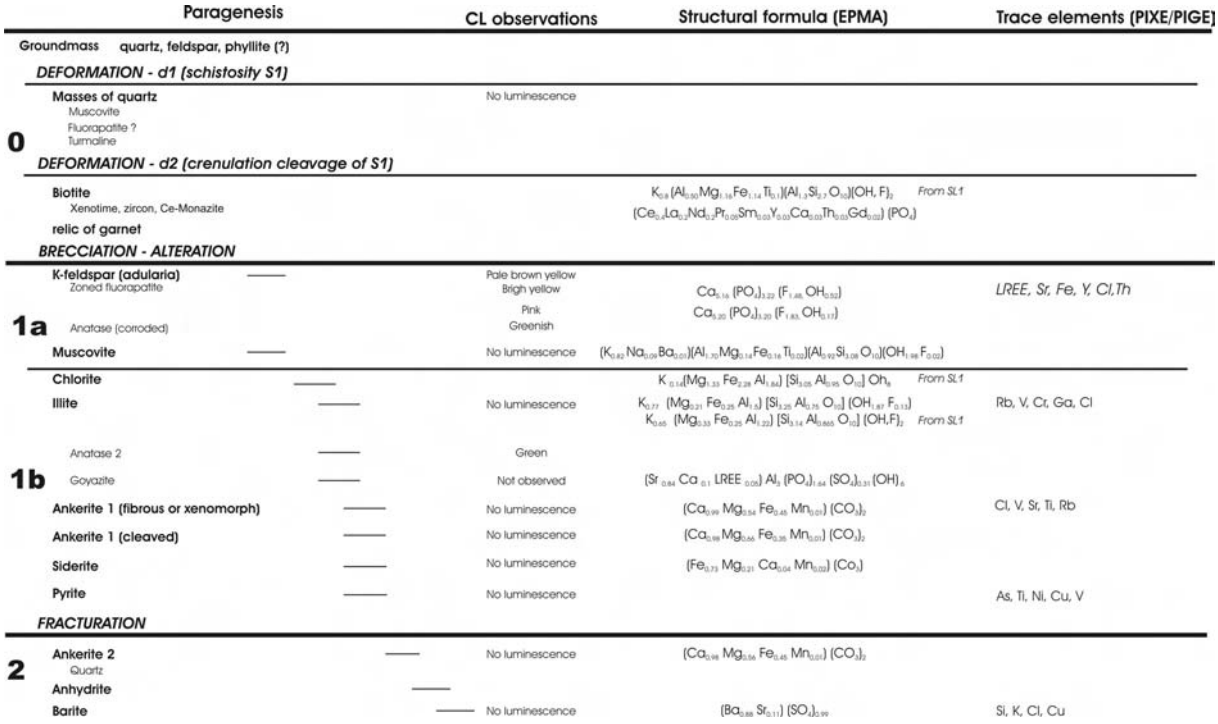


Figure 56 – Reconstructed metamorphic and secondary alteration parageneses in the palaeozoic substratum, with cathodoluminescence properties and mean structural formulae of the different minerals.

2) Evidence of fluid-assisted fracturation during stage 1

The petrographic study of the basement thin sections shows several characteristic µ-structures indicating high pore fluid pressures. These structures are especially abundant in the sample VMO2-96 where the lens quartz, due to its large size, seems to have a more fragile behaviour than the surrouding rock.

1) We have seen in lens quartz several intragranular microcracks with systematic sub-vertical trends. Given that the cracks do not show visible shear movement and that they are sealed by regular-shaped fluid inclusions, they are interpreted as mode I craks elongated parallel to σ_1 and opening parallel to σ_3 in the horizontal direction (Kranz, 1983). The regular subvertical trend of these microcracks demonstrates that their formation occurs under local extensional stress and high fluid pressures.

2) Under cathodoluminescence, some brecciated zones of the lens quartz display pale yellowish brown phases which correspond to K-feldspar. K-felspar also precipitates in extension shear fractures.

3) Optical microscope and SEM observations of lens quartz have allowed to detect localised hydraulic fracture with cataclastic textures and associated with cristallisation of illite, carbonate and pyrite (fig. 47B).

4) En echelon carbonates between the illite sheets with fibres perpendicular to the lenghthening of the crystals and perpendicular to fracture direction demonstrate a growth parallel to σ_3. They are mode II fractures requiring both a high fluid pressure and a local extensional stress.

All these microstructures imply high fluid pressures and a tectonic control.

3) Fluid inclusion thermobarometry

Aqueous fluid inclusions

Aqueous fluid inclusions for stage 1 to stage 3 minerals (L_{W1} and L_{Wa} in quartz, L_{W2} in ankerite and L_{W3} in barite) are plotted in a Th versus salinity diagram (fig. 54). Whatever the enclosing mineral, aqueous FI show scattered salinities with similar homogenisation temperatures (±°C), except for the L_{W3} inclusions in barite which show the reverse trend (scattered Th'S at fixed salinities). This dispersion in homogenization temperatures of aqueous FI in barite could be due to stretching of the inclusions caused by thermal reequilibration. In our case no relationship has been observed between the size of the inclusions and the homogenisation temperatures (Burruss, 1987, Bodnar, 2003). Hence we assume that these homogenization temperatures are geologically-relevant and not artefac. Variable homogenization temperatures with relatively constant salinities can be due to: pressure evolution, temperature evolution or both during crystallisation (Wilkinson, 2001).In the considered context of advection of mantle-derived carbonic fluids in a deep basin, such a microthermometric trend is interpreted to indicate the cooling of a hot pulsating fluid. We have no petrographic indication for variable fluid pressure such as crack-seal fractures. For the trend of the other fluid inclusions, the scattered homogenisation temperatures mark a possible isothermal mixing (Wilkinson, 2001). One endmember of the mixing could be the saline fluids occluded in L_{W1} and the less saline endmember might be represented by L_{Wa} inclusions. In this case, fluids trapped in L_{W2} inclusions of ankerite would correspond to this mixing.

The isochores of aqueous inclusions have been interpreted relatively to the H_2O-NaCl system (Knight and Bodnar, 1989, Bodnar, 1994, Bodnar & Vityk, 1994). For the calculations of these isochore equations, we used the computer program Loner32 developped by Bakker (2003). To approach the true trapping temperatures we have corrected the homogenisation temperatures applying a pressure correction based on the thermobaric gradient (Goldstein, 2001) calculated from V.Mo.2 well (50°C and 25 MPa per km, assuming a surface temperature of 15°C). The lowest homogenisation temperature recorded in aqueous inclusion in every analysed host mineral is supposed to approximate the normal ambiant conditions of the system, prior to hot fluid circulation and related basement alteration.

The L_{W1} secondary inclusions in quartz are associated to shear fractures and cataclasis with cristallisation of illite. The minimum measured homogenisation temperature at this stage is 68,6°C (tab. 11). The intersection between the isochore (calculated with a mean salinity of 18% eq. NaCl) and the lithostatic gradient of V.Mo.2 gives initial maximal lithostatic pressure of 53 MPa and a temperature of 87 °C. These conditions are a little lower than the current conditions at the bottom of the borehole (i.e. around 2100 depth). The mean of homogenisation temperatures of 91+/-10°C give a trapping temperature at 53 MPa around 110 +/- 10 °C (fig. 57).

The minimal homogenisation temperature recorded by L_{W2} inclusions in ankerite is 68,8°C and the minimal salinity is 6,2% eq. NaCl (tab. 11). The isochore calculated for this inclusion intersects the lithostatic gradient at a pressure around 58 MPa (i.e. 2300 km depth) and a temperature around 95°C. These maximal conditions are also a little lower than the current conditions at the bottom borehole. In ankerite, we distinguish two groups of aqueous inclusions. The first group with homogenisation temperature of 80°+/-5°C yield trapping temperatures of 103 +/- 5°C on account of the proposed pressure correction. The second

group with homogenisation temperatures of 105+/-5°C gives trapping emperatures of 130 +/-5°C on account of the pressure correction (fig. 57).

The L_{Wa} inclusions in lens quartz, without any chronology relative to the other type of aqueous Fi, also display dispersed salinities (from 0 to 11,5 wt. % eq. NaCl) with quite homogenous homogenisation temperatures (from 78,4° to 101,5 °C with an mean around 94° +/-5°C). Their trapping conditions fare similar to the calculated ones for L_{W2} inclusions.

Most homogenisation temperatures of L_{W3} inclusions in barite fall in a range around 235 °+/-20 °C (fig. 53). The isochore calculated with a mean salinity of 9wt. % eq. NaCl intersects the maximum possible lithostatic pressure corresponding to to maximum burial conditions of VMo2 (i.e. 62 MPa), at a temperature around 275° +/-20°C.

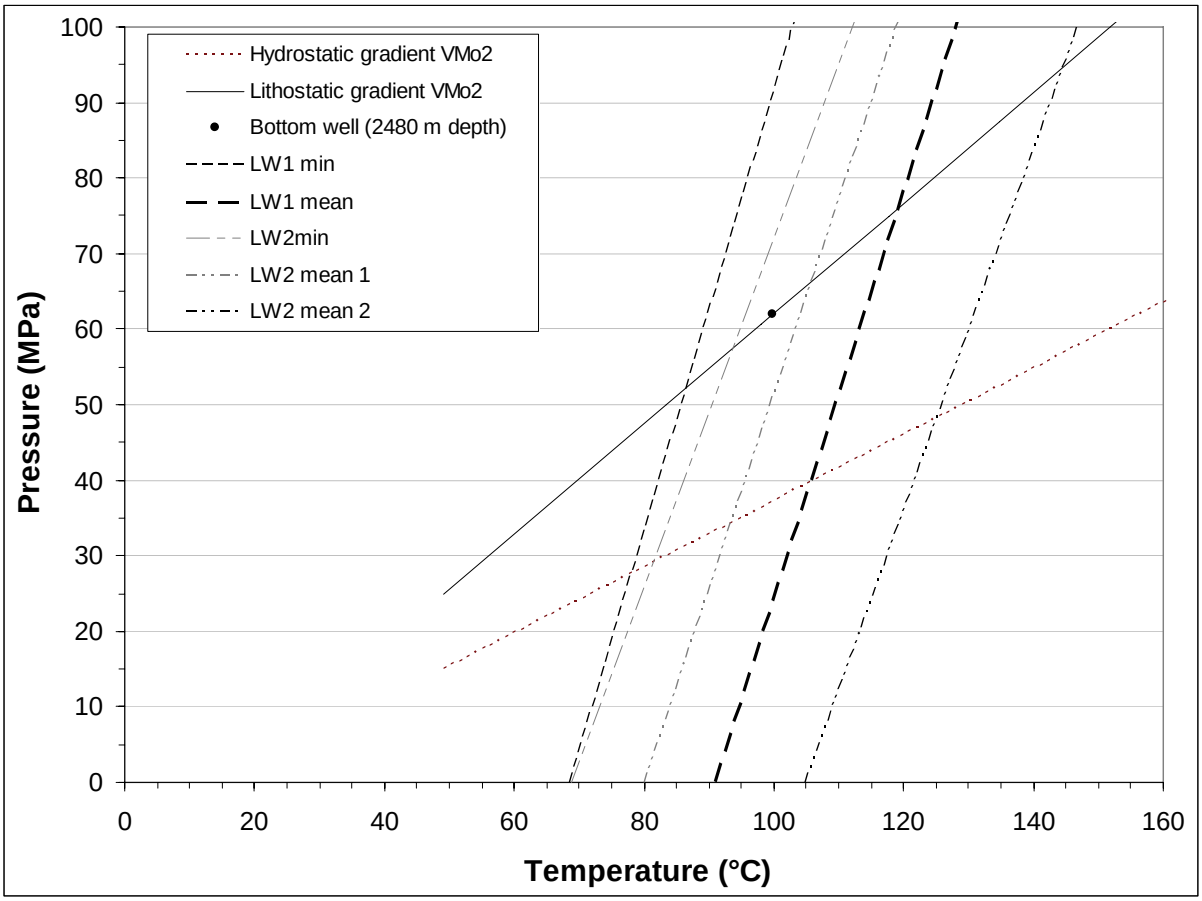


Figure 57 - Geobarometry of aqueous fluid inclusions in quartz associated to illite and ankerite (L_{W1} and L_{W2})

Carbonic fluid inclusions

Carbonic fluid inclusions have been detected in fluorapatite, in lens quartz either as primary (L_{WC}) or secondary FI ($L_{C(-W)}$) and finally, as primary FI in late barite ($L_{W(-C)}$). As explained above, the carbonic FI were not heated and no bulk homogenisation temperatures were obtained on these inclusions.

Raman analyses show that quartz-hosted carbonic inclusions contain CH_4 impurities with negligible amounts of N_2. Hence the final solid CO_2 ice melting and homogenisation

temperatures of the carbonic part for these inclusions in quartz were interpreted relative to the CO_2-CH_4 system. The latter system was also been referred to for interpreting the lowered $TmCO_2$ and $ThCO_2$ in fluorapatite- and the ankerite-hosted carbonic inclusions.

The salt-content of aquo-carbonic inclusions has not been determined in this study owing to lack of measured ice or hydrate melting temperatures. However, Shepperd (2003) previously determined that it was low (between 0,9 to 0 wt.% NaCl), based on the stretching band of water of Raman spectra of two aquo-carbonic inclusions in basement quartz, similar.to the ones we studied.

- **CO_2-CH_4 system**

As it can be seen in table 11, the Th_{CO2} and $T_{m\ CO2}$ display a contamination of the carbonic phase essentially induced by presence of methane. CO_2 homogenisation and melting temperatures are plotted in the molar volume versus X_{CH4} diagram of Thiéry et *al.* (1994) (fig. 58). Two- and three-phased-fluid inclusions in quartz yield scaterred points with low CO_2 homogenisation temperatures and methane-contents higher than 0,03 mole fraction. The subsequently trapped three- phased fluid inclusions in fluorapatite yield two groups with contrasted methane contents. Inclusions with a carbonic part homogenising to liquid show weak methane content, whereas inclusions with a carbonic part homogenising to gas show higher methane content. This demonstrates the partitioning of methane which under these conditions occurs as gaseous state and is concentrated in the gaseous component. The fluids trapped in inclusions of barite are the closest to pure CO_2. This is in agreement with the fact that fluid occluded in barite represents the H_2O end-member of the demixed fluid.

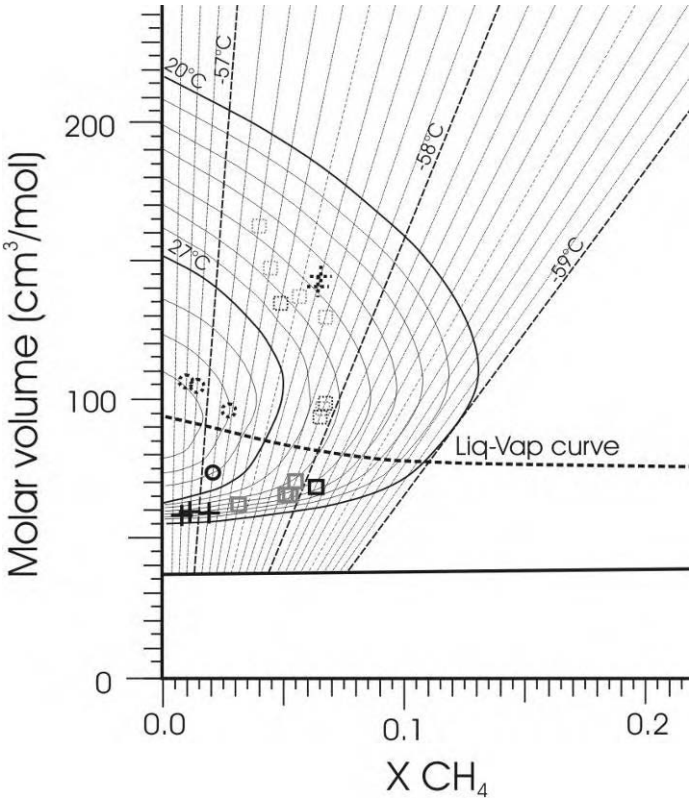


Figure 58 - Diagram of molar volume versus X_{CH4} relatively to CO_2 homogenisation and melting temperatures of carbonic fluid inclusions in fluorapatite, quartz and barite (Thiéry *et al.*, 1994)

Crosses represent fluorapatite inclusions, squares represent quartz-hosted inclusion, and circles represent inclusions in barite. Dashed symbols represent vapour homogenising inclusions. Dark symbols represent three-phased inclusions and grey symbols represent two-phased inclusions.

- **Thermobarometric interpretation**

In fluorapatite and in quartz intragranular microcracks, we have seen that carbonic fluid inclusions display variable degrees of filling, ranging from essentially carbonic to aquo-carbonic. This suggests heterogeneous liquid-vapor entrapment in the H_2O-CO_2 system. In order to reconstruct the P-T trapping conditions of these inclusions, we have first calculated their bulk VX properties, from measured Th_{CO2}, Tm_{CO2} and the volumetric fraction of aqueous phase, using the formulae proposed by Ramboz et. al (1985). The sources of the different data or computer programs used to fix the parameters involved in these equations are listed in appendix 1. It is realised with pure H_2O without salts. The calculation results are given in appendix 2.

The calculated VX data have been plotted in the polybaric-polythermal density-composition projection of the two-phase field of the H_2O-CO_2 system proposed by J. Whalther (unpublished projection; see also the appendix in Lüttge et *al.*, 1996) (fig. 59). This diagram which takes in account the available PVTX data on the two-phase field appears to be consistent with the EOS proposed by Duan (Duan et Sun, 2003). We have neglected the bulk methane component (around 3-6,5 mole%) in this plot, as traces of methane do not significantly shift the two-phase field boundaries (Thiéry, R. personnal communication). For each fluid inclusion data point, we have calculated errors bars taking in account an error of 5 % in the aqueous filling of the inclusion. This diagram also shows the projection of the critical curve starting from the critical point of H_2O and separating the two co-existing supercritical liquid fields (a supercritical CO_2-rich fluid co-existing with a water-rich fluid endmember). On figure 59, all quartz-hosted inclusions plot in the CO_2 field on the left side of the critical curve. Some inclusions described in quartz as two-fluid-phased and water-free logically plot along the CO_2 axis. Nevertheless, the aqueous phase in rounded carbonic fluid inclusions becomes visually undetectable when its volume is below 5% of the bulk cavity volume. This is why we have considered the possibility they contain an unvisible volume of 5% of liquid water. One can observe that only 5 volume % of aqueous phase added yield an important shift of the initial points of these two-fluid-phase inclusions. By contrast, barite fluid inclusions plot in the aqueous liquid field to the right side of the critical curve. In fluorapatite, liquid homogenizing inclusions are localised on both sides of the critical curve at high and middle pressures.

In case of fluid immiscibility, fluid inclusions that have trapped mechanical mixtures of the co-existing end-members are artefac (Ramboz *et al.*, 1982, Diamond, 2001). Such inclusions, which yield irrealistic pressure and temperature trapping conditions, must be discarded. This is the case of all fluorapatite-hosted fluid inclusions plotting on top of the d-X diagram and of one barite-hosted inclusion, with pressure conditions of ~1000 bar at homogenisation temperature (fig. 59). These inclusions are not further considered. One barite-hosted inclusion and a group of quartz-hosted inclusion plot along the 600 bar isobaric line, in the aqueous-rich endmember and in the vapour-rich endmember (solid line, fig. 59), respectively. Both these points or groups of points plot close to the ~ 290°C isotherm. These inclusions consistently represent co-existing fluid endmembers trapped at immiscibility conditions of ~ 550-600 bars and 290°C. Assuming this visible point distribution which can correspond to end-member of an unmixing, it is possible to evoke the same distribution for other potential end-members (dashed line in fig. 59). Nevertheless the small number of microthermometric measurements and the errors due to visual estimate of aqueous filling do not allow to

precisely determine the different condition of the unmixing and to distinct mechanical mixture from end-member trapped fluids.

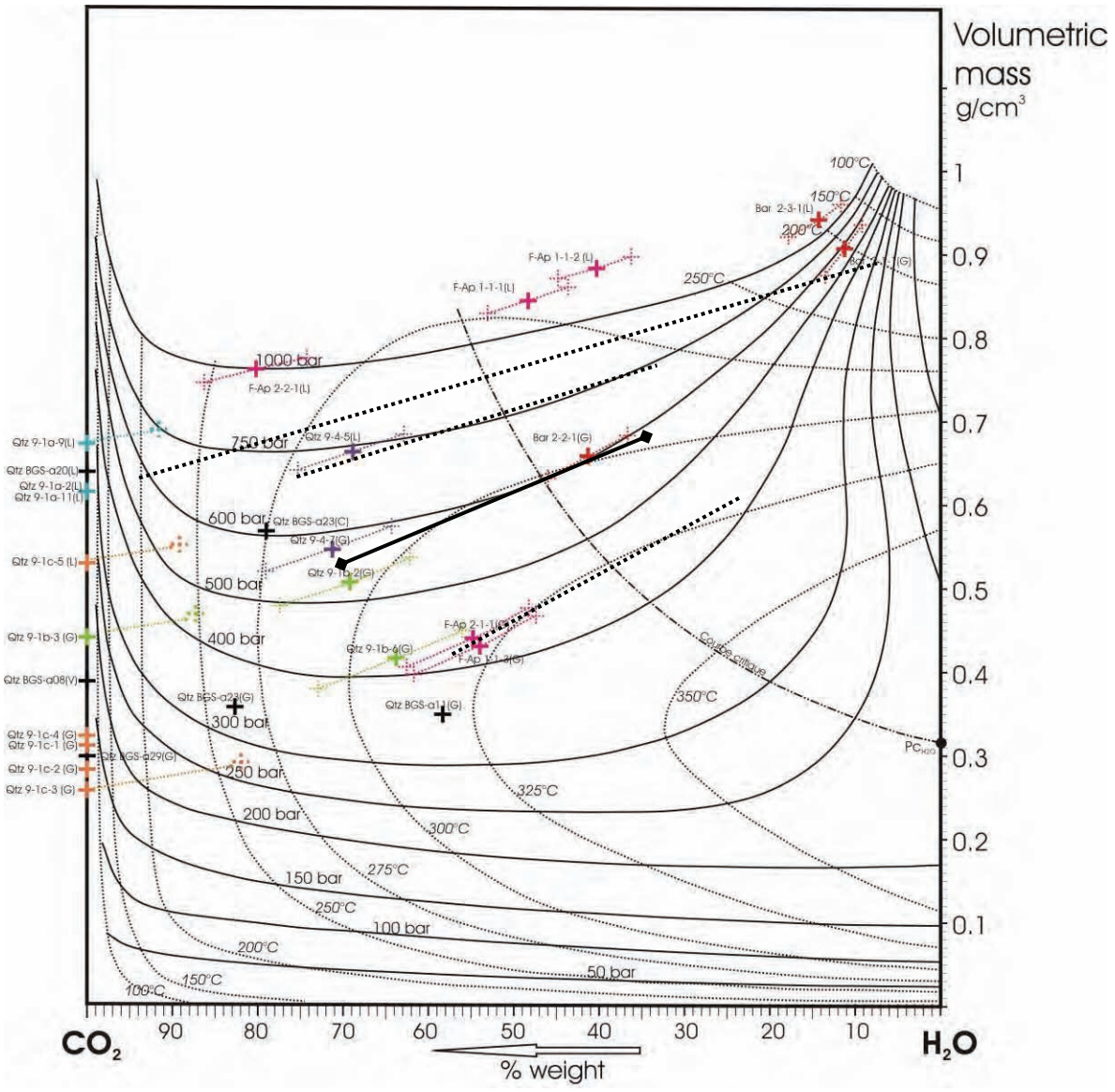


Figure 59 - Polybaric (continuous line) polythermal (dotted line) projection of the two-phase field boundary of the H_2O-CO_2 system (after J. Walthers, unpubl.; see also the appendix Lüttge et al., 1996).

Dashed-dotted curve : critical curve. Crosses are the projection points of the inclusions analysed in quartz, fluorapatite and barite. Thick lines represent the mechanical mixtures of the immiscible aqueous and carbonic fluids. Dash lines represent other possible mechanical unmixing along end-members line.

IV.1.8. Discussion

The microthermometric study of carbonic fluid inclusions allows to detect a progressive unmixing of an initially homogenous aquo-carbonic fluid under high fluid pressures which favoured local extensive structures formation under stress. But these extensive movements are observable on a small area and could not represent the global tectonic context. Our data

confirm the previous conclusion by Pearce et *al.* (2003) and Shepherd (2003) of a CO_2-water heterogeneous reservoir filling. The average high fluid pressures determined for the unmixing, around 550-600 bar, requires a sedimentary cover ≈ 2000m and geopressured conditions. The marly formations from Domerian to Middle Oxfordian currently reaching a thickness of 575 m, were therefore deposited when the reservoir filling occurred and they acted as an efficient barrier preventing the upward influx of the deep carbonic fluids. Our data also show that lateral leakage was at least temporarily prevented, which allowed the Montmiral block to be geopressured. Geophysical data show the importance of faults in the structuration of the Valence Basin at the Cenozoic (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Deville and Sassi, 2006). It can be therefore concluded that N-S faults favoured the transient lateral tightness of the Montmiral block.

These two conditions (thick sedimentary cover and the presence of an impermeable barrier) were reached twice during the basin evolution. A first possibility is at the end of the first maximum burial (Early Cretaceous - Paleogene) (fig. 60). The Eocene age inferred for the reservoir leakage (Pearce *et al.*, 2003b) implies that the reservoir filling occurred prior to ~ 100 My. This excludes a Miocene age for the reservoir filling. The observed micro-structures demonstrate a tectonic control during their formation. The carbonic inclusions display variable pressure and temperature values which could be related to combined changing stress regime and pressure fluid variations.

Assuming that the CO_2 occluded in aquo-carbonic inclusions in the basement corresponds to the CO_2 in the overlying reservoirs, it is possible to propose a scenario for the infilling of the Montmiral reservoir. The progressive unmixing of an initially homogeneous deep CO_2-H_2O fluid favoured the fractionation of a supercritical mobile CO_2 (depth>1500m), with a density significantly lower than that the H_2O-rich end-member and of the resident aqueous fluids. This supercritical CO_2 could migrate into overlying sedimentary formations and accumulate in the porous reservoirs at the base of the sedimentary cover.

In basement aqueous fluid inclusions show more saline and less hot fluids. These fluids seem to be trapped in distinct sets of microcracks ralatively to aquo-carbonic inclusions, but precise structural description has to be realised.

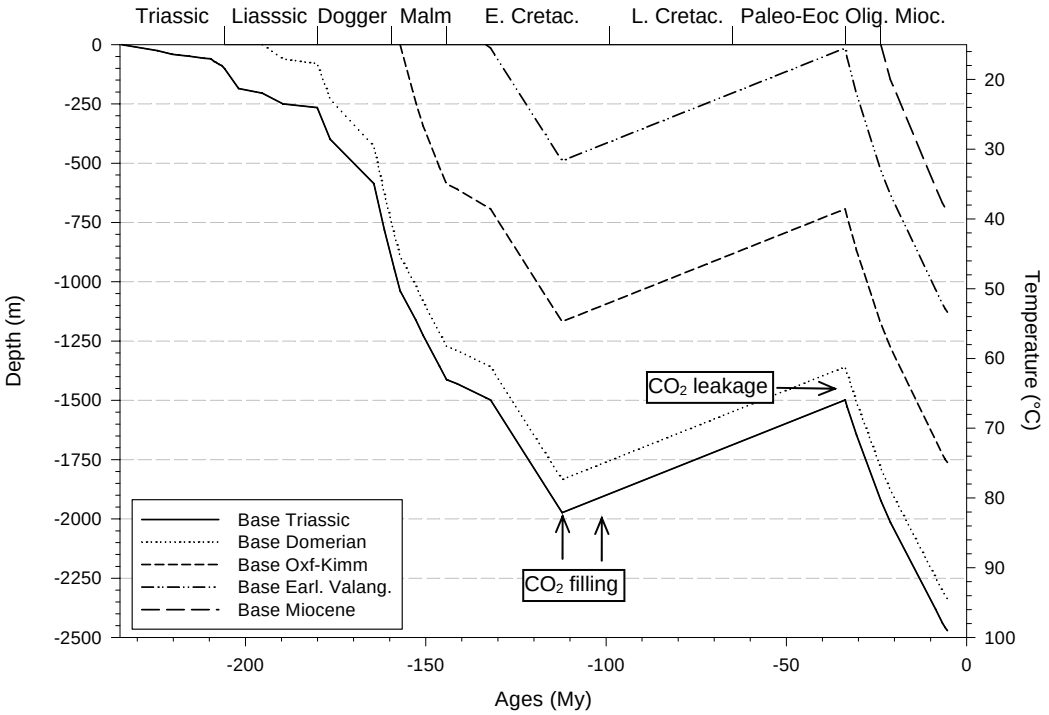


Figure 60 - Burial curves of sedimentary formations of Valence Basin and the filling phase of Montmiral sedimentary CO_2 reservoir
CO_2 leakage corresponds to carbonic inclusions observed in Hettangian formation (Shepherd, 2003).

IV.1.9. Conclusion

The petrographic and microthermometric studies of the Paleozoic basement in V.Mo.2 and Saint-Lattier bore-holes were investigated in order to estimate the conditions of CO_2 influx through the basement before infilling the overlying sedimentary reservoirs. Assuming that the CO_2 component in inclusions in the basement is the same than CO_2 trapped in Montmiral reservoir, infilling conditions of the Montmiral reservoir can be precised.

The high pressure determined and the occurrence of local hydraulic fracturation, both require important cover thickness and the presence of an impermeable barrier. These conditions are reached during the Early Cretaceous-Paleogene, which is also compatible with the evidence of CO_2 leakage at the Eocene (Shepherd, 2003). Minerals have recorded a progressive unmixing of an aquo-carbonic (plus methane,…) fluid. The factors inducing unmixing are not well established but the tectonic controlled formation of the microcracks seems to demonstrate a possible relation with pressure and temperature drop. The microthermometric measurements of carbonic inclusions in the basement demonstrate a possible infilling of the Montmiral reservoir through the unmixing of a deep aqueous-carbonic demixion observed in the basement.

IV.1.10. Appendix

1 - Molar fraction and volumic mass calculations in the CO_2-CH_4-H_2O-NaCl system

Abbreviation	Signification	References
Aqueous part of inclusion		
n_{H_2O}	$n_{H_2O} = \frac{F_{vol-aq} \cdot M_{vol-aq} \cdot (1 - F_{mol-NaCl})}{M_{mol-H_2O} \cdot (1 - F_{mol-NaCl}) + M_{mol-NaCl} \cdot F_{mol-NaCl}}$	(1)(2)
n_{NaCl}	$n_{NaCl} = \frac{F_{vol-H_2O} \cdot M_{vol-aq} \cdot F_{mol-NaCl}}{M_{mol-H_2O} \cdot (1 - F_{mol-NaCl}) + M_{mol-NaCl} \cdot F_{mol-NaCl}}$	(1)(2)
F_{vol-aq}	Volumic fraction of the aqueous phase visually determined	
M_{vol-aq}	Volumic mass of the aqueous phase	(3)
$F_{mol-NaCl}$	Molar fraction of NaCl calculated from the salinity of inclusions	(4)
M_{mol-}	Molar mass of H_2O and NaCl	
Carbonic part of inclusion		
n_{CO_2}	$n_{CO_2} = \frac{(1 - F_{vol-aq}) \cdot M_{vol-carb} \cdot (1 - F_{mol-CH_4})}{M_{mol-CO_2} \cdot (1 - F_{mol-CH_4}) + M_{mol-CH_4} \cdot F_{mol-CH_4}} + n_{CO_2 d}$	(1)(2)
n_{CH_4}	$n_{CH_4} = \frac{(1 - F_{vol-aq}) \cdot M_{vol-vap} \cdot F_{mol-CH_4}}{M_{mol-CO_2} \cdot (1 - F_{mol-CH_4}) + M_{mol-CH_4} \cdot F_{mol-CH_4}}$	(1)(2)
$M_{vol-carb}$	Volumic mass of the carbonic phase $M_{vol-carb} = M_{mol-carb} / V_{mol-carb}$	
$V_{mol-carb}$	Molar volume of the carbonic phase (CO_2+CH_4)	(5)
F_{mol-CH_4}	Molar fraction of CH_4 in the carbonic phase	(5)
$n_{CO_2 d}$	Mole number of dissolved CO2 in the aqueous component $n_{CO_{2d}} = \frac{F_{mol-CO_2 d} \cdot n_{H_2O}}{1 - F_{mol-CO_2 d}}$	
$F_{mol-CO_2 d}$	Molar fraction of the dissolved CO2 $F_{mol-CO_2} = \frac{\gamma_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{K_H}$	
P_{CO_2}	Pressure of the CO_2-CH_4 mix at Th_{CO2} of the carbonic phase	(5)
γ_{CO_2}	CO_2 fugacity coefficient at Th_{CO2} and P_{CO2}, considering carbonic phase as pure CO_2	(5)
K_H	Constant of Henry's law depending of temperature and molality of NaCl in aqueous phase	(6)
Whole inclusion		
M_{vol-IF}	Volumic masse of the whole inclusion $M_{vol-IF} = F_{vol-aq} \cdot M_{vol-aq} + (1 - F_{vol-aq}) \cdot M_{vol-carb}$	

References: (1) (Ramboz *et al.*, 1985) (2) (Ramboz et Charef, 1988) (3) (Mao et Duan, 2008) (4) (Bodnar, 1993) (5) (Thiéry *et al.*, 1994) (6) (Markham et Kobe, 1941)

2 - Carbonic fluid inclusions: melting and homogenisation temperature of the carbonic phase, volumic fractions and calcutations of whole composition of each fluid inclusion (FI)

Sample	Mineral	Disc	Zone	FI	Type	Phase	T freez	T m ice $_{CO2}$	Th $_{CO2}$	H_{CO2} Phase	F $_{vol-aq}$	F $_{vol-carb}$	Bulk FI properties (Ramboz 1985, 1988)					
													X_{CO2}	X_{CH4}	X_{H2O}	X_{NaCl}	M $_{vol FI}$	Vol $_{mol FI}$
							°C	°C	°C								g/cm^3	cm^3/mol
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	2	S	Lc+Vc		-57,9	23,7	L		1	0,95	0.050	0	0	0,62	69
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	9	S	Lc+Vc	-98,2	-57,4	23,5	L		1	0.97	0.030	0	0	0,67	64
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	11	S	Lc+Vc	-95,3	-57,9	23,7	L		1	0.95	0.050	0	0	0,62	69
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	2	S	Lc+Vc+La	-95,0	-57,9	25,5	V	0,15	0,85	0,478	0,033	0,489	0	0,51	59,67
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	3	S	Lc+Vc		-57,9	25,6	V		1	0,935	0.065	0	0	0,44	100
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	6	S	Lc+Vc+La	-94,4	-57,4	25,3	V	0,15	0,85	0.342	0.017	0.641	0	0,45	59,37
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	1	S	Lc+Vc	-96,6	-57,5	24,7	V		1	0.945	0.055	0	0	0,31	135
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	2	S	Lc+Vc	-97,2	-57,3	24,6	V		1	0.955	0.045	0	0	0,29	150
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	3	S	Lc+Vc	-90,6	-57,2	23,5	V		1	0.960	0.040	0	0	0,26	165
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	4	S	Lc+Vc	-97,9	-57,7	24,5	V		1	0.935	0.065	0	0	0,32	130
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	5	S	Lc+Vc	-98,2	-57,9	24,8	L		1	0.945	0.055	0	0	0,53	80
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	5	S	Lc+Vc+La	-98,0	-58,1	23,4	L	0,20	0,80	0.474	0.029	0.497	0	0,66	45.59
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	7	S	Lc+Vc+La	-95,6	-57,9	25,8	V	0,15	0,85	0.503	0.034	0.463	0	0,55	56.56
VMO2-96	F-Ap	1	1	1	P	Lc+Vc+La	-98,4	-57,1	22,2	L	0,45	0,55	0.277	0.005	0.718	0	0.85	29.79
VMO2-96	F-Ap	1	1	2	P	Lc+Vc+La	-98,5	-56,9	22,5	L	0,55	0,45	0.217	0.002	0.781	0	0.89	26.71
VMO2-96	F-Ap	1	1	3	P	Lc+Vc+La	-96,8	-57,7	23,5	V	0,20	0,80	0.324	0.020	0.656	0	0.43	60.87
VMO2-96	F-Ap	2	1	1	P	Lc+Vc+La	-98,7	-57,7	23,9	V	0,20	0,80	0.331	0.020	0.649	0	0.44	60.13
VMO2-96	F-Ap	2	2	1	P	Lc+Vc+La	-98,2	-56,9	23,1	L	0,15	0,85	0.622	0.009	0.369	0	0.76	44.79
VMO2-98	Sr-Baryt	2	1	1	P	Lc+Lc+Va		-56,8	29,9	V	0,85	0,15	0.0497	0.0003	0.95	0	0.91	21.25
VMO2-98	Sr-Baryt	2	2	1	P	Lc+Lc+Va		-57,2	29,3	V	0,40	0,60	0.223	0.005	0.772	0	0.66	36.07
VMO2-98	Sr-Baryt	2	3	1	P	Lc+Lc+Va		-57,1	28,0	L	0,85	0,15	0.066	0.001	0.933	0	0.94	20.94

IV.2. ISOTOPIC GEOCHEMISTRY IN V.MO.2 BOREHOLE (FRANCE): BASINAL BRINES AND DEEP FLUIDS IN THE VALENCE BASIN SUBSTRATUM

RUBERT, Y.[1,2] ; LEROUGE, C.[2]; RAMBOZ, C.[1]; LE NINDRE, Y.M.[2]; LESCANNE, M.[3]
1) ISTO/CNRS, 1A rue de la Ferollerie, 45071 ORLEANS cedex 2, France
2) BRGM, Water Division, 3 Avenue Claude Guillemin - BP 36009, 45060 ORLEANS cedex 2, France
3) TOTAL, CSTJF, avenue Larribeau, 64018 PAU, cedex, France

IV.2.1. Abstract

One of the considered means to reduce anthropogenic CO_2 emission into the atmosphere is the CO_2 capture and storage, in particular into sedimentary reservoirs. The evaluation of factors involving stabilisation/destabilisation of future storage sites can be assessed by the study of analoguous natural CO_2 reservoirs. The Montmiral site with the V.Mo.2 exploitation well is localised in the Valence Basin and was chosen during the NASCENT project, as a natural analogue (NASCENT project, 2005). Occurences of deep CO_2 in V.Mo.2 well are situated in the sedimentary Triassic to Hettangian formations below 2400 m depth. The previous part deals with the filling of the Montmiral reservoir through a petrographic and a carbonic fluid inclusions microthermometric study in the basement cores of the Valence Basin. This geochemical study was performed on the same samples with stable isotopes and $^{86}Sr/^{88}Sr$ ratio analyses in order to precise the origin of the fluid percolating through the basement of the Valence Basin. Stable isotopes combined with previous microthermometric results demonstrate the pervasive penetration of saline basin waters into the basement. This basinal fluids penetration is suspected to be a consequence of the CO_2 filling into the sedimentary reservoir by the demixed CO_2-component of a deep carbonic fluid. The later fracturing stage is marked by hot deep aqueous fluids which are associated in barite with carbonic fluids which correspond to the water-rich endmember of the unmixing.

IV.2.2. Introduction

The link between climate changes and the high concentrations of greenhouse gases in the atmosphere is now proven and accepted (IPCC, 2001). Anthropogenic industrial CO_2 storage is one of the challenges proposed by scientists to mitigate atmospheric CO_2, which is the most important greenhouse gas. The assessment of the safety and long term stability of CO_2 storage is a key step in the choice of the future CO_2 storage sites. One way to obtain informations on the factors controlling long term stablility of CO_2 storage is to study analogue natural CO_2 reservoirs. This was one of the objectives of the European NASCENT project from 2001 to 2004 (NASCENT project, 2005). In France, the Montmiral deep reservoir was chosen because it is presently exploited by the V.Mo.2 well, which allows a direct access to deep fluids and rocks. This study was carried out by BRGM in collaboration with BGS and allowed the impact of CO_2 in the Montmiral reservoir to be determined and one phase of CO_2 migration in the cap-rock to be identified (Pearce et *al*., 2003b). The latter event was placed in the regional context and tentatively linked to the Oligocene extension of the European Cenozoic Rifting. Nevertheless to retrieve to the complete story of the CO_2 migration, it is necessary to obtain data on the filling of the reservoir. Stable isotope data from the NASCENT project confirmed a deep origin for the CO_2 at Montmiral site as determined in an earlier study (Blavoux and Dazy, 1990). In a companion paper to this work, petrographic and

microthermometric data on rocks in the Paleozoic substratum have allowed to bring informations on the conditions of the reservoir filling (previous part). The present isotopic geochemical approach was performed on the same sample of for the petrographic study in order to better constrain the origin of fluids circulating through the basement.

IV.2.3. Geological context

The Montmiral site is located in the Valence Basin, a Tertiary subbasin in the northern part of the South-East Basin (fig. 61). This basin is about 130 km-long and about 60 km-wide and it is oriented along NS fault network. It is limited at its western end by the Paleozoic cristalline formations of the French Massif Central (FMC). In its northern part, the Basin is limited by the Tertiary Bresse Basin. To the East, it is bordered by the alpine front which marks the limit of thrusted Mesozoic formations from South-Eastern Basin. To the South, the basin is limited by a compression ridge related to the pyrenan orogeny.

The Valence basin lies on a Paleozoic substratum that outcrops over a wide surface in the FMC to the West of the basin (fig. 61). This substratum mainly belongs to the Variscan belt which is related to the collision of several plates involving the formation of the Pangea mega continent (~420-320 My) with a subsequent collapse of the belt (~320-290 My) (Ménard and Molnar, 1988, Blès et *al*., 1989, Faure et *al.*, 1997, Faure et *al.*, 2002, Faure et *al.*, 2008).

From the Triassic to Eocene times, the Pangea continent was dislocated owing to the formation of the Tethys Ocean. During this period, the Valence Basin was the northern part of the South Eastern Basin (Debrand-Passard et *al.*, 1984, Lemoine et *al.,* 1986b). The Tethysian rifting occurred in three stages: a pre-rift Triassic E-W extension with a formation of fluvio-lacustrine to saliferous basins, followed by two rifting stages, tectonic rifting from the Late Triassic to the Bathonian, followed by thermal rifting from the Bathonian to the Cretaceous (Lemoine et *al.,* 1986b). Then Cretaceous times were marked by a N-S compression which involved an intense erosion period and the closure of the South-Eastern Basin. The Pyrenean orogenesis culminated during Eocene times (Choukroune et *al.*, 1973, Arthaud and Seguret, 1981, Blès et *al.*, 1989). During Oligocene times, the West Europe Cenozoic rifting involved formation of isolated continental graben (Tapponier, 1977, Bergerat, 1982). The Valence Basin is one of these Oligocene rifts. During Miocene times, the Alpine collision involved an E-W compression and the Valence Basin becomes a foreland basin to the west of the Alpine front (Tapponier, 1977, Bergerat, 1982, Blès and Gros, 1991, Philippe et *al.*, 1998). Due to the alpine E-W compression, the Mesozoic sedimentary formations of Vercors and Chartreuse Massifs were thrusted westward on the Valence Basin (Jouanne et *al.* 1998, Philippe et *al.* 1998).

The V.Mo.2 exploitation borehole intersects geological formations from Miocene to Paleozoic ages for a total depth of 2480.20 m, including several reservoir levels. The CO_2 reservoirs are hosted in the Triassic basal sandstones (2463 to 2455.5 m depth), the Rhaetian carbonates (2420 to 2415 m depth) and the base of Hettangian carbonates (2410 to 2402 m depth). The fluid extracted from Triassic and Rhaetian formations displayed high percentages of CO_2 up to 95 volume %. This is why in 1990 (and up to now) the V.Mo.2 well was exploitated to produce industrial CO_2. The Paleozoic substratum was cored in the 2471 m-2480 m depth range. The temperature at the bottom of the well is currently about 100 °C. One hundred meters of unoriented cores have been recovered, scattered all over the total drill length of 2480 meters.

The main results of a companion study performed on Paleozoic basement rocks were: 1) to provide evidences for the influx of a supercritical aquo-carbonic fluid which underwent long-

lived unmixing from conditions of ≈290°C and geopressures ≈550-600 bar to conditions of 200°C and pressures ≈200 bar ; 2) the penetration of this deep fluid through the basement involved fluid-assisted brittle fracturing; 2) the filling of the CO_2 reservoir is tentatively related to Early Cretaceous - Paleogene times in order to account for the fluid pressure conditions recorded by aquo-carbonic fluid inclusions.

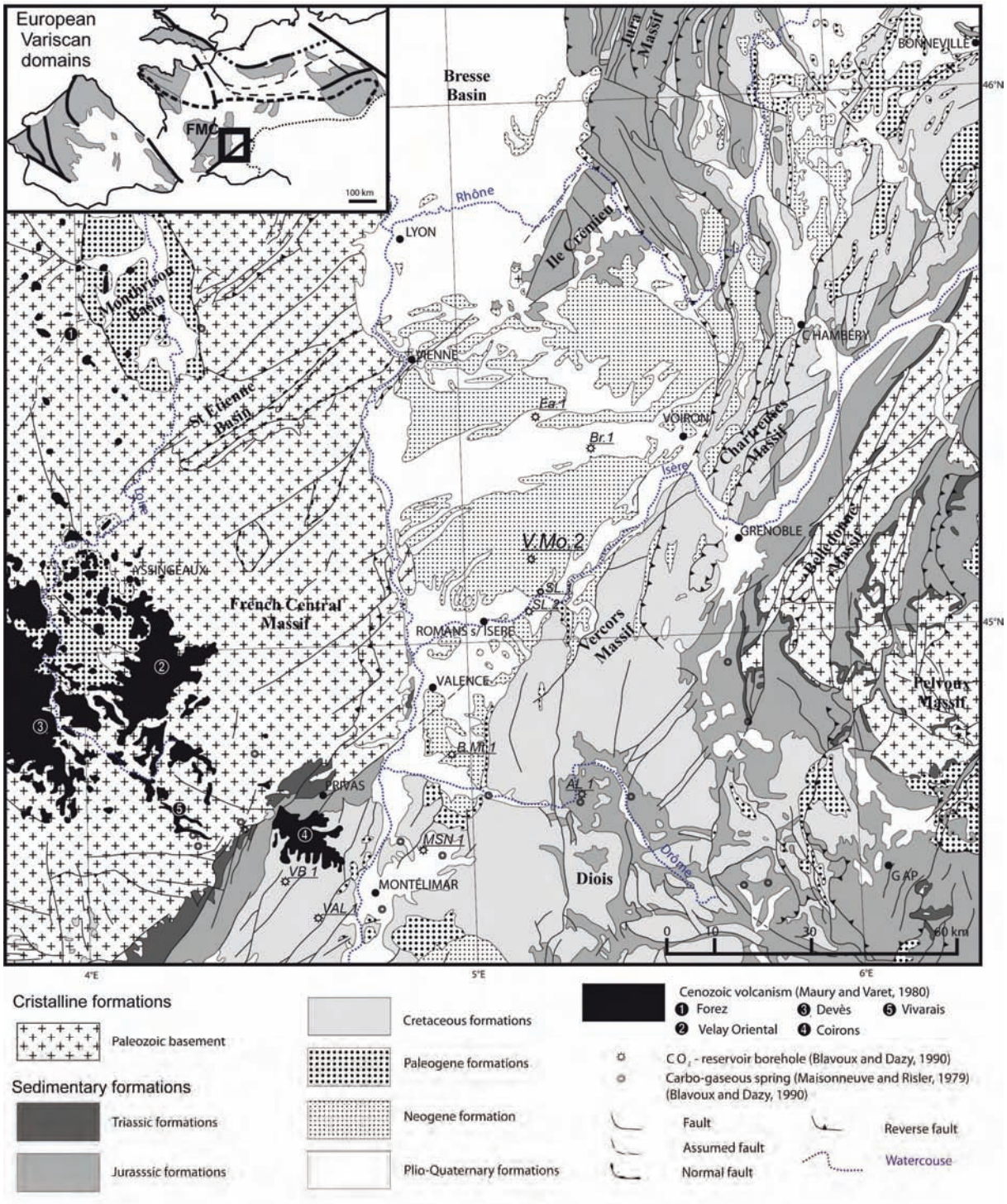


Figure 61 - Location and geological context of V.Mo.2 borehole (from BRGM, 2003)
Inset: European Variscan current outcrops (FMC, French Massif Central) (Faure *et al.*, 2008)

IV.2.4. Material and methods

1) Petrography of V.Mo.2 basement

Three plugs have been sampled at depths of 2477.02 m, 2475.95 and 2475.85 m in the Paleozoic substratum: VMO2-98, VMO2-97 and VMO2-96, respectively. This corresponds to rocks located 5 to 7 meters below Triassic basal sandstones. Isotope analyses were performed on the main mineral phases from the paragenetic sequence previously defined in the basement (fig. 62).

The metamorphic rock initially contains quartz, K-feldspar and micas. It is affected by a first deformation stage involving a S1 schistosity, parallel to S0 yielding the formation of quartz lenses. A second deformation stage involves the boudinage of quartz lenses with cristallisation of biotite (and garnet?) related to crenulation cleavage of the S1 schistosity. For simplicity, these two deformation stages have been grouped into a high temperature Stage 0. EPMA dating of monazites give an age of 351±15My, which could be related to biotite formation during the D2 tectono-metamorphic event of the Variscan orogeny.

The rocks underwent a subsequent stage of fluid-assisted fracturing with visible dextral shear movements. This tectonic stage was accompanied by a pervasive alteration marked by cristallisation of K-feldspar and muscovite (+ fluorapatite, anatase) (Stage 1a). It was followed by illite (+ Alumino-Phosphate-Sulfate-minerals and anatase), carbonates (mainly ankerite) and pyrite precipitation (Stage 1b). A late stage is marked by ankerite and barite veins (Stage 2).

Isotopic analyses were performed on the metamorphic detrital phases and mainly on the subsequent fracturing stages, in order to better constrain the nature of fluids responsible for this widespread basement alteration.

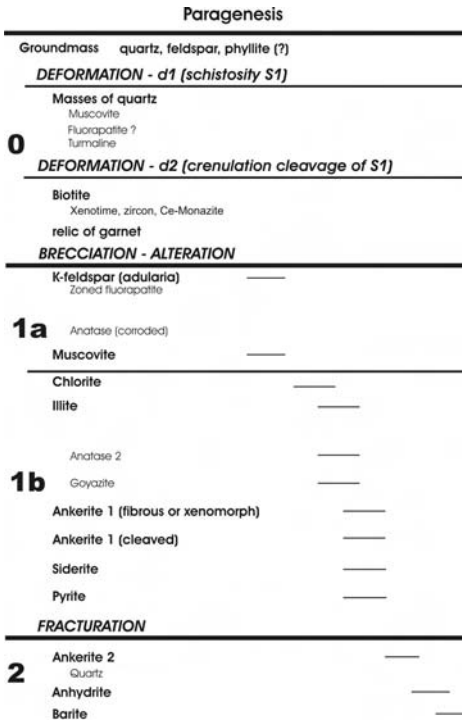


Figure 62 - Paragenesis of the V.Mo.2 basement (previous study)

2) Sample preparation

Isotopic analyses were performed on representative samples of the bulk diffuse illite-ankerite alteration bulk rock, for lack of being able to separate individual mineral phases. Rock fragments were ground with a steel mortar to a <100 µm granulometry.

Ankerite and barite in later veins were separated with a diamond tipped micro-drill. Pyrite grains were separated by handpicking.

3) Carbon and oxygen isotopes analyses

CO_2 from calcite, dolomite and siderite was selectively extracted by 100% anhydrous phosphoric acid attack. Calcite was extracted after a first reaction at 25°C during 4 h following the method of McCrea (1950), dolomite and ankerite were extracted after a second reaction stage at 50°C during 24 h, and siderite was extracted after a third reaction stage at 100°C during 24 h, using the experimental data from Rosenbaum and Sheppard (1986).

The extracted CO_2 was then purified and analysed using a Delta S Finnigan-Mat gas-source mass spectrometer. Carbon isotope ratios were calculated following the procedure of Santrock et *al.* (1985). The results are reported in ‰ relatively to international standards, PDB for carbon and SMOW for oxygen with a precision of ± 0.1 ‰ (except indication) for carbon isotope and ± 0.2 ‰ (except indication) for oxygen.

4) Sulphur and oxygen analyses

For sulphur isotope analyses, the powdered samples were transformed into pure $BaSO_4$. 300 µg of the $BaSO_4$ were placed in silver or pewter capsules with V_2O_5 (600 to 700 µg) and inserted into an oven at a temperature of 1000°C, in which O_2 was added to trigger combustion and the liberation of SO_2. Sulfur isotope analyses were performed using an elemental analyzer coupled to a continuous flow isotope ratio mass spectrometer (EA-CF-IRMS). Calibration is realised relatively to international standards (IAEA-SO5, IAEA-SO6, and NBS127).

Barite oxygen isotope, analyses were performed with a high temperature conversion-elemental analyzer coupled to a CF-IRMS. 80 à 100 µg of sample were placed into a silver capsule and introduced into an oven at 1450°C to liberate CO component. Calibration was realised relatively to international standards (IAEA-SO5 and NBS127).

Results are reported in δ units relative to the international standards SMOW for oxygen and CDT for sulphur, with an uncertainty of ± 0.3 ‰ (except indication) and 0.4 ‰ (except indication) respectively.

5) Strontium isotopes analyses

In order to estimate the strontium distribution and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in the samples VMO2-96 and VMO2-98, for minerals which could not be separated, a three-step sequential extraction procedure was applied to separate: 1) exchangeable Sr in illite, 2) Sr in carbonates, and 3) Sr in detrital minerals (quartz, K-feldspar, muscovite). The applied procedure consisted in grinding 1 g of bulk rock to a powder less than 80 µm in size with a steal mortar. The successive sequential leachings of each sample is described in the table 12. The extraction of exchangeable Sr on illite was measured by exchanging the cations with

cobalt hexamine trichloride using the method adapted from Ciesielski and Steckermann (1997). 20 ml of cobalthexamine trichloride (4 g/l) were added to 1 g of powdered bulk rock, centrifugated and then filtrated. Strontium was extracted from the carbonate fraction by adding 20ml of CH_3COONa to the residual solid left after extraction 1, at pH=5 adjusted with acetic acid and at a temperature of 50°C. The strontium of the last residue (biotite, muscovite and K-feldspar of the metamorphic assemblage) was extracted by two successive acid attacks ($HF+HCl+HNO_3$) of 1 week at 120°C and 100°C.

After each step, Rb and Sr contents were measured in leachates 1, 2 and in the residue 3 by an ICP-Mass Spectrometer. The strontium was purified using Sr-Spec column according to Pin and Basin (1992), with total blank <1 ng for the entire chemical procedure. After purification, around 150 ng of Sr was deposited on a tungsten filament with tantalum activator and isotopically analyzed with a Finnigan MAT 262 multicollector solid source mass spectrometer. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios were normalized to an $^{86}Sr/^{88}Sr$ ratio of 0.1194. The reproducibility of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio measurement was tested by replicate analysis of the NBS987 standard with the mean value obtained during this study being 0.710227 ± 0.000017 (2σ, *n* = 70).

Table 12 - Successive extraction steps to strontium isotope analyses

Step	Extractant	Concentration	Quantity of extractant	L/S ratio	Duration	Temperature	Final product
1	$Co(NH_3)_6Cl_3$	4.458g/L	20 ml	20	30 minutes	T ambient	Leachate 1
2	CH_3COONa buffered (pH 5) by CH_3COOH	1 M	20 g	20	4 hours	50°	Leachate 2
3	HF $+HNO_3$ $+HClO_4$		10 ml 2 ml 5 drops	20	1 week	120°	
	HCl	6N	10 ml	20	1 week	100°C	Residue 3

IV.2.5. Results

1) (C, O) stable isotopes on carbonates

The stable isotope analyses are presented in table 13. Ankerite and siderite of the pervasive alteration (stage 1b) affecting the three samples VMO2-96, VMO2-97 and VMO2-98 show comparable isotopic signatures with $\delta^{13}C$ between -9 and -8.7‰$_{PDB}$ and $\delta^{18}O$ of 17.2‰$_{SMOW}$ for ankerite, and for siderite $\delta^{13}C$ between -9.3 and -9.2‰$_{PDB}$ and $\delta^{18}O$ of 19‰$_{SMOW}$. No siderite signal was obtained in VMO2-97 sample.

Late vein ankerite crosscutting early diffuse alteration (stage 2) in sample VMO2-98 displays slightly ^{13}C- and ^{18}O-depleted signatures, with $\delta^{13}C$ of -10.4 ‰$_{PDB}$ and $\delta^{18}O$ of 16.7 ‰$_{SMOW}$.

2) S and S, O stable isotopes on pyrite and barite

Two sulfur isotope analyses of pyrite grains associated with stage 2 illite and carbonates were performed in samples VMO2-96 and VMO2-97. The $\delta^{34}S$ isotopic compositions obtained are similar for the 2 samples: -5.5 ‰$_{CDT}$ and -4‰$_{CDT}$ respectively.

Stage 2 late barites from the both VMO2-97 and VMO2-98 samples, show quite similar isotopic signatures with $\delta^{18}O$ values of +12.6 and 13.1 ‰$_{SMOW}$ and $\delta^{34}S$ values of 19.1 and 19.4 ‰$_{CDT}$, respectively.

Table 13 - Stable isotope analyses of selective extraction for carbonates and pure mineral phases

			Carbonates		Sulphides Sulfates	
Sample	Mineral	Stage	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
			‰ PDB	‰SMOW	‰CDT	‰SMOW
VM02-96Abis	Pyrite	1			-5,5	
VM02-97Abis	Pyrite	1			-4	
VM02-96A	Bulk rock-Dol/Ank	1	-8,7	17,2		
	Bulk rock-Sd	1	-9,3	19,0		
VM02-97A	Bulk rock-Dol/Ank	1	-8,7	17,2		
	Bulk rock-Sd	1	-	-		
VM02-98A	Bulk rock-Dol/Ank	1	-9,0	17,2		
	Bulk rock-Sd	1	-9,2	19,0		
VM02-98B	Ank. vein-Dol/Ank	2	-10,4	16,7		
	Ank. vein-Sid	2	-	-	-	-
VM02-98C	Barite	2			19,4	13,1*
VM02-97B	Barite	2			19,1	12,6

* Incertainty is 0,1‰.

3) Strontium isotopes

For VMO2-96 and VMO2-98 samples, a sequential extraction has been performed on bulk zones selected as being representative of the diffuse illite-ankerite-pyrite alteration affecting the biotite-quartz basement schist. This three-stage sequence was performed in order to determine the amount of strontium and the isotopic signature of the exchangeable fraction adsorbed on illite, of the ankerite ± siderite fraction and of the altered basement residue, in that order. The results are given in table 14.

Table 14 - Strontium isotopes results of sequential extractions and pure phases

Sample	Sample	Analysis type	Phase	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ (m)	Rb (µg/l)	Sr (µg/l)
VMO2-96 CEC	Bulk rock	Sequential extraction	Exchangeable Sr	0,720880	0,000009	100	126
VMO2-96 Acet	Bulk rock	Sequential extraction	Sr carbonates	0,716468	0,000007	116	310
VMO2-96 RT	Bulk rock	Sequential extraction	Sr detrital phases	0,721714	0,000008	125,18*	164,93*
VMO2-98 CEC	Bulk rock	Sequential extraction	Exchangeable Sr	0,714539	0,000008	116	784
VMO2-98 Acet	Bulk rock	Sequential extraction	Sr carbonates	0,713245	0,000010	82	1584
VMO2-98 RT	Bulk rock	Sequential extraction	Sr detrital phases	0,715944	0,000009	128,78*	732,28*
VMO2-97 bar	Fracture	Pure phase	Barite vein	0,710589	0,000008	-	-
VMO2-98 ank	Fracture	Pure phase	Ankerite vein	0,711167	0,000011	-	-

* Rb and Sr content of the bulk rock in ppm. Others are Rb and Sr content in the leachate in µg/l

The total Sr-content in the VMO2-98 sample is significantly higher than that in the VMO2-96 sample, whereas its $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is lower. This discrepancy between the two samples is due to barite contamination in VMO2-98 sample, as it is enriched in this phase compared to VMO2-96. Barite contamination affected the characteristics of every analysed fraction, as shown in figure 63, where the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is plotted as a function of 1/Sr. Hence the barite of VMO2-98 sample, with a $^{87}Sr/^{86}Sr$ value of 0.710589, lowers the isotopic composition of exchangeable Sr, carbonates Sr and detrital Sr. Vein ankerite may also have contaminated the sequential analyses as this mineral is also abundant in the VMO2-98 sample. The data

obtained on the VMO2-96 sample were consequently considered to be the most representative ones.

The residue essentially consists of biotite, K-feldspar, quartz and muscovite that represents the preserved Variscan metamorphic assemblage. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of residue of the VMO2-96 sample is 0.721714. As evoqued above, the lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the residue in the VMO2-98 sample is explain by a mixed extraction between the metamorphic phase and barite and/or ankerite veins.

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the exchangeable strontium from illites is representative of present-day fluid at equilibrium with illite in the basement. In the both sample, it is higher than the ankeritic synchroneous phase, involving a supply of radiogenic strontium. In the less contaminated VMO2-96 sample the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is 0.720880 and is closed to the metamorphic detrital phases. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of ankerite-siderite associated to illite display a lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.716468.

In VMO2-98 sample, the ankerite separated in vein (stage 2), displays a strontium isotope value of 0.711167. The later baritic vein in VMO2-97 sample displays the lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and is 0.710589.

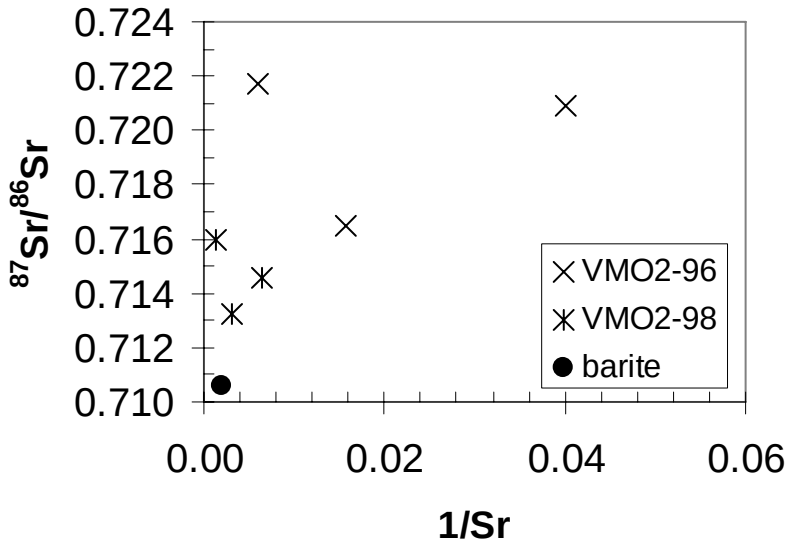


Figure 63 - $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus 1/Sr demonstrating the barite contamination

IV.2.6. Discussion

1) Oxygen isotope composition of fluids

Stage 1

The oxygen isotopic composition of the fluids having deposited the basement carbonates is calculated from the combined results of microthermometric measurements (see the companion paper) and the oxygen isotopic compositions of the carbonates. Petrographical studies have shown that ankerite is the main carbonate encountered in the basement, with siderite being subordinate. The mean homogenisation temperature measured in ankerite

(98°+/-22°C) was chosen for calcutating the oxygen isotopic composition of the fluid in order to avoid errors linked to the pressure corrections of the homogenisation temperatures. In this range of temperatures (80°-120°C) the fractionation between ankerite and H_2O varies between 21.7 and 16.6‰, respectively (Zheng, 1999). The $\delta^{18}O$ calculated from the fluid equilibrated with ankerite is comprised between -4.5 and +0.6‰$_{SMOW}$. If we assume that ankerite and siderite are at equilibrium both in temperature and isotopic composition, the fractionation between siderite and H_2O with the same temperatures range gives oxygen isotopic compositions of the fluid comprised between -2.7 and +2.4‰$_{SMOW}$ (Zheng, 1999). The fluid depositing the carbonates does not originate from deep waters but seems to characterize either meteoric-hydrothermal or strictly marine waters (Sheppard, 1986).

Stage 2-ankerite vein

The carbon and oxygen isotopic compositions of the vein ankerite from stage 2 are similar than the ones from stage 1 carbonates. This demonstrates a single source for the two carbonate occurrences. No microthermometric measurements are avalaible for the stage 2 vein ankerite. However, microthermometric measurements in stage 1 ankerite indicate a temperature increase during the fibrous crystal growth from centre to periphery (previous study), consistent with the temperatures >200°C recorded in barite. Hence we can calculate the fluid equilibrated with vein ankerite at intermediate temperatures assuming a continuous increase in temperature from stage 1 ankerite and barite of the stage 2. The $\delta^{18}O$ of the fluid at equilibrium with ankerite vein for this temperature range (110-140°C) is between -1 and +2 ‰$_{SMOW}$, respectively (Zheng, 1999) (tab. 15 and fig. 64). Hence under this assumption the fluid having precipitated the ankerite vein displays a strictly marine waters or a meteoric-hydrothermal origin as for fluids having precipitated carbonates from the stage 1 (Sheppard, 1986).

Stage 2-barite veins

The temperatures given by microthermometric measurements are in the range 220-250°C (previous part). The oxygen isotopic composition of the fluid equilibrated with barite is comprised between 7.5 and 9.4 ‰$_{SMOW}$ (Kusakabe and Robinson, 1977). This values range is caracteristic of deep fluids such as magmatic or metamorphic waters (Sheppard, 1986).

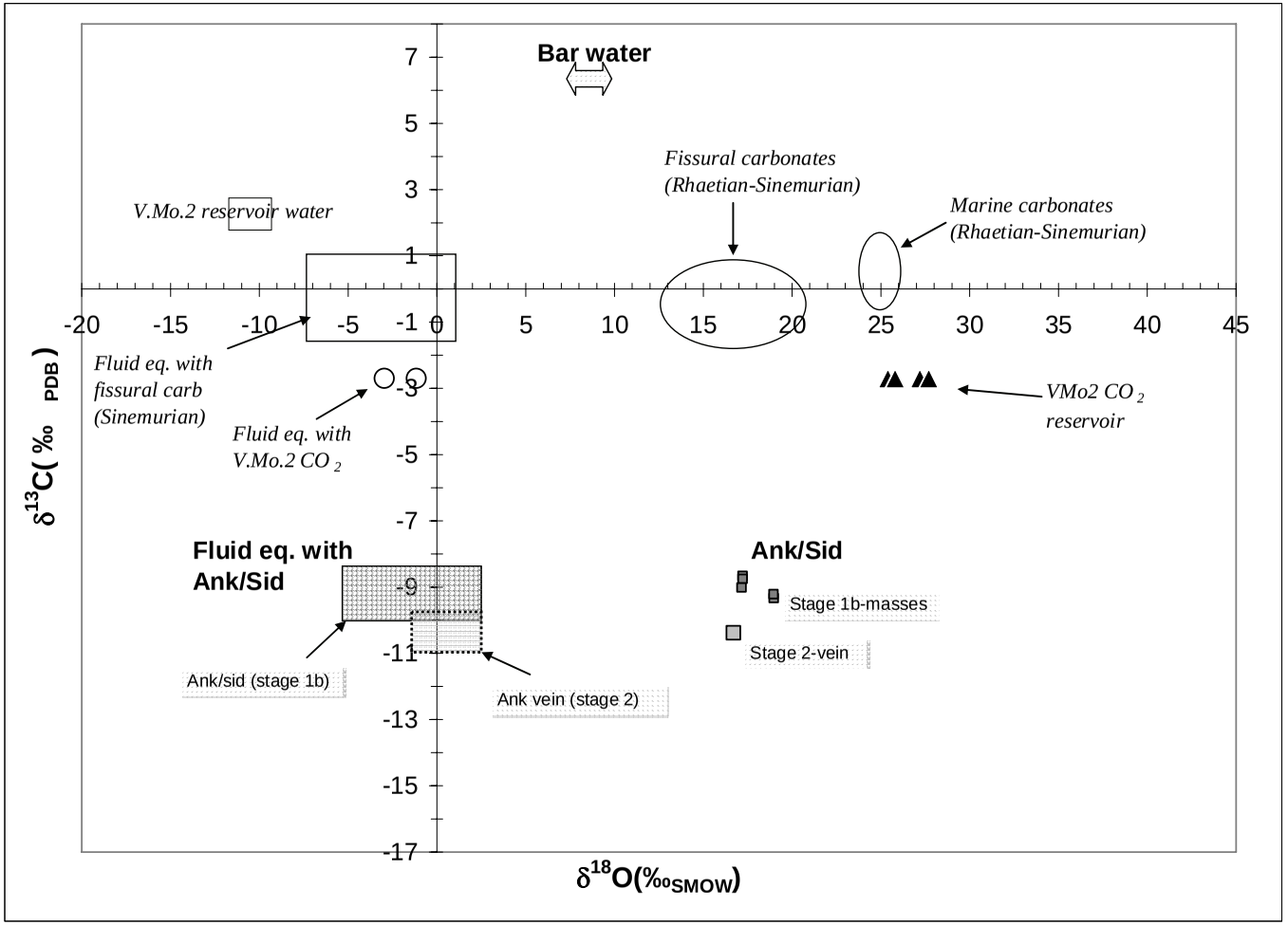


Figure 64 - $\delta^{13}C$ vs $\delta^{18}O$ graphe of mineral phases and fluids

2) Sedimentary fluid and deep fluids

Stage 1 is formed from moderately hot fluids with high salinities and with oxygen isotopic compositions comparable to that of overlying basinal brines (Shepherd, 2003, NASCENT project, 2005) (fig. 64). Both illite and ankerite-siderite assemblages display higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios than those of overlying carbonates (NASCENT project, 2005). This discrepancy can be due to the fact that illite and ankerite-siderite are formed by partial breakdown of biotite, which releases Rb and Sr with high specific $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios. A similar interpretation can be applied for vein ankerite despite the fewer available data, based on its $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio similar to that of overlying carbonates (NASCENT project, 2005). Hence it could mark also a fluid of basinal origin whithout Sr supply from biotite breakdown.

Pyrite is the dominant sulfur mineral in stage 1 paragenesis, hence we can consider that the dominant sulfur species in the fluid is H_2S. The fractionnation between pyrite and H_2S is small (Ohmoto, 1972) so we can consider that the $\delta^{34}S$ of H_2S is around -5 $‰_{CDT}$. Considering the observed temperatures range of the fluids, our datas demonstrate value intermediate between deep-origin sulfur (around 0$‰_{CDT}$) (Ohmoto & Rye, 1979) and sulphur from overlying sediments formed by thermochemical sulphate reduction by organic mater or by the thermal decomposition of organic mater (Ohmoto & Rye, 1979).

The carbon isotopic compositions of stage 1 and 2 carbonates, comprised between -9.3 and -8.1$‰_{PDB}$ are ^{13}C-depleted. These values are markedly different from the ones of the overlying sediments (fig. 64), they therefore require another source than marine carbon. The Montmiral reservoir CO_2 is assumed to be of deep origin (Blavoux and Dazy, 1990, NASCENT project, 2005). Concerning an exclusive deep-seated carbon in the basement The isotopic composition of the supercritical CO_2 having deposited the carbonates is calculated in the range -8.5 to -11$‰_{PDB}$, i.e. outside the range of mantle-derived CO_2 (i.e. -6 to -8$‰_{PDB}$) (Deines and Gold, 1973, Blavoux and Dazy, 1990). Our data imply a mixing between deep-seated carbon and a ligher carbon source. The ligher carbon cannot be derived by oxidation of metamorphic graphite, as the temperatures reccorded by carbonates are to low to destabilise graphite. Immature oils having migrated from the Triassic-Hettangian reservoirs into the basement with the basinal brines are a possible source of the lighter carbon from basement reservoirs.

The oxygen isotopic composition of the fluid associated with barite precipitated at high temperature and from moderate salinity fluids indicates a deep origin (mantellic and/or crustal) (Sheppard, 1986). The barite $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is not specific as it can be derived either from the overlying sediments (NASCENT project, 2005) or from a deep source, by comparison with other data sets from the French Massif Central (Downes and Duthou, 1988, Lenoir et *al*., 2000). In the previous part, we have seen that barite has also trapped carbonic fluid inclusions. This CO_2-component is assumed to be of deep origin (Blavoux and Dazy, 1990, Pauwels et *al*., unpublished). The interpretation that the late barite precipitated due to the migration of deep CO_2 through the basement is in agreement with its aquo-carbonic fluid inclusions content, with the high homogenisation temperatures of associated aqueous fluid inclusions and with the oxygen isotopic composition of the barite sulfate.

For sulfur isotope composition of the fluid, we consider that it corresponds directly to the sulfur isotope composition of the barite (19.3 $‰_{CDT}$). Indeed the barite corresponds to a single stage of deposition without any other concomitant sulfur mineralization and the previous pyrite grains seem to not been destabilized. The value of 19.3 $‰_{CDT}$ for the sulfur composition of the fluid equilibrated with later barite is closed to Triassic to Jurassic marine

dissolved sulfate (Claypool et *al*., 1980). Hence isotopic data clearly show an origin of the barite by mixing between a deep fluid, either metamorphic or magmatic, and a fluid of marine origin originating from overlying sediments (as implied by the $\delta^{18}O$ and $\delta^{34}S$ values of the barite sulfate, respectively).

We have seen previously that unmixing of a homogenous CO_2-H_2O fluid predated the illite-carbonate-pyrite pervasive alteration of the metamorphic basement. The present geochemical study seems to confirm the interpreation that the supercritical CO_2-enriched unmixed end-member migrated in the overlying sedimentary strata, thereby displacing the saline formation waters, in particular towards the basement (Gunter et *al*., 2004).

The presence of primary aquo-carbonic fluid inclusions (previous part) and the geochemical datas for the later barite vein, could demonstrate a second CO_2 influx stage.

Table 15 - Summary of the fluid characteristics of alteration and fracturing stages affecting the V.Mo.2 basement (previous part and the present study)

Paragenesis	$\delta^{13}C$ / $\delta^{34}S$ (‰$_{PDB}$ or ‰$_{CDT}$)	$\delta^{18}O$ (‰$_{SMOW}$)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Salinity of aqueous fluid	T range (°C)	$\delta^{18}O_{fluid}$ (‰)
K-felspar Fluorapatite						
Illite			0,720880	8,3-23,9 NaCl wt %	80-100	
Ank/Sid	-9.2 to -8.7	17,2 to 19	0,716468	6,2-26,5 NaCl wt %	80-120	-4,5 to +2,4
Pyrite	-5,5 to -4					
Ankerite	-10,4	16,7	0,711167		110-140 (?)	-1,0 to +2,0
Barite	19,1 to 19,4	12,6 to 13,1	0,710589	5,1-10,7 NaCl wt %	220-250	+7,5 to +9,4

Isotope composition of equilibrated fluids were performed with severals equations (Kusakabe and Robinson, 1977, Ohmoto, 1972, Ohmoto and Rye, 1979, O'Neil *et al.*, 1969)

IV.2.7. Conclusion

The present geochemical study of the Paleozoic basement cored in V.Mo.2 borehole was launched in order to better constrain the origin of the fluids previously identified (see the companion paper,) and thereby to precise the paths of the different fluid end members. The present geochemical approach, combined with previous petrographic and microthermometric data and interpretations, have allowed the alteration and fracturation of the basement below the Montmiral CO_2 natural reservoir, to be consistently clarified.

The V.Mo.2 Paleozoic basement has undergone a pervasive alteration by basinal fluids which migrated from overlying sedimentary formations through the substratum. This pervasive alteration is predated by a first unmixing stage of the deep CO_2-H_2O fluids. The upward migration of demixed supercritical CO_2 could involve saline waters displacement into the basement. Latter the basement has undergone a fracturing stage with notably barite precipitation which trapped carbonic deep origin fluids. This stage might correspond to a second deep CO_2 influx.

L'étude du socle avait pour but d'accéder aux conditions de remplissage du réservoir de CO_2 de Montmiral, traversé par le forage V.Mo.2. En effet des études antérieures ont montré une origine profonde pour ce CO_2 (Blavoux et Dazy, 1990 ; Pauwels et *al.* non publié). De plus le socle métamorphique directement sous-jacent au réservoir gréseux est susceptible d'avoir interagit avec les fluides circulant dans la couverture sédimentaire (Boiron et *al.* 2002 ; Fourcade et *al.* 2002) notamment carbonique dans le cas d'une alimentation latérale.

L'étude pétrographique (minéralogique, inclusions fluides) et microthermométrique ont permis d'apporter différents résultats :

- les inclusions fluides carboniques sont associées aux stades de fracturation 1 et 2 du socle préalablement déterminés pétrographiquement. La paragenèse du stade 1 est la suivante : association feldspath potassique et fluorapatite, puis association à illite, carbonates et pyrite. La paragenèse du stade 2 correspond à de veinules d'abord d'ankérite, puis de barytine. Les inclusions fluides carboniques ont été détectées dans la fluorapatite, dans des microcracks recoupant le quartz et reliés aux feldspaths et fluorapatites et dans la barytine.

- la microthermometrie des différentes générations d'inclusions fluides carboniques montrent une possible démixion en deux stades d'un fluide initialement homogène à CO_2-H_2O : 1) avec 550-600 bars et 300°C, 2) avec 300-400 bars et 200°C;

- le stade 1 est marqué par de la fracturation en domaine fragile, localement avec des structures formées sous fortes pressions fluides. La salinité des inclusions aqueuses, l'isotopie $\delta^{13}C$-$\delta^{18}O$ et les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ sur carbonates montrent des circulation de fluides de type basinaux. Les différentes générations d'inclusions fluides carboniques détectées semblent donc post-paléozoïques et alternent avec des phases d'invasions de fluides de bassins;

- les microstructures observées en association avec le stade 1 montrent une fracturation assistée par les fluides et démontrent ainsi des conditions de géopression nécessitant la présence d'une barrière imperméable. Les pressions déterminées par microthermométrie sur les inclusions à CO_2, requièrent pour les circulations de fluides carboniques une mise en place sous une importante couverture sédimentaire (~2000 m d'épaisseur). Ces deux conditions (présence d'une barrière imperméable et importante couverture sédimentaire) sont réunies au cours de deux périodes dans l'évolution du Bassin de Valence où les marnes du Domérien à l'Oxfordien Moyen étaient déjà déposées: 1) au Crétacé inférieur-Paléocène, qui correspond au début de l'uplift lié à l'orogenèse pyréenéenne 2) au Miocène dont le contexte est l'orogenèse alpine.

- la barytine du stade 2, qui constitue la dernière phase minéralisée affectant le socle, montre la circulation de fluide aqueux plus chaud (220-250°C) de salinité globalement plus faible que pour le stade 1. Le $\delta^{18}O$ du fluide à l'équilibre avec cette barytine indique des fluides d'origine profonde (magmatique ou métamorphique). La barytine marquerait donc à elle seule un stade de circulation de CO_2 dans le socle.

V. Les niveaux Triasico-Sinémuriens, sièges de circulations intenses

V.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les études réalisées sur les différentes carottes des niveaux du Rhétien au Sinémurien (fig. 65).

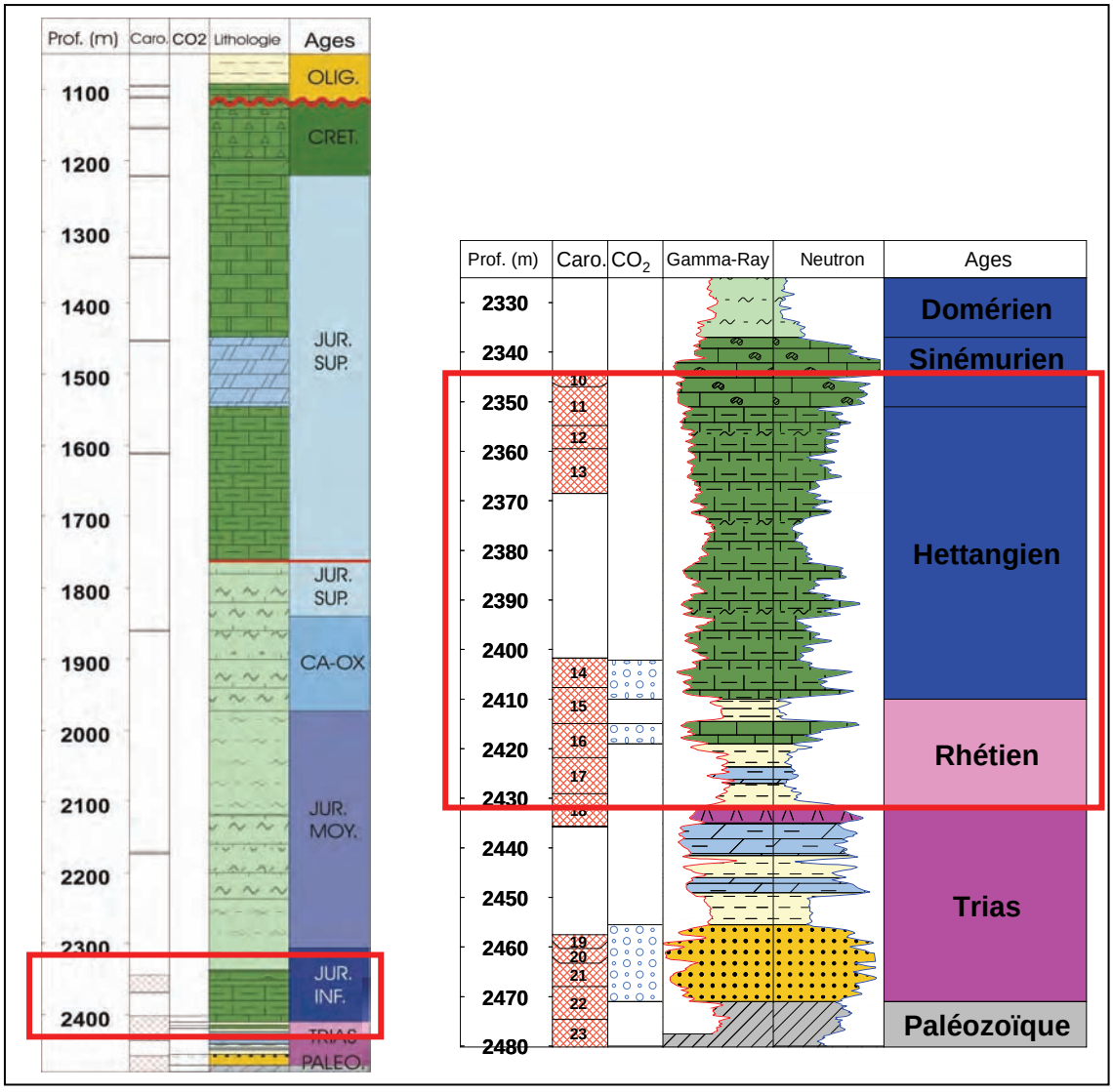


Figure 65 - Emplacement des niveaux du Rhétien au Sinémurien par rapport à V.Mo.2

La première partie présente les différentes séquences diagénétiques déterminées à partir des observations en microscopie classique, en cathodoluminescence et en fluorescence. La deuxième partie présente les variations des compositions chimiques des diverses phases minérales observées en pétrographie. La troisième partie montre les résultats de l'étude des

inclusions fluides qui permettent de déterminer les différents types de fluides ayant circulé à travers les fractures et de déterminer les conditions de pression et de température de ces circulations. Les deux dernières parties consistent en l'analyse des isotopes des minéralisations fissurales afin d'apporter des éléments dans l'origine des fluides ayant précipité ces phases minérales.

V.2. PETROGRAPHIE

Lors du projet NASCENT les minéralisations fissurales recoupant les niveaux du Trias à l'Hettangien (2471-2355 m) ont été décrites (Pearce et *al.*, 2003). Dans la présente étude, l'analyse des carottes a été réalisée du Rhétien au Sinémurien (2432-2337 m) et confirment la présence dans ces niveaux de minéralisations fissurales variées (carbonates, sulfures, sulfates). Pour une description détaillée du Trias il est recommandé de se référer à l'étude de Pearce et *al.* (2003). L'ensemble des observations pétrographiques est présentée en annexe 4.

V.2.1. Description lithologique générale (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962)

1) Trias

Le Trias atteint une épaisseur de 38,9 m (fig. 22). Il est composé de la base au sommet :

- de grès moyen à grossier d'une épaisseur de 15,5 m, constituant un niveau réservoir de CO_2 correspondant à la zone Z1 d'exploitation. Ce niveau a été étudié lors du projet NASCENT (Pearce et. al 2003)
- d'argiles de 6,5 m d'épaisseur ;
- de dolomie argileuse de 3 m d'épaisseur ;
- d'argile et d'anhydrite de 4,5 m d'épaisseur;
- d'un niveau dolomitique, argileux et anhydritique atteignant une épaisseur de 6,5 m ;
- d'un niveau d'anhydrite de 2,9 m d'épaisseur. Ces deux derniers niveaux ont été étudiés par Pearce et *al.* (2003).

2) Rhétien

Le Rhétien atteint une épaisseur de 22,1 m (fig. 22). Il est composé de bas en haut par :

- un fin niveau gréseux grossier et poreux de 0,6 m d'épaisseur. Ce niveau a été étudié lors du projet NASCENT (Pearce et *al.* 2003) ;
- un niveau composé d'argile, de dolomie argileuse, de calcaire dolomitique et de grès. Ce niveau atteint une épaisseur de 12,5 m. Des prélèvements y ont été effectués par Pearce et *al.* (2003). Dans le cadre de ce travail 8 échantillons ont été prélevés (VMO2-94 à VMO2-87). Cependant les échantillons VMO2-89 à VMO2-87 correspondent à des calcaires à texture de type grainstone. Or leur positionnement par rapport aux profondeurs du forage, les placent dans ce niveau où les faciès sont complètement différents (calcaire micritique dolomitisé plus ou moins détritique et grès). Il semblerait donc que le niveau calcaire de type mudstone à grainstone du Rhétien présente une épaisseur plus importante vers la base que celle préalablement définie par la S.N.P.A.

(S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Ceci est d'ailleurs visible avec la diagraphie Gamma Ray en figure 22, qui présente au sommet de ce niveau un saut vers des valeurs plus faible montrant une diminution importante des argiles.

- des calcaires argileux et des calcaires de type grainstone, de 4,5 m d'épaisseur. Ce niveau est actuellement exploité et correspond à la zone Z2 d'exploitation. Ce niveau a été échantillonné (VMO2-86 à 83). Les échantillons présentent à la fois des textures de type grainstone à ciment sparitique (VMO2-83), et/ou matrice micritique (VMO2-89), des textures de type wakestone à packstone (VMO2-85, VMO2-84), et des textures de type mudstone (VMO2-86,VMO2-82). Comme nous venons de le voir les échantillons VMO2-89 à VMO2-87 sont considérés comme appartenant également à ce niveau.
- un niveau sommital d'argile verte et de grès argileux de 4,5 m d'épaisseur.

3) Hettangien

L'Hettangien atteint une épaisseur de 59 mètres et est composé d'une alternance de calcaire argileux et de marnes argileuse (fig. 22). La base de l'Hettangien a montré la présence de CO_2 lors des tests de forage (S.N.P.A. - Pochitaloff, A., 1962). Sept échantillons ont été prélevés dans cette zone (VMO2-82 à 76). Le sommet de l'Hettangien marque la limite supérieure d'échantillonnage de Pearce et. al (2003). Le sommet a également été échantillonné (VMO2-74 à 71) dans le cadre de cette étude. La base de l'Hettangien est principalement composée de calcaire micritique détritique à quartz, pyrite, débris ligneux et glauconite, puis devient bioclastique à texture de type wakestone. Le calcaire du sommet de l'Hettangien correspond à une biomicrite à texture de type wakestone, à lamellibranches et débris d'échinodermes.

4) Sinémurien

Le Sinémurien atteint une épaisseur de seulement 14 m et est composé de calcaire argileux (fig. 22). Onze échantillons ont été prélevés (VMO2-70 à 60). Les calcaires du Sinémurien sont tous bioclastiques mais présentent des textures plus hétérogènes que les niveaux sous-jacents allant de wakestone à packstone. Certains échantillons montrent un litage millimétrique marqué par une alternance entre des niveaux plus riches en pellets et des niveaux plus riches en bioclastes. Des niveaux de silicification on été observés lors de l'échantillonnage.

V.2.2. Evolution diagénétique

Malgré la discontinuité des carottes, une évolution diagénétique globale a pu être établie à partir de la pétrographie et de la caractérisation de « faciès » de calcite en cathodoluminescence (CL) et en fluorescence (FL) (fig. 66 et annexe 4). Cette évolution diagénétique se décompose en six grands stades.

1) Séquence 1

Nous avons tout d'abord les processus de **diagenèse précoce** surtout visibles dans les calcaires à texture de type grainstone. Localement un premier ciment isopaque prismatique se forme autour des bioclastes ou des pellets. Ce ciment est difficilement individualisable en cathodoluminescence, mais il présente une fluorescence en vert clair. Certains échantillons montrent une micritisation des bioclastes et cristallisation concomitante de pyrite framboïdale (surtout visible dans VMO2-83). Généralement les bioclastes ont subit une dissolution

moldique de leur test faisant disparaître leur structure interne. Ce vide est colmaté par de la calcite microsparitique. Les vides intergranulaires des bioclastes sont cimentés par de la calcite sparitique. La micrite des bioclastes est de couleur orange en cathodoluminescence, la microsparite de luminescence orange foncé et le ciment sparitique est de luminescence orange foncé ou zoné. Dans les calcaires de texture micritique, la matrice luminesce en orange vif. Lorsque des entroques sont observés, certains présentent un ciment syntaxial. Ce ciment syntaxial peut être finement zoné et contenir des inclusions fluides à hydrocarbures ce qui indiquerait une mise en place plus tardive que pendant la diagénèse précoce ou une migration d'hydrocarbure précoce dans l'évolution diagénétique. Une phase de cristallisation de quartz automorphe a été observée dans la matrice de l'échantillon VMO2-84. Dans l'échantillon VMO2-92 une phase de dolomitisation précoce semble avoir lieu.

2) Séquence 2

Une phase de **dissolution** affecte les bordures de la première phase de **fracturation (F1)**. Ceci est visible microscopiquement avec la bordure des épontes irrégulières. Macroscopiquement ces fractures sont sinueuses et leurs bordures irrégulières, ce qui traduit une mise en place anté-compaction. Ces fractures sont d'abord remplies par de la pyrite en cristaux millimétriques sub-automorphes (**Pyr I**). Ensuite de la **calcite fibreuse** cristallise dans des fines fractures affectant la Pyr I et autour des cristaux. L'allongement maximal des cristaux est globalement horizontal par rapport aux carottes. La deuxième phase (**Cal I**) est de la calcite sparitique hétérogranulaire très turbide en lumière polarisée non analysée. En cathodoluminescence, elle apparaît peu ou non zonée et de couleur orange vif, due aux nombreuses inclusions, le fond luminesce en orange. En fluorescence, un bon nombre de ces inclusions fluoresce dans le jaune-vert et montrent une présence importante d'inclusions fluides à hydrocarbures, primaires. Aucune zonation de fluorescence intracristalline n'a été observée. Dans certains échantillons à texture de type grainstone les ciments sparitiques intergranulaires dans la matrice encaissante sont difficilement différentiables de la calcite fissurale. En ce qui concerne la pyrite « matricielle » elle devient localement de plus en plus abondante aux abords des fractures F1. Ces deux observations montrent que lors du remplissage des fractures, une possible précipitation a pu s'effectuer dans la matrice avoisinante.

3) Compaction

La phase de **compaction** semble s'effectuer pendant et après la séquence 2. En effet nous avons vu que macroscopiquement ces fractures étaient sinueuses et la présence de calcite fibreuse recoupant la Pyr I avec une croissance horizontale peut être un indice d'une précipitation syn-compaction.

4) Séquence 3

Cette phase de fracturation (F1') semble emprunter les fractures préexistantes de la séquence 2. Il est d'ailleurs difficile de les distinguer réellement. Il est possible que ce soit en fait la même séquence. Nous avons tout d'abord cristallisation de pyrite en petits cristaux de 50 µm (**Pyr II**) qui semble être remplacée dans le Sinémurien par une cristallisation de sphalérite (**Sph I**). Dans VMO2-84, le sulfure est concomitant de la formation de fines baguettes de barytine (**Bar I**). La barytine présente des inclusions fluides de très petite taille, fluorescentes. Ensuite vient cristalliser de la calcite d'un faciès identique à la Cal I, que se soit en lumière naturelle, en cathodoluminescence et en fluorescence et qui a donc été

nommée **Cal I'**. Cette calcite remplace localement la barytine. Dans le Sinémurien et l'Hettengien, la Cal I' est accompagnée de cristallisation d'ankérite (**Ank I**) et de quartz (**Qtz I**). Ank I et Qtz I sont xénomorphes et remplissent des interstices.

5) Séquence 4

La deuxième phase de **fracturation (F2)** bien individualisée, présente des formes droites et régulières ainsi que des bordures droites. Les bordures des épontes présentent une coupure nette avec les fractures. Localement la première phase minérale de cette séquence est une calcite finement fibreuse (**Cal II**), limpide en lumière naturelle. En macroscopie ces fractures sont assez courtes, parfois en formes de cône s'élargissant de plus en plus et s'arrêtant sur des joints argileux. Certaines de ces fractures traversent en partie ces joints et démontrent qu'elles sont compactionnelles, contemporaines de la formation des joints argileux. En cathodoluminescence aucune zonation n'est visible, ceci est probablement du aux fins cristaux fibreux. En fluorescence, la petite taille des inclusions fluorescentes ne permet pas de déterminer si ce sont des inclusions fluides ou d'un autre type. Dans le Sinémurien deux échantillons ont montré de la silicification (VMO2-70 et VMO2-63). Dans VMO2-63 la silicification a cimenté des figures d'échappement de fluide. Nous pourrions donc avoir pour certains échantillons une phase de **compaction** à ce stade avec cristallisation synchrone de Cal II. Conséquemment une cristallisation de calcite semble présenter deux faciès différents pour une même phase. Le premier faciès (**Cal IIIa**) correspond à des cristaux allongés, turbides au centre et limpides en bordure ou turbides en totalité. En cathodoluminescence, le centre riche en inclusions est orange vif (luminescence de « défauts » cristallins) et la périphérie est grossièrement zonée avec une luminescence devenant orange plus foncé. Le deuxième faciès (**Cal IIIb**) correspond à des cristaux relativement plus trapus, plus limpides pouvant localement être géodiques et présenter l'habitus de calcites en dent de chien. En cathodoluminescence, ce faciès est finement zoné. Le coeur des cristaux quand il est limpide, présente une zonation de type « intrasectoral » (Paquette et Reeder, 1990) entre du orange et du orange clair. Ensuite la zonation est concentrique avec des luminescences similaires à celles du coeur. En bordure des cristaux, la luminescence est orange foncé et les zonations concentriques sont plus ou moins visibles. En fluorescence, pour les deux facies de calcite III, aucune zonation n'a été observée et les inclusions fluides à hydrocarbures apparaissent secondaires, en bordures de cristaux ou dans des micro-cracks. La fluorescence est principalement jaune-vert, et plus rarement en jaune-orange. Localement ces deux types de fluorescence se retrouvent dans des inclusions appartenant aux mêmes plans. Postérieurement à ces croissances calcitiques de la dolomite baroque cristallise (**Dol II**). Cette dolomite a été observée sur plusieurs lames minces et semble remplir les vides intergranulaires de la calcite IIIb. Sur seulement 2 lames minces (VMO2-84 et VMO2-76) de la barytine a été observée (**Bar II**) sous forme de petite plage anhédrale dans la calcite (antérieure ?). Sur ces deux mêmes lames minces de la dolomite a cristallisé localement (Dol I) avant la calcite III.

6) Séquence 5

La dernière phase de **fracturation (F3)** réemprunte F2 avec une cristallisation de calcite assez limpide, trapue, automorphe et géodique en lumière naturelle. Elle constitue donc un deuxième faciès de calcite en dent de chien. En cathodoluminescence elle apparait rouge-noir et sans zonation. En fluorescence des inclusions fluides à hydrocarbures ont été observées de types secondaires. Cette phase n'a été rencontrée que dans une seule lame mince du Rhétien (VMO2-82).

V.2.3. Echantillons VMO2-92 et VMO2-90

Ces deux échantillons présentent une évolution diagénetique singulière par rapport aux autres échantillons. Ils ont été échantillonnés dans le niveau d'argiles noires à calcaire dolomitisé et à niveaux gréseux (cf. log figure 22 et fiche de diagenèse en annexe 4). En lame mince, ces calcaires sont micritiques à passées détritiques (argiles, quartz, feldspath) et sont dolomitisés. La fracturation est de type hydraulique avec précipitation d'ankérite/dolomite puis de calcite anhédrale partiellement corrodée. Cette calcite contient quelques inclusions fluides à hydrocarbures primaires. La calcite est suivie par une phase de précipitation d'anhydrite (Anhy I) et de quartz. L'anhydrite remplace la calcite et le quartz remplace à la fois l'anhydrite et la calcite. Locallement de la dolomite à habitus baroque a précipité mais sa chronologie est incertaine. Elle se placerait soit après la calcite soit après le quartz. La roche est également fracturée par des veines remplies uniquement par de d'anhydrite. Cependant il n'a pas été possible de déterminer si cette génération correspondait à la première ou si c'était une deuxième génération d'anhydrite. Il est difficile de rattacher cette succession de phases minérales à la séquence diagénétique déterminée pour les autres échantillons. Dans l'étude diagénétique effectuée par Pearce et. al (2003) une phase d'anhydrite a été détectée et replacée dans la deuxième paragénèse à sulfure (fig. 66).

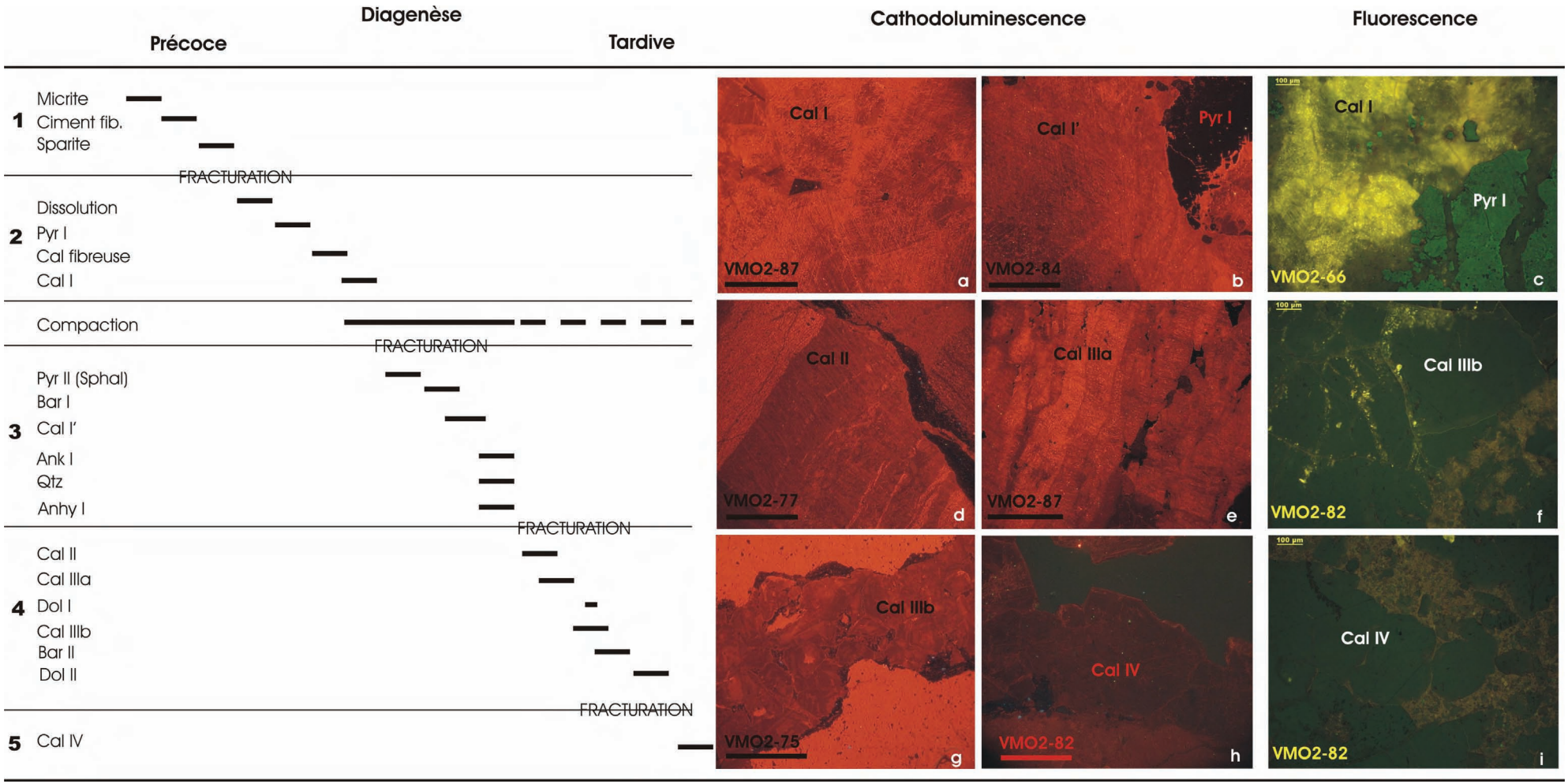


Figure 66 - Evolution diagenétique des calcaires du Rhétien au Sinémurien
Pour les photos en cathodoluminescence la barre d'échelle représente 1 mm.

V.2.4. Comparaison avec l'étude pétrographique de Pearce et al. (2003)

Comme nous l'avons stipulé au-dessus, l'étude diagénétique effectuée pendant le projet NASCENT a été focalisée sur les niveaux du Rhétien à l'Hettangien. L'étude pétrographique évoquée ci-dessous, sur les niveaux du Rhétien au Sinémurien peut donc être comparée à l'étude de Pearce et *al.* (2003), afin de déterminer les similitudes et les différences (tab. 16).

La séquence 1 décrite par Pearce et *al.* (2003) (tab. 16) appartient à des ciments observés dans le Trias, elle n'est donc pas comparable à nos données.

Au niveau des phases non carbonatées les deux successions sont similaires au niveau des deux premières séquences. Par contre la barytine II n'a pas été observée pendant le projet NASCENT. Les différences majeures se situent au niveau des phases carbonatées. Pearce et *al.* (2003) font intervenir la calcite riche en inclusions à hydrocarbures plus tardivement que dans la présente étude. En ce qui concerne la calcite au faciès en dent de chien, la présente étude l'associe à une barytine et une dolomite tandis que Pearce et *al.* (2003) n'ont pas observé cette association. Dans l'étude du projet NASCENT les phases de carbonates déterminées sont plus nombreuses. Ces différences montrent la complexité dans la détermination des différentes générations de carbonates.

Cependant malgré cette complexité entre les générations de carbonates, une observation conjointe en fluorescence et en cathodoluminescence de la calcite riche en inclusions à hydrocarbures (cal I) et de la calcite en dent de chien observées par Pearce et *al.* (2003) et dans la présente étude, semble démontrer leur similitudes :

- Dans les deux études la calcite I est en cristaux trapus très clivée et très turbide. En cathodoluminescence elles présentent le même faciès avec un fond orange foncé dans lequel de nombreuses inclusions induisent une luminescence orange clair à vif. En fluorescence elles sont dans les deux cas très riches en inclusions fluides à hydrocarbures. Cependant les couleurs de fluorescence divergent mais ceci est peut-être dû aux conditions d'observations différentes, c'est-à-dire à des longueurs d'onde d'observation différentes.
- La calcite en dent de chien, que se soit dans l'étude de Pearce et *al.* (2003) (calcite II) ou la présente étude (Calcite IIIb), se présente en cristaux avec l'habitus en dent de chien. Elles présentent un cœur plus ou moins riche en inclusions et des bordures devenant limpides. En cathodoluminescence, la zonation est identique avec un cœur de luminescence orange clair à orange avec une zonation sectorale. Les bordures montrent une fine zonation concentrique plus ou moins visible avec une luminescence plus foncée que les cœurs. En fluorescence cette calcite présente des inclusions principalement secondaires et en quantité moindre par rapport à la calcite I.

La ressemblance en lumière naturelle, en fluorescence et en cathodoluminescence entre la calcite I et II de Pearce et *al.* (2003) et la calcite I et IIIb de la présente étude, nous amène à supposer qu'elles correspondent chacune à la même génération, malgré des disparités dans les séquences diagénétiques.

Tableau 16 - Comparaison entre la séquence diagénétique de Pearce et al. (2003) et la présente étude

Pearce et al. (2003)			Présente étude	
Diagenetic sequence	Association	Paragenesis	Séquence diagénétique	Paragenèse
Seq 1	Sulphate(I)	(Sr)-barite (Ba)-strontianite Quartz		
Fracturing stage F1			Fracturation 1	
Seq 2	Sulphide(I) reactivates Sulphate(I)	Pyrite Dolomite(I)	2	Pyr I Cal fibreuse Cal I
Fracturing stage F2			Fracturation 2	
Seq 3	Sulphide(II)	Galena Sphalerite Fe-Dolomite (II) Sulphate(II) Anhydrite Quartz	3	Pyr II (sphalérite) Bar I Cal I' Ank I Anhy I* Quartz
Fracturing stage F3				
Seq 4	Dolomite (III)	Quartz ??		
Fracturing stage F4			Fracturation 3	
Seq 5	Calcite (I)		4	Cal II (local)
Fracturing stage F5			Fracturation 4	
Seq 6	Calcite (II)		4	Cal IIIa Dol I IIIb (Bar II) Dol II
			Fracturation 5	
			5	Cal IV (local)

*Cette phase d'anhydrite correspondrait à celle observée dans VMO2-92 et VMO2-90. Mais rien ne permet de confirmer cette position et cette analogie avec l'anhydrite détectée par Pearce et. al (2003).

Malgrè la discontinuité et la non-orientation des carottes, la fluorescence et la cathodoluminescence ont été des outils utiles pour retrouver certaines générations de calcites fissurale à travers les formations du Rhétien au Sinémurien. Dans la succession paragénétique présentée dans le tableau 16 ci-dessus, deux générations de calcite fissurales apparaissent bien distinctement dans chaque unité sédimentaire et ont pu être reliées à l'étude réalisée lors du projet NASCENT (Pearce et *al.*, 2003 ; Shepherd, 2003 ; NASCENT project final report, 2005 ; Pauwels et *al.*, non publié) :

- la calcite de génération I, sparitique, riche en inclusions fluides primaires à hydrocarbures.

- la calcite de génération IIIb, à faciès en dent de chien. C'est dans cette génération que des inclusions primaires à CO_2 ont été détectées par Shepherd (2003), en bordure externe des cristaux.

Ces deux générations de calcite ont été étudiées plus en détail, relativement aux autres. Dans la suite du manuscrit, par simplification la totalité des générations de carbonates fissuraux ont été partagés en trois groupes : i) groupes des séquences diagénétiques 2 et 3 (calcite fibreuse, calcite I, calcite I') ; ii) groupe de la séquence 4 (calcite II, calcite IIIa et IIIb, dolomite I et dolomite II ; iii) la calcite IV observée localement dans une lame mince.

V.3. ANALYSES MICROSONDES

En pétrographie, une séquence diagénétique a été établie au niveau de la fracturation recoupant les niveaux du Rhétien au Sinémurien. Cette fracturation est essentiellement composée de carbonates, de sulfures et de sulfates. Les générations de carbonates observées en pétrographie ont été distinguées principalement par cathodoluminescence et par fluorescence. La microsonde électronique a été utilisée dans le but d'observer une possible différenciation chimique corrélable aux différenciations pétrographiques. La microsonde électronique a été également utilisée sur les sulfures et les sulfates pour détecter des différences chimiques et également observer les éléments en trace, marqueurs de contexte particulier.

V.3.1. Résultats

1) Sulfures

Le tableau 17 résume les formules structurales de quelques échantillons. La totalité des analyses est donnée en annexe 7. Les analyses par microsonde électronique des sulfures ont été replacées dans un diagramme S et Fe. Ces analyses ont été regroupées selon les générations et selon les lames minces (fig. 67). Les analyses diffèrent peu selon les générations ou les occurrences. Par contre il y a une différence nette des pyrites du Sinémurien dont les points d'analyses sont tous sous la droite S=2Fe (excepté un point). Pour les éléments en traces (Co, Ni, Cu, Pb, As, Zn), les analyses donnent peu d'indication peut-être de part la limite de détection trop importante. La seule variation visible est la forte teneur en Ni pour certains grains de la pyrite II qui entraîne un éloignement des points d'analyse par rapport à la droite de pente -1 (fig. 67). Cette phase de Pyr II n'est visible que sur une seule lame mince, dans le Rhétien calcaire (VMO2-87).

Tableau 17 - Moyenne des formules structurales des pyrites du Rhétien au Sinémurien

Echantillon	Formation	Stade	Fe (atome)	S (atome)	Ni (atome)	Somme	Nombre analyse
VMO2-87	Rhétien	Pyr I	0,986	2,013	0,000	2,999	5
VMO2-87	Rhétien	Pyr II	0,976	2,007	0,017	3,000	3
VMO2-80	Hettangien	Marcassite	1,013	1,986	0,000	2.999	2
VMO2-66	Sinémurien	Pyr I	1,023	1,976	0,000	2,999	6

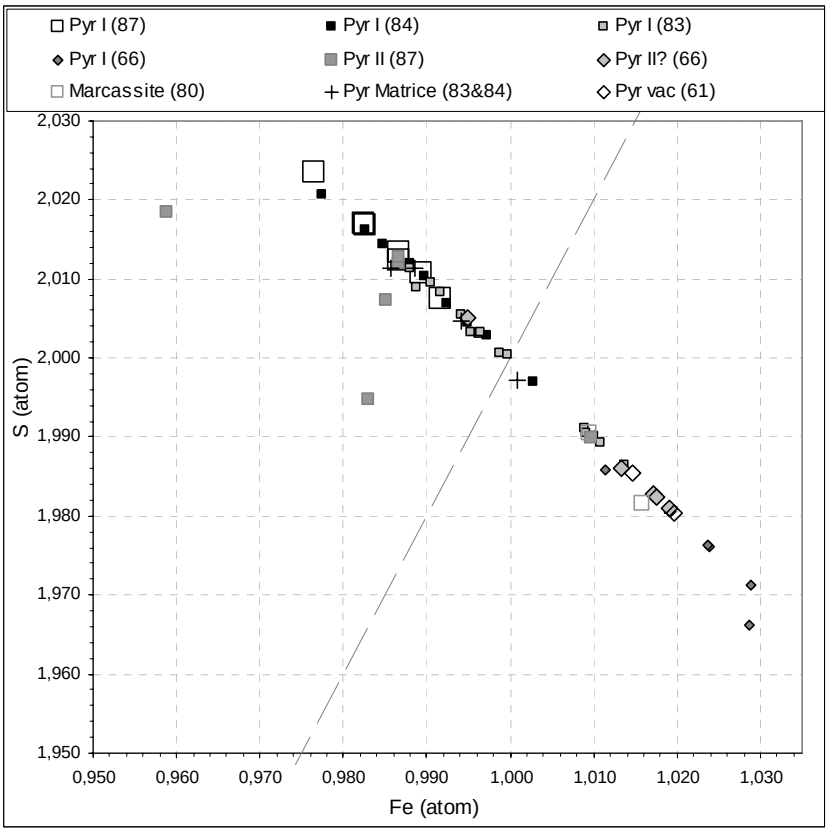


Figure 67 - Diagramme S - Fe (atome) des pyrites du Rhéto-Sinémurien
La ligne en pointillés correspond à S=2Fe

2) Carbonates

Le tableau 18 résume les formules structurales calculées à partir des analyses à la microsonde électronique. La totalité des analyses est donnée en annexe 6.

En ce qui concerne les matrices elles correspondent selon les échantillons à des micrites, des microsparites intragranulaires, des sparites intergranulaires ou des ciments précoces isopaques autour des bioclastes. Les points d'analyse des matrices sont assez dispersés pour le Rhétien et l'Hettangien et relativement plus regroupés pour le Sinémurien. La matrice du Sinémurien est d'ailleurs la plus riche en $CaCO_3$ (fig. 68). Si l'on regarde par type de cristallisation, les points d'analyse sont assez dispersés relativement aux calcites fissurales (cf. ci-dessous) (fig. 69).

Tableau 18 - Moyennes des formules structurales des carbonates du Rhétien au Sinémurien

Echantillon	Formation	Stade	Ca	Fe	Mg	Mn	Somme	Sr (ppm)	N
-	Rhétien	Matrice	0,976	0,008	0,014	0,002	1,000	250	35
-	Hettangien	Matrice	0,979	0,005	0,014	0,001	0,999	339	9
-	Sinémurien	Matrice	0,987	0,007	0,004	0,001	1,000	205	8
-	-	Cal I	0,979	0,011	0,008	0,001	0,999	304	53
-	-	Cal I'	0,973	0,013	0,011	0,002	0,999	355	39
-	-	Cal II	0,969	0,014	0,015	0,001	0,999	822	15
-	-	Cal IIIa	0,976	0,010	0,011	0,001	0,999	726	24
-	-	Cal IIIb coeur	0,978	0,011	0,009	0,001	0,999	761	50
-	-	Cal IIIb bord	0,969	0,015	0,015	0,001	0,999	223	47
-	-	Cal IV	0,959	0,028	0,011	0,001	0,999	277	25
VMO2-76	Hettangien	Ank I	1,085	0,314	0,595	0,005	1,999	-	5
VMO2-76	Hettangien	Dol I	1,019	0,168	0,808	0,004	2,000	-	5

VMO2-63	Sinémurien	Ank I	1,016	0,358	0,620	0,006	1,999	-	5
VMO2-63	Sinémurien	Dol I	1,053	0,160	0,784	0,003	2,000	-	3
VMO2-92	Rhétien	Dol	1,070	0,163	0,756	0,008	1,998	-	13
VMO2-92	Rhétien	Dol bord	1,066	0,254	0,670	0,006	1,996	-	7
VMO2-92	Rhétien	Ank	1,039	0,260	0,693	0,006	1,998	-	9
VMO2-92	Rhétien	Ank bord	1,037	0,189	0,767	0,005	1,998	-	5
VMO2-87	Rhétien	Dol I	1,094	0,154	0,745	0,007	2,000	-	14
VMO2-84	Rhétien	Dol I	1,084	0,137	0,772	0,007	1,999	-	2
VMO2-82	Rhétien	Ank I	1,129	0,352	0,514	0,004	1,999	-	22

Le calcul des formules structurales pour les calcites est basé sur 2 oxygènes et pour les dolomites/ankérites sur 4 oxygènes. N correspond au nombre d'analyses sur lequel est calculée la moyenne.

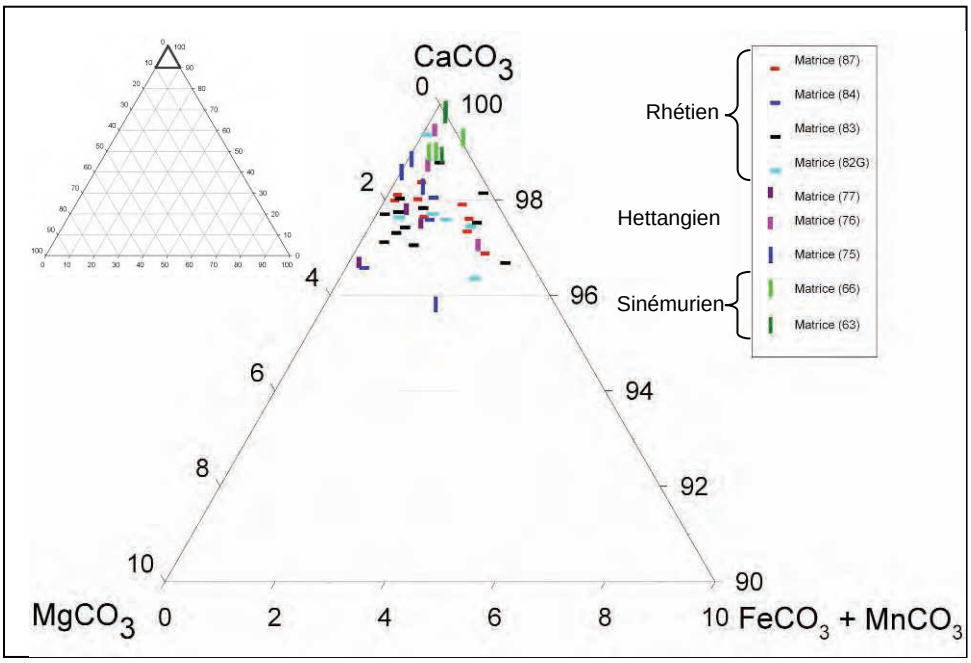


Figure 68 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricielles par niveau, du Rhétien au Sinémurien

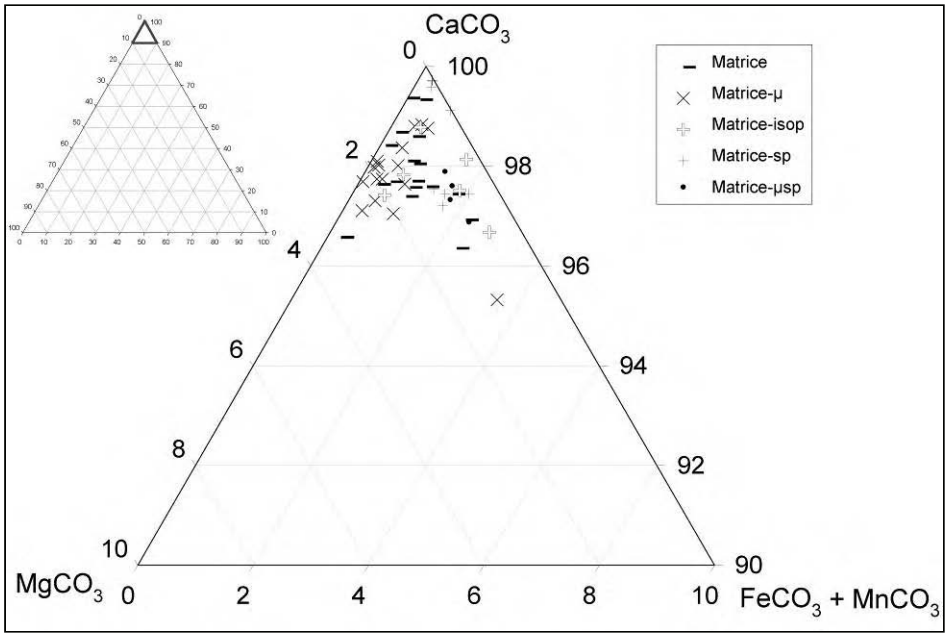
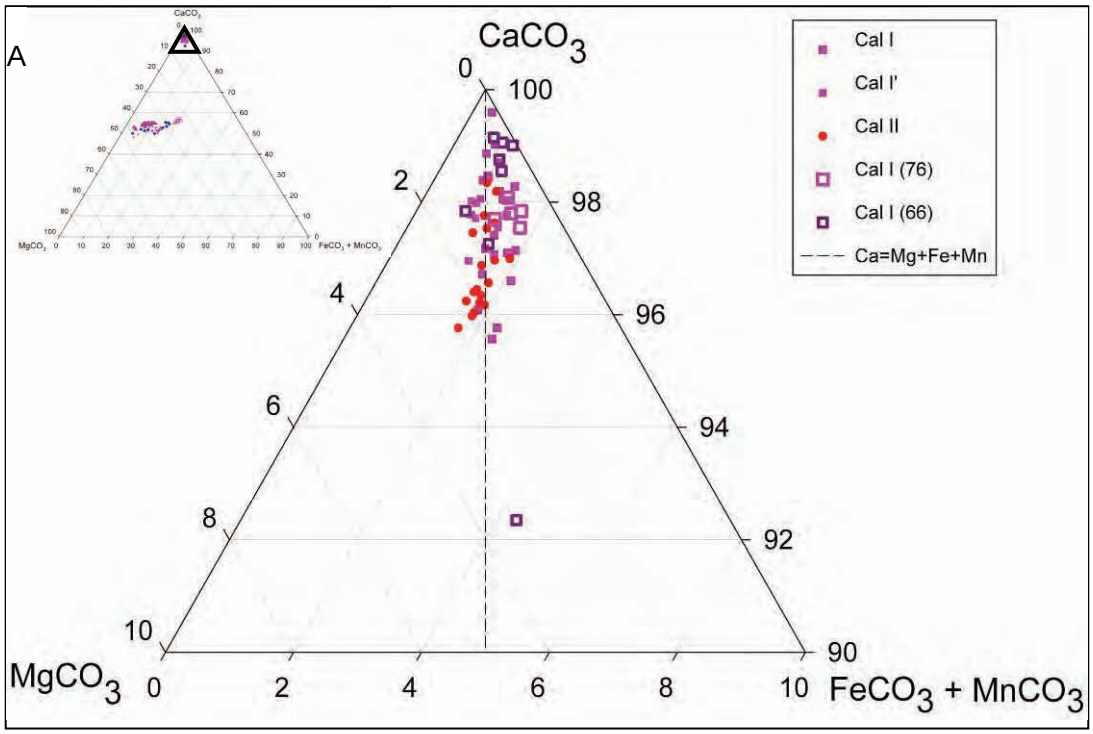


Figure 69 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricielles par type de cristallisation, du Rhétien au Sinémurien

Pour les analyses de calcites fissurales les points d'analyse ont été regroupés par type de calcite défini en pétrographie (cf. partie précédente). Les générations de calcite II et IV n'ont été analysées que sur une seule lame mince chacune et ne peuvent être comparées d'un niveau à l'autre. Pour les autres générations de calcites I et I' puis IIIa et IIIb, les analyses se placent le long d'une seule droite (Mg=Fe+Mn) dans les diagrammes ternaires $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ (fig. 70A et B) montrant la substitution de 2Ca → Mg + (Fe+Mn). Seule la génération de calcite IV ne se répartit pas sur cette droite et présente les teneurs les plus fortes en Fe.



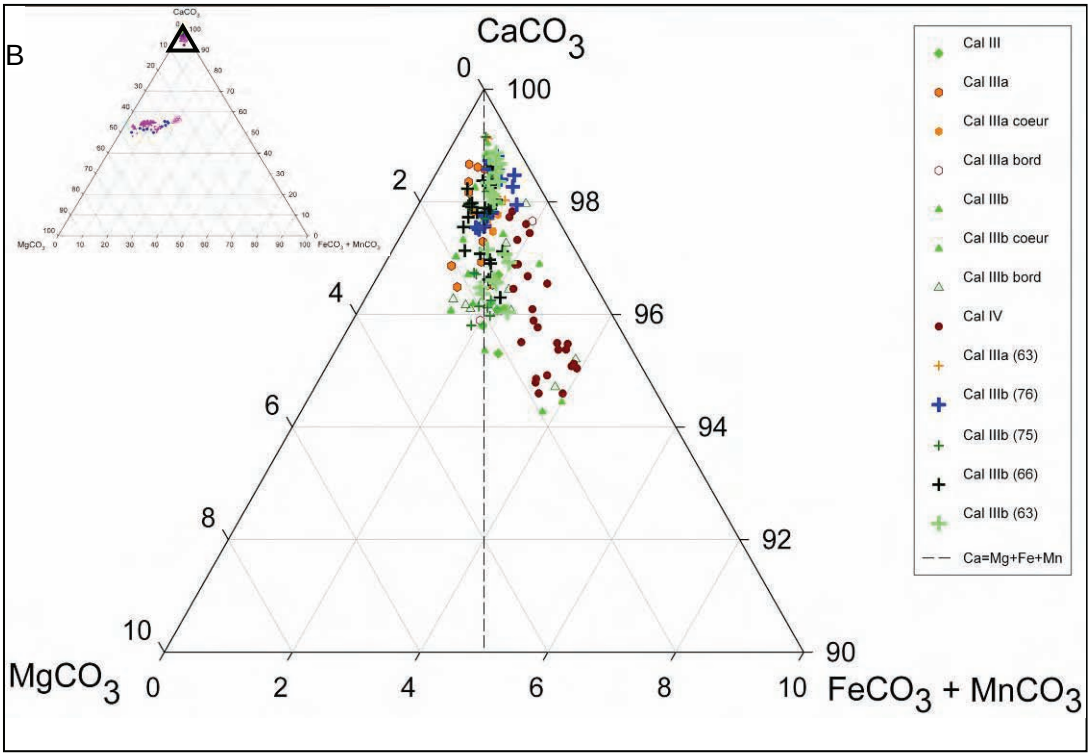


Figure 70 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites fissurales I, I' et II (A) et des calcites fissurales III et IV (B) recoupant les calcaires du Rhétien au Sinémurien

Pour les calcites I et I', de part l'absence de zonation dans ces générations (en cathodoluminescence ou en fluorescence), les points d'analyse ont été réalisés de façon aléatoire.

Les quelques analyses réalisées sur la calcite riche en inclusions fluides à hydrocarbures prélevés lors du projet NASCENT (Pearce *et al.*, 2003b) (échantillon VMO2-23/24) sont similaires (fig. 71).

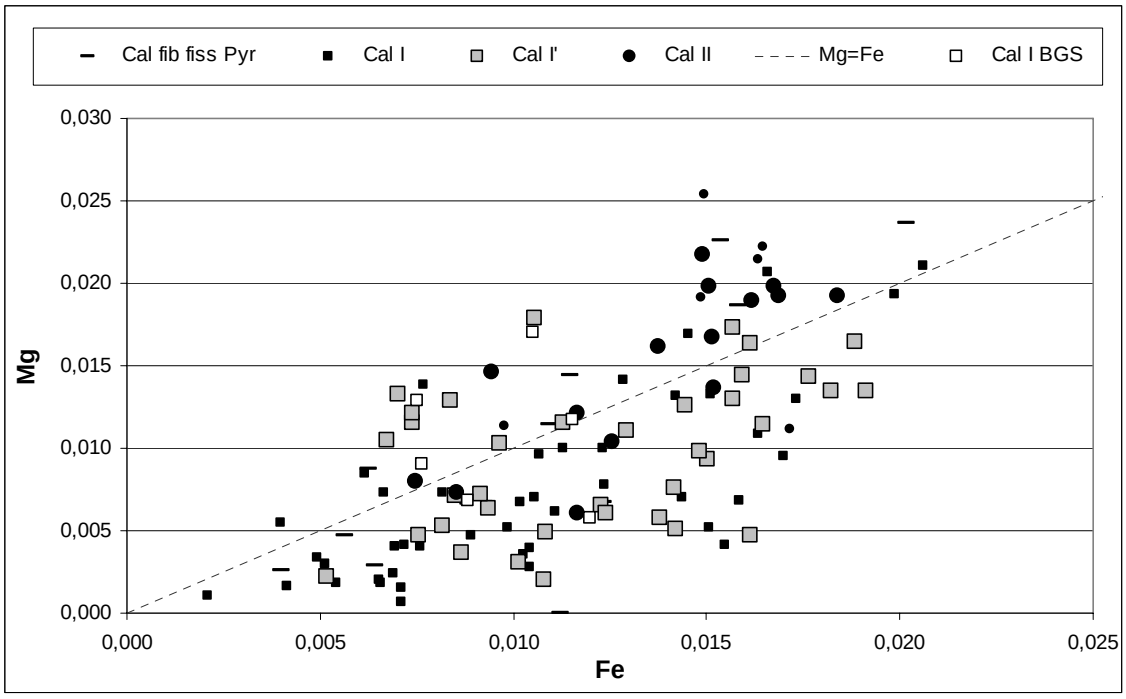


Figure 71 - Diagramme Fe-Mg (atomes) de la calcite fibreuse, I et I' du Rhéto-Sinémurien

Pour les deux générations de calcite IIIa et IIIb où des zonations en cathodoluminescence ont été observées, les points d'analyse ont été fonction de ces zonations dans la mesure du possible. Des différences sont observables entre le cœur des cristaux à luminescence claire et la périphérie à luminescence relativement plus foncée. Dans les deux générations le cœur est plus pauvre en Fe et en Mg que la bordure des cristaux malgré quelques points contradictoires (fig. 72). Ces points contradictoires sont en partie liés au fait que tous les échantillons sont représentés avec les teneurs globales qui différent d'un échantillon à l'autre. Si l'on replace les points d'analyse dans un diagramme Fe-Mn, la relation est beaucoup moins visible qu'entre Fe et Mg (fig. 73) mais pour certaines lames minces la teneur en Mn augmente visiblement avec le Fe (fig. 74).

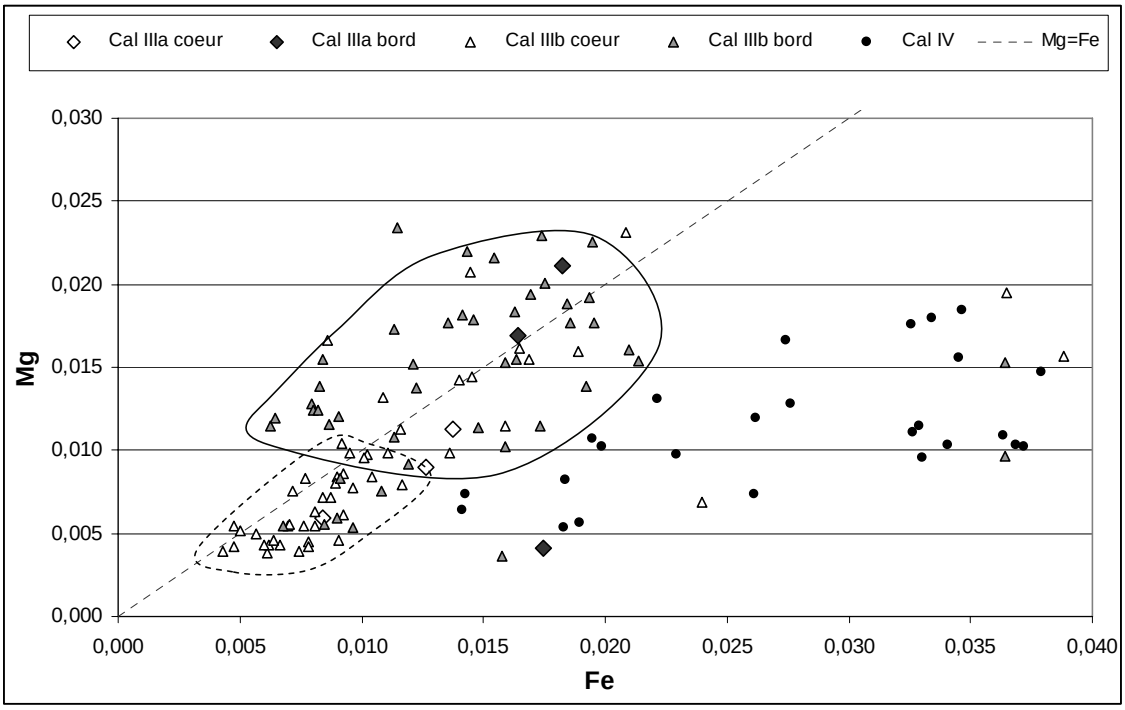


Figure 72 - Diagramme Mg-Fe (atomes) des calcites fissurales IIIa , IIIb et IV du Rhéto-Sinémurien
Le cœur des calcites IIIb présente des teneurs en Fe et Mg plus faibles que leur périphérie en relation avec la luminescence plus foncée de la périphérie des cristaux, liée à l'augmentation des teneurs en fer.

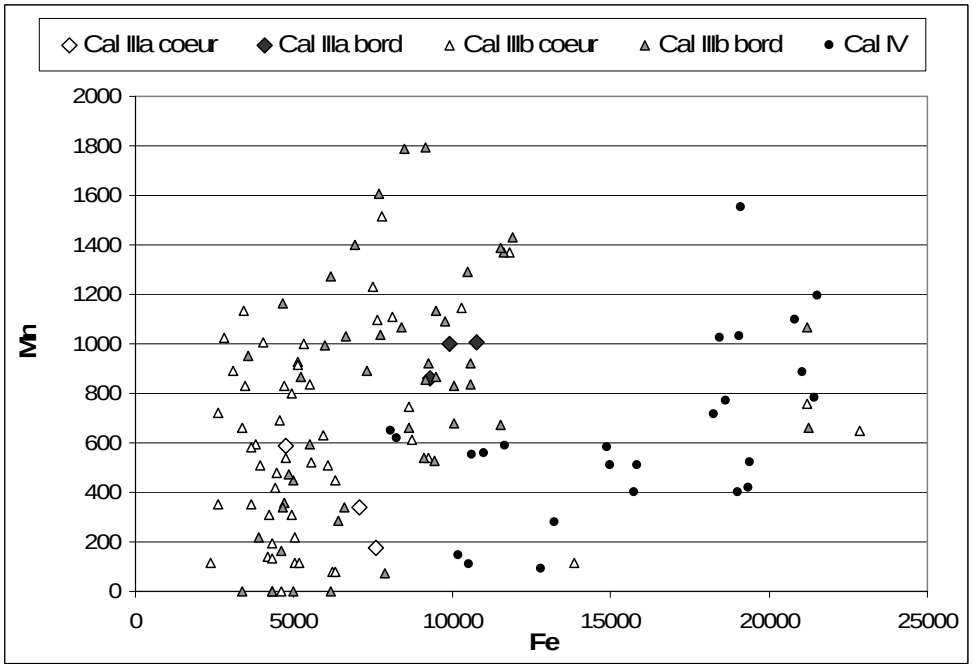


Figure 73 - Relation entre Mn et Fe (ppm) et la zonation en cathodoluminescence

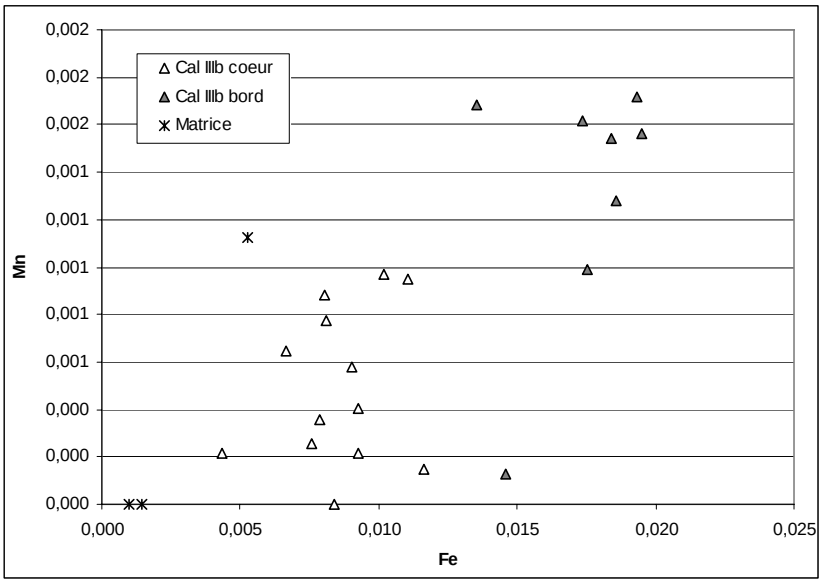


Figure 74 - Diagramme Mn-Fe (atomes) de la lame mince VMO2-75 (Hettangien)

Le diagramme figure 75 présente les teneurs en Sr en fonction de Fe (en ppm) des matrices et des calcites fissurales. Les teneurs des calcites fissurales présentent en moyenne des teneurs plus riches en fer et en strontium comparées aux matrices (tab. 18). Les teneurs en magnésium et en Mn étant globalement similaires.

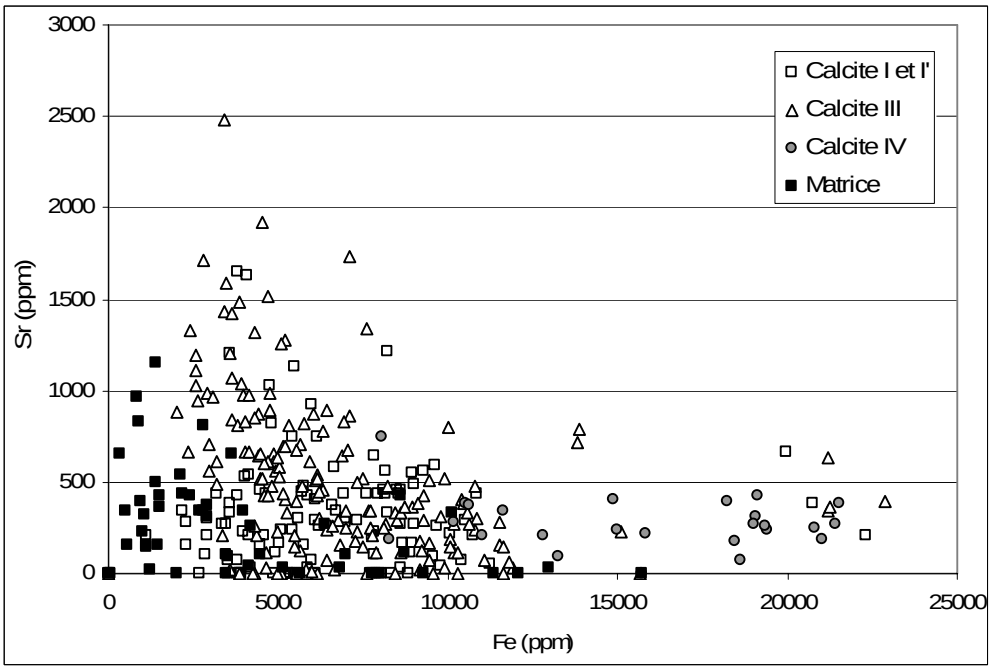


Figure 75 - Comparaison des teneurs en strontium en fonction du fer (en ppm) pour les matrices et les calcites fissurales, du Rhétien au Sinémurien

Pour les dolomites et les ankérites, la figure 76 montre les points d'analyse réalisés sur plusieurs lames. Les analyses des ankérites du substratum ont été replacées dans le diagramme ternaire, pour comparaison. Les points d'analyses se répartissent le long d'iso-valeurs de Ca, montrant clairement la substitution entre Mg et Fe (+Mn). Dans l'ensemble

des lames minces analysé, le premier carbonate à faciès de « dolomite » présente une composition de type ankéritique (à droite de la limite Mg=4Fe sur la figure 76). La deuxième génération est plutôt de composition dolomitique (à gauche de la droite Mg=4Fe sur fig. 76). Seules deux lames minces (VMO2-75 et VMO2-63) ont présenté à la fois les deux générations, d'abord ankéritique puis dolomitique. Par contre cette évolution minéralogique ne s'applique pas à l'échantillon VMO2-92. En effet les carbonates à faciès d'ankérite présente une composition dolomitique tandis que la dolomite baroque observée en lame mince présente une composition plutôt ankéritique. Si l'on replace les points d'analyses (excepté pour la lame mince VMO2-92) dans un diagramme Mn-Fe (fig. 77), seules les lames minces VMO2-75 et VMO2-63 montrent une claire augmentation de Mn conjointement à Fe. Les trois autres lames minces ont des points d'analyse s'écartant de l'axe ankérite-dolomite formé par les analyses de VMO2-75 et 63.

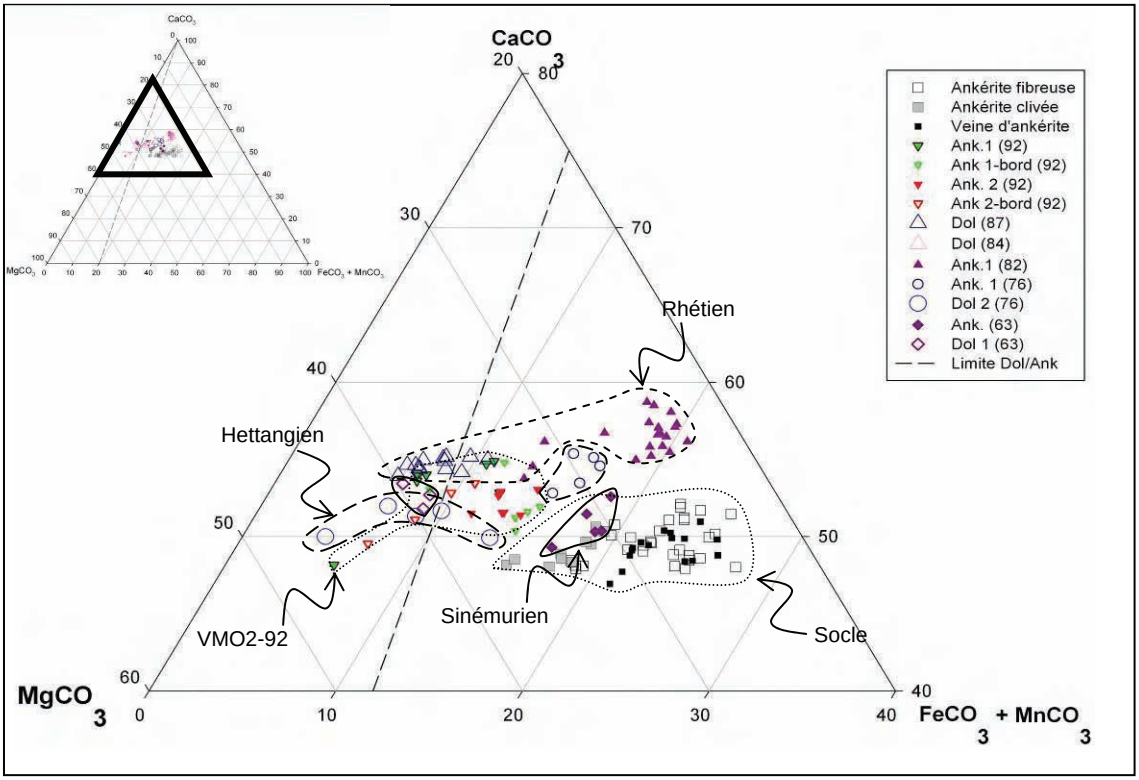


Figure 76 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des dolomites-ankérites du socle paléozoique à l'Oligocène (par lame mince)
La limite dolomite ankérite correspond à Mg/Fe = 4 (Deer *et al.*, 1992).

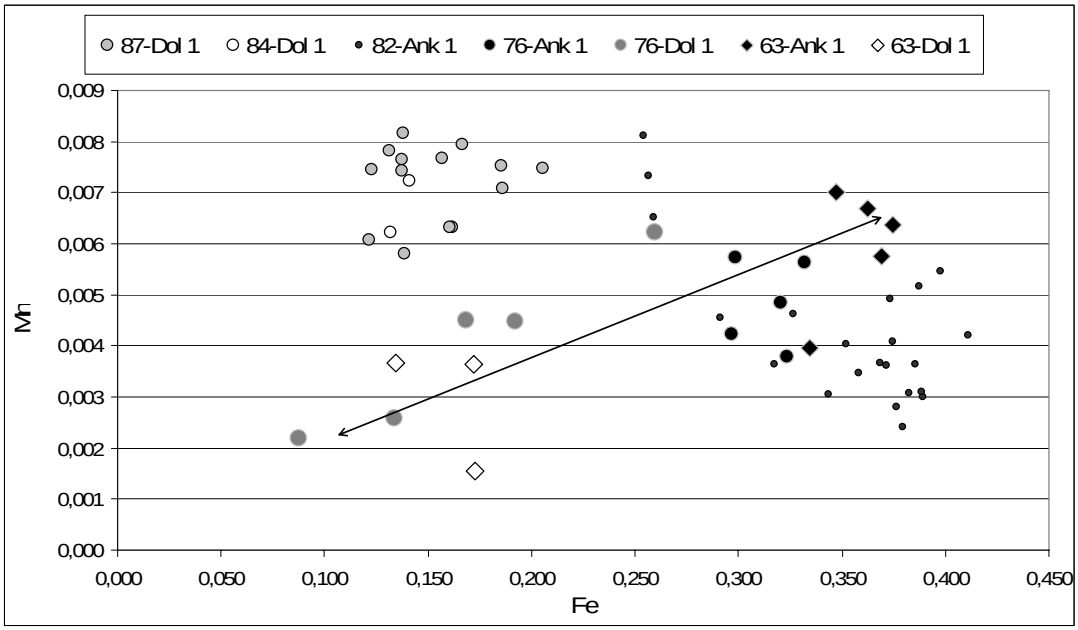


Figure 77 - Diagramme Mn-Fe (atomes) pour les ankérites et les dolomites fissurales du Rhétien au Sinémurien

En ce qui concerne le strontium, la comparaison des teneurs entre les dolomites/ankérites d'un côté et les calcites de l'autre, montre que les dolomites/ankérites présentent des teneurs en strontium globalement plus faibles (fig. 78).

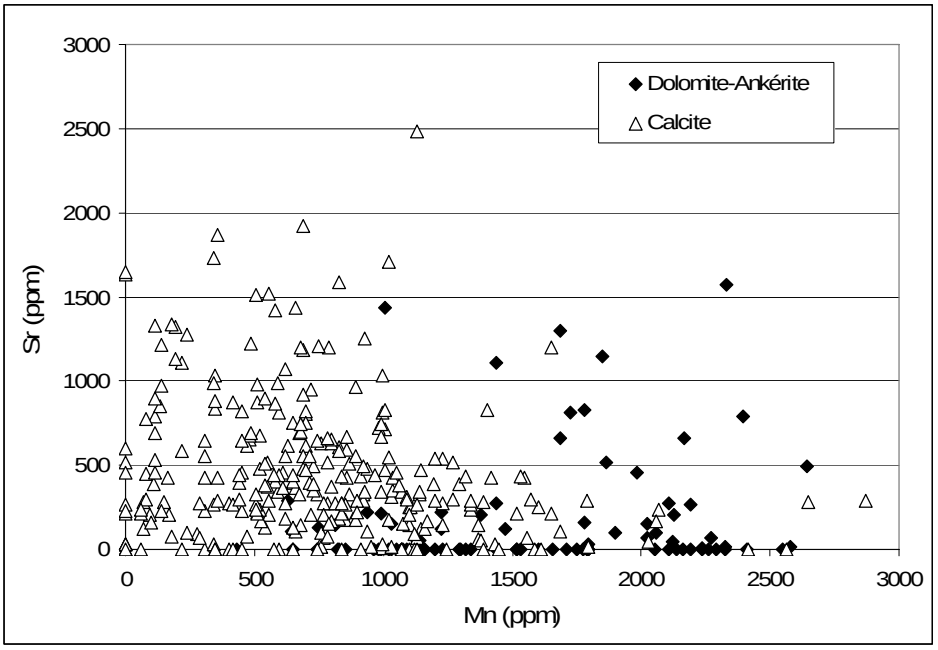


Figure 78 - Diagramme Sr-Mn (en ppm) des calcites et des dolomites/ankérites fissurales, du Rhétien au Sinémurien

3) Sulfates (barytine I et II)

Le tableau 19 présente les formules structurales calculées à partir des analyses à la microsonde électronique. L'ensemble des analyses chimiques des sulfates est donné en annexe 8. En pétrographie, c'est dans une seule lame mince où deux générations de sulfates ont été détectées (VMO2-84). La différence entre les deux générations est un léger enrichissement en baryum pour la deuxième génération, relativement à la première (fig. 79). Sur l'ensemble des résultats, les variations sur la droite Sr=1-Ba sont importantes et marquent des subsitutions variables entre Ba et Sr, l'ensemble des points se répartissant selon trois groupes :

- le groupe 1 correspond à de la barytine plus ou moins riche en Sr et englobe les générations du socle paléozoïque au Sinémurien (lame VMO2-63) (rapport Ba/Sr>6) ;
- le groupe 2 correspond à de la barytine avec une quantité de strontium plus importante et regroupe les lames VMO2-63 et VMO2-87 (3<Ba/Sr<6) ;
- le groupe 3 correspond à de la baryto-célestine, analysée uniquement dans la lame VMO2-66 (Ba/Sr<0,3).

Tableau 19 - Formules structurales des sulfates du Rhétien au Sinémurien

Echantillon	Formation	Stade	Ba	Sr	Ca	S	Somme	Ba/Sr	N
VMO2-87	Rhétien	Bar	0,890	0,098	0,008	1,001	1,999	9,3	13
VMO2-87	Rhétien	Bar (2?)	0,769	0,219	0,016	0,999	2,002	3,6	8
VMO2-84	Rhétien	Bar I	0,916	0,078	0,001	1,002	1,997	12,8	8
VMO2-84	Rhétien	Bar II	0,947	0,063	0,008	0,994	2,012	15,3	10
VMO2-83	Rhétien	Bar	0,911	0,092	0,002	0,998	2,003	10,4	11
VMO2-76	Hettangien	Bar	0,936	0,057	0,002	1,001	1,997	17,2	12
VMO2-66	Sinémurien	Célestine	0,176	0,836	0,008	0,990	2,010	0,24	15
VMO2-63	Sinémurien	Bar	0,890	0,104	0,012	0,998	2,004	9,56	19

Les calculs de formule structurale sont basés sur 4 oxygènes. N correspond au nombre d'analyse sur lequel est calculée la moyenne.

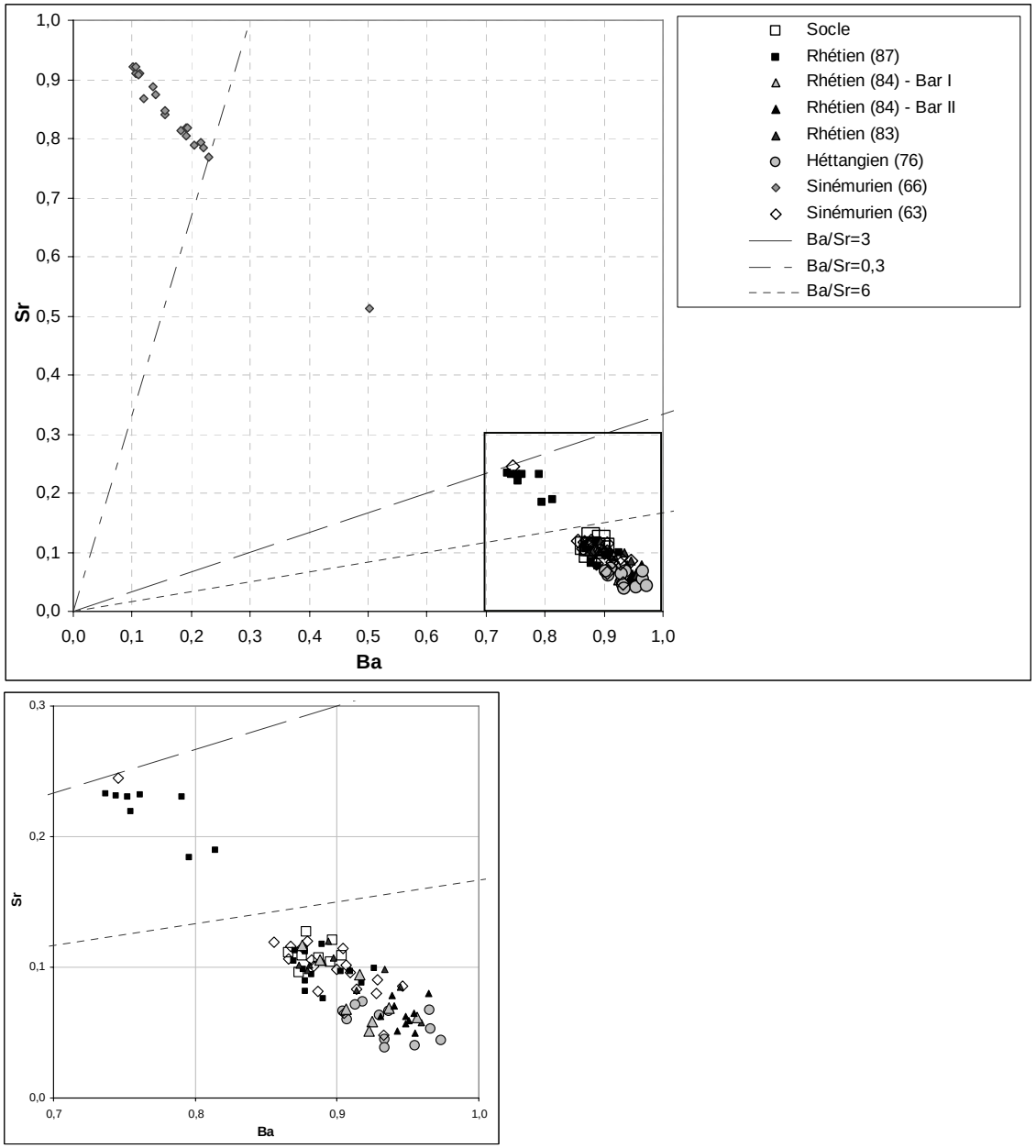


Figure 79 - Diagramme Sr-Ba (atomes) des sulfates du socle et de la couverture (Rhétien au Sinémurien)

Pour les autres éléments analysés à la microsonde, seul le calcium présente des teneurs intéressantes. Si l'on replace les points d'analyse dans un diagramme Ca en fonction de Ba (fig. 80), le Ca est similaire entre la baryto-célestine de la lame mince VMO2-66 et le reste des barytines. Pour la lame mince VMO2-84, la barytine I est plus pauvre en Ca que la barytine II. Dans l'ensemble, les lames minces du socle, de VMO2-83, et de VMO2-76 présentent des valeurs plus faibles en Ca comparativement aux lames minces VMO2-87 et VMO2-63.

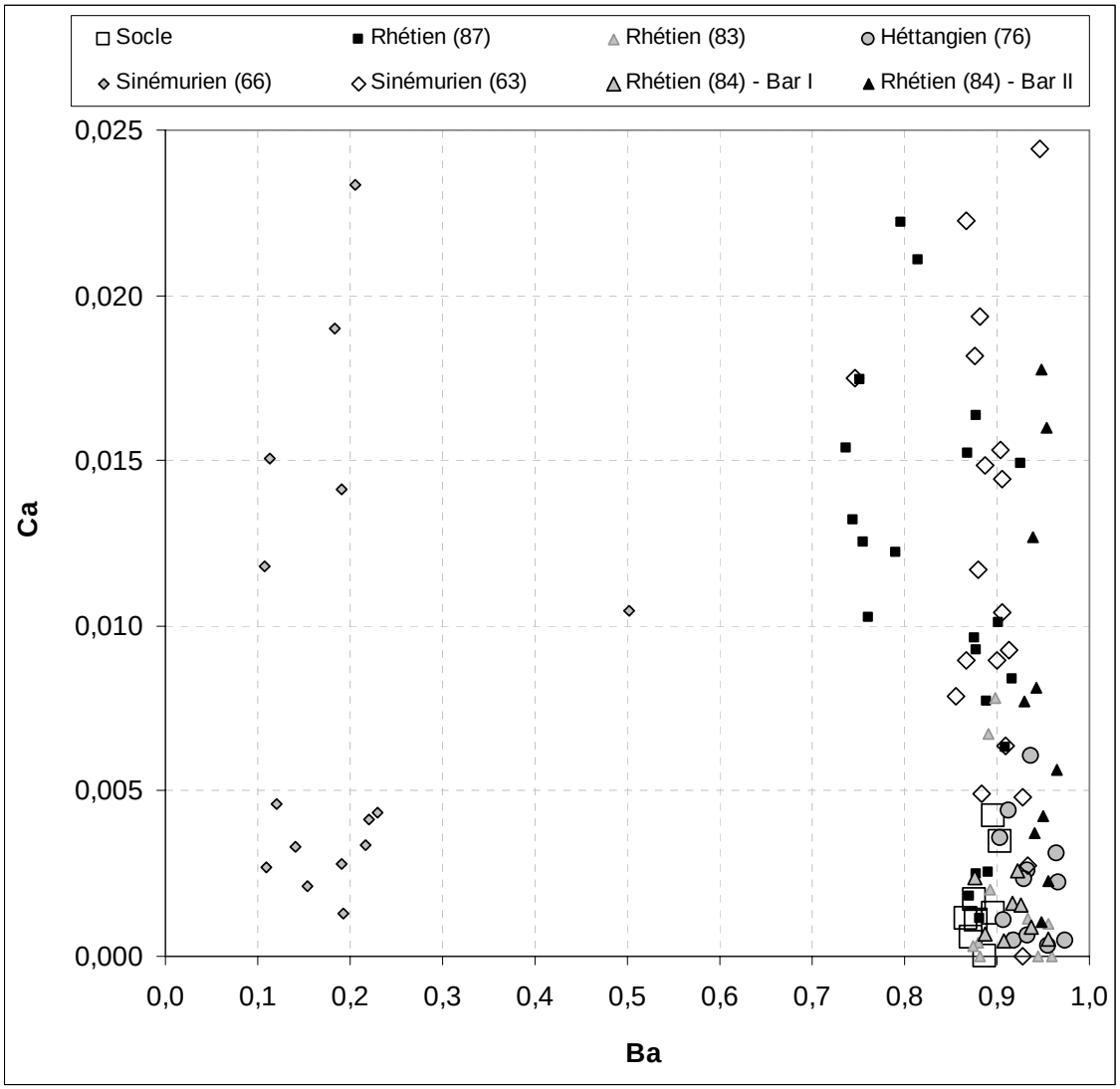


Figure 80 - Diagramme Ca-Ba (atomes) pour les barytines du substratum paléozoïque au Sinémurien

V.3.2. Interpretation

Les analyses à la microsonde permettent d'observer des différences compositionnelles entre les matrices et les minéralisations fissurales, dont les origines peuvent être diverses.

Carbonates

Dans l'ensemble les analyses des carbonates des matrices sont dispersées et diffèrent des analyses de calcites fissurales. Ceci semble montrer un faible contrôle de la chimie des carbonates fissuraux par la matrice encaissante, ou l'inverse.

Que ce soit les calcites du groupe I ou les calcites du groupe III il n'y a pas de différence chimique majeure. Ceci peut être dû soit au fait que chimiquement elles sont réellement identiques, ou que les limites de détection de la microsonde électronique ne permettent pas de différencier ces deux groupes de carbonates.

Au sein du groupe des calcites IIIb nous avons un enrichissement concomitant en magnésium et en fer du cœur des crystaux vers la périphérie. L'augmentation en fer est à rapprocher de la diminution de la luminescence observée du cœur vers la périphérie des cristaux (Machel & Burton, 1991, Pagel *et al.*, 2000). Par contre la relation entre les zonations en cathodoluminescence et la teneur en Mn est moins visible.

Relativement aux matrices, les carbonates fissuraux sont plus riches en Fe, Mg et Mn. Cet enrichissement peut être dû :

- à une augmentation des teneurs en Fe et Mg dans le fluide minéralisateur, liée à des réactions minéralogiques libérant ces éléments au cours de l'enfouissement (par ex. la transformation smectite → illlite) (Boles et Franks, 1979);
- à des conditions redox plus importantes au cours de l'enfouissement entrainant une incorporation plus importante du Fe et du Mn dans la calcite (Emery et Dickson, 1989, Dromgoole et Walter, 1990);
- à une augmentation de la température de cristallisation qui facilite l'incorporation du Fe et du Mn dans la calcite (Dromgoole et Walter, 1990).

Les calcites fissurales présentent également un enrichissement en strontium plus important, relativement aux matrices encaissantes. Ceci peut être dû à :

- une augmentation du strontium dans les calcites, liée à un enrichissement de Sr dans les eaux de formations (par dissolution de sulfates ou de carbonates marins, par dissolution de feldspaths alcalins, par réaction d'illitisation de la smectite) (Chauduri, 1993)
- une température de formation plus élévée facilitant l'incorporation du strontium dans la calcite (Malone et Baker, 1999).

Dans les fractures, les ankérites et les dolomites montrent un appauvrissement en strontium, relativement aux calcites. Ceci serait dû en partie au fait que le strontium se substitue très facilement au calcium (charge et taille ionique similaire), élément qui est bien entendu en quantité plus importante dans la calcite que dans la dolomite (Banner, 1995).

Par contre tandis que toutes les calcites fissurales montrent globalement une substitution de type $2Ca \rightarrow [Fe (+Mn)] + Mg$, la génération IV montre une substitution $2Ca \rightarrow 1,4[Fe (+Mn)] + 0,6Mg$. Ces fortes teneurs en fer se marquent par une luminescence plus faible que pour les autres générations. Cet enrichissement en fer peut être lié à des conditions encore plus réductrices que pour les calcites précédentes ou à l'absence de sulfures dans lesquels le fer s'incorpore préférentiellement.

Sulfates

Les barytines du Rhétien au Sinémurien (excepté la lame mince VMO2-66) présentent une composition chimique similaire aux barytines du substratum paléozoïque. Ceci pourrait démontrer une continuité dans la nature et l'origine du fluide entre le sulfate tardif ayant précipité dans le substratum et le sulfate de la couverture sédimentaire. Au sein de la couverture les points d'analyse se rassemblent en deux groupes ($6<Ba/Sr<3$ et $Ba/Sr>6$) montrant la possibilité d'avoir plus de 2 générations ou des variations dans les conditions de cristallisation (Hanor, 2000). Pour la lame mince VMO2-66 les rapports $Ba/Sr<0,3$ correspondent plutôt à de la baryto-célestine. Il existe un partitionnement préférentiel du baryum dans le solide et du strontium dans le liquide. L'incorporation préférentielle de strontium dans le sulfate est liée à des conditions particulières qui peuvent être (Hanor, 2000):

- un enrichissement dans le fluide du strontium. Cet enrichissement pouvant être lui-même dû :

    - au remplacement de l'aragonite des bioclastes par la calcite lors de la diagénèse, libérant des quantités importantes du Sr. Cependant nous avons vu en pétrographie que le faciès de type grainstone était observable dans d'autres échantillons que VMO2-66. De plus dans l'ensemble des échantillons présentant une texture de type grainstone les bioclastes n'ont pas préservé leur squelette aragonitique et présentent des dissolutions moldiques, donc cet enrichissement aurait dû être perçu dans les autres échantillons. Le remplacement de l'aragonite ne semble donc pas le facteur ayant entraîné une augmentation locale du strontium des sulfates. Il est à noter également qu'à la microsonde les carbonates matriciels de VMO2-66 ne présentaient pas de teneur plus élevée en Sr que les autres matrices.

    - à la dissolution de minéraux tels que l'anhydrite ou le gypse, entraînant l'enrichissement en Sr. Le Sinémurien ne présente pas de niveau particulièrement riche en sulfates. Les niveaux riches en anhydrite sont présents à la base du forage dans le Trias et le Rhétien. De plus, en pétrographie aucune pseudomorphose n'a été observée dans cet échantillon.

    - à l'évolution en système clos de fluides diagénétiques qui par un partitionnement du Sr et du Ba différent, entraîne un enrichissement progressif en Sr du liquide résiduel. Dans ce cas la baryto-célestine de VMO2-66 correspondrait au stade terminal de la phase de cristallisation de la Bar I.

- des changement dans les conditions du milieu, entraînant une cristallisation préférentielle de célestine. Une cristallisation préférentielle de la célestine peut être due à une augmentation de température ou une baisse de pression. Dans notre cas il est difficile de considérer une variation locale des conditions de pression et de température sachant que l'échantillon VMO2-63 pour lequel nous avons de la barytine (Ba/Sr=3) n'est situé qu'à 2 mètres de l'échantillon VMO2-66.

Il est également possible que cette baryto-célestine corresponde à une génération supplémentaire non observée dans les autres lames minces et présentant donc une composition différente.

Pour ce qui est des variations du calcium dans les sulfates nous avons potentiellement (car observé que dans une seule lame mince) une augmentation du calcium du sulfate I au sulfate II. Cette augmentation en calcium peut être due à des micro-inclusions de calcite ou à des substitutions par $CaSO_4$ (Hanor, 2000).

En conclusion les différences compositionnelles entre les matrices encaissantes et les minéralisations fissurales démontrent une précipitation classique de phases minérales à partir de fluides plus évolués diagénétiquement que pour les matrices encaissantes, enrichis en fer, magnésium, baryum et strontium (eaux de formations et/ou fluides allochtones).

V.4. INCLUSIONS FLUIDES

La méthode d'écrasement de fragments de roche dans la glycérine a été utilisée dans le but d'avoir une vue d'ensemble de la nature des fluides ayant percolé dans les fractures

recoupant les niveaux du Rhétien au Sinémurien. Dans le cas du Sinémurien des mesures microthermométriques ponctuelles sur des inclusions fluides primaires dans les carbonates fissuraux, permettent de déterminer les conditions de pression et de température de mise en place de ces minéraux.

V.4.1. Ecrasement

Les écrasements ont été réalisés sur les remplissages de fractures recoupant divers niveaux du Rhétien au Sinémurien. Ces écrasements ont été faits dans la mesure du possible, en fonction des générations de calcite, déterminées en pétrographie. Des écrasements ont également été effectués dans les exsudats de quartz du socle paléozoïque. L'intensité du dégazage a été classée selon 5 catégories, les 3 premières correspondant à des dégazages certains, plus ou moins importants, les 2 autres (Gaz nul et Gaz/bulle d'air ?) correspondant à des dégazages nuls ou potentiellement liés à la présence de bulles d'air dans la glycérine, coincée à la surface des fragments. Les résultats sont présentés en figure 81. De nombreux fragments issus de tous les niveaux, ont présenté des dégazages visibles et la calcite I présente un dégazage systématique contrairement aux calcites du groupe III.

Echantillon	Âge	Ecrasements													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
VMO2-60	Sinémurien	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract									
VMO2-61	Sinémurien	Cc I	Cc I	Cc I											
VMO2-62	Sinémurien	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?								
VMO2-63	Sinémurien	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III										
VMO2-64	Sinémurien	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract							
VMO2-65	Sinémurien														
VMO2-66	Sinémurien	Cc I	Cc III	Cc III	Cc I	Cc I	Cc I	Cc III	Cc III						
VMO2-67	Sinémurien														
VMO2-68	Sinémurien	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III	Cc III		
VMO2-69	Sinémurien														
VMO2-70	Sinémurien	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract									
VMO2-71	Hettangien														
VMO2-72	Hettangien	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?	Cc III ?							
VMO2-73	Hettangien	Cc III ou IV	Cc III ou IV	Cc III ou IV	Cc III ou IV	Cc III ou IV	Cc III ou IV								
VMO2-74	Hettangien	Cc IV?	Cc IV?	Cc IV?	Cc IV?	Cc IV?									
VMO2-75	Hettangien	Cc III	Cc III												
VMO2-76	Hettangien	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III	Cc I et III								
VMO2-77	Hettangien	Cc II et III	Cc II et III												
VMO2-78	Hettangien														
VMO2-79	Hettangien	Cc bord veine	Cc bord veine	Cc bord veine	Cc bord veine	Cc bord veine	Cc bord veine	Cc Extrem	Cc Extrem	Cc Extrem					
VMO2-80	Hettangien	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large											
VMO2-81	Rhétien														
VMO2-82	Rhétien	Cc IV	Cc IV	Cc IV											
VMO2-83	Rhétien														
VMO2-84	Rhétien	Cc I	Cc I'	Cc III	Cc I	Cc I	Cc I'	Cc III	Cc III						
VMO2-85	Rhétien	Cc III + Dol I	Cc fract	Fract Cc	Cc fract	Cc fract	Cc III + Dol I	Cc III + Dol I	Cc III + Dol I	Cc III + Dol I					
VMO2-86	Rhétien	Cc fract large	Cc fract large												
VMO2-87	Rhétien														
VMO2-88	Rhétien	Cc I	Cc III	Cc I	Cc III	Cc III	Cc III								
VMO2-89	Rhétien	Cc base	Cc Extrem	Cc Extrem	Cc Extrem	Cc Extrem	Cc Extrem	Cc Extrem							
VMO2-90	Rhétien	Anhyd/Carb?	Ank fract	Cc fract	Cc fract										
VMO2-91	Rhétien														
VMO2-92	Rhétien	Anhy fract	Anhy fract												
VMO2-93	Rhétien														
VMO2-94	Rhétien														
VMO2-96	Paléozoïque	Qtz exsudat	Qtz exsudat	Qtz exsudat	Qtz exsudat	Qtz exsudat	Qtz exsudat	Qtz exsudat							

Légende
Gaz important
Gaz moyen
Gaz faible
Gaz/bulle d'air?
Pas de gaz

Figure 81 - Récapitulatif des écrasements de carbonates fissuraux recoupant les niveaux du socle paléozoïque au Sinémurien

V.4.2. Microthermométrie

Des mesures microthermométriques ont été réalisées dans le Rhétien et l'Hettangien lors du projet NASCENT (Shepherd, 2003). Pour compléter cette étude, nous avons étudiées des inclusions fluides sur trois échantillons du Sinémurien : VMO2-70, VMO2-68 et VMO2-66. Ils sont situés respectivement à 2349,75 m, 2348,60 m et 2347,65 m de profondeur. Dans les trois échantillons des inclusions aqueuses et à hydrocarbures ont été détectées. Les phases minérales étudiées ont été la calcite de type I riche en inclusions à hydrocarbures et associée à la séquence diagénétique 2 et la calcite de type IIIb qui présente localement un habitus de calcite en dent de chien et est associée à la séquence 4. Dans l'échantillon VMO2-70 les inclusions fluides aqueuses ont été étudiées dans une fracture de longueur pluri-centimétrique de forme conique, s'amortissant sur un lit argileux. Cette génération de calcite n'a pu être recalée par rapport à la séquence diagénétique, mais elle a été interprétée comme syn-compaction (cf. fiche diagénèse en annexe 4).

Le tableau 20 résume les mesures microthermométriques réalisées pour le Sinémurien. La totalité des mesures microthermométriques est donnée en annexe 10.

Tableau 20 - Récapitulatif des mesures microthermométriques sur les calcites fissurales du Sinémurien

Prof. (m)	Echantillon	Phase minérale	Composition	Type	Nom	Th_L (°C) min/max (moy±écartype) (N)	Salinité* (%poids eq. NaCl) min/max (moy±écartype) (N)
2349,75	VMO2-70	Calcite	H_2O	S	$70Aq_S$	99,7/112,7 (108,9±4,4) (13)	8,5/11,3 (10,2±0,6) (16)
2349,75	VMO2-70	Calcite	Hc	S	$70Hc_S$	81,5/115,3 (99,5±7,3) (37)	
2348,60	VMO2-68	Cal IIIb	H_2O	P	$68Aq_P$	82,3/144,6 (97,1±15,5) (13)	0,7/4,8 (2,1±1,3) (10)
2347,65	VMO2-66	Cal IIIb	H_2O	P	$66Aq_P$	42,8/62,2 (51,9±6,9) (6)	9,6/10,5 (10±0,6) (2)
2347,65	VMO2-66	Cal I	Hc	P	$66Hc_P$	36,9/125,7 (79,4±20) (43)	
2347,65	VMO2-66	Cal IIIb	Hc	S	$66Hc_S$	59,5/163,5 (82,4±19,8) (48)	

* salinité calculée selon l'équation de Bodnar et *al.* (1993). N = nombre d'inclusions. Hc = inclusions à hydrocarbures détectées par fluorescence. Aq = inclusions aqueuses. Type P, inclusion primaire et type S, inclusion secondaire.

1) Inclusions aqueuses

Dans l'échantillon VMO2-70, les inclusions sont soit parallèles aux clivages/macles soit parallèles aux microcracks tardifs recoupant les grains de calcite fissurale (secondaires) ($70Aq_S$). Les inclusions sont de taille inférieure à 15 µm, biphasées avec un remplissage vapeur inférieur à 10% du volume. Les températures d'homogénéisation en phase liquide sont comprises entre 99,7 et 112,7°C avec une moyenne de 108,9±4,4°C (fig. 82). Les salinités calculées à partir des températures de fin de fusion de la glace, sont comprises entre 8,5 et 11,3% poids eq. NaCl avec une moyenne de 10,2±0,6 % poids eq. NaCl (Bodnar, 1993) (fig. 84).

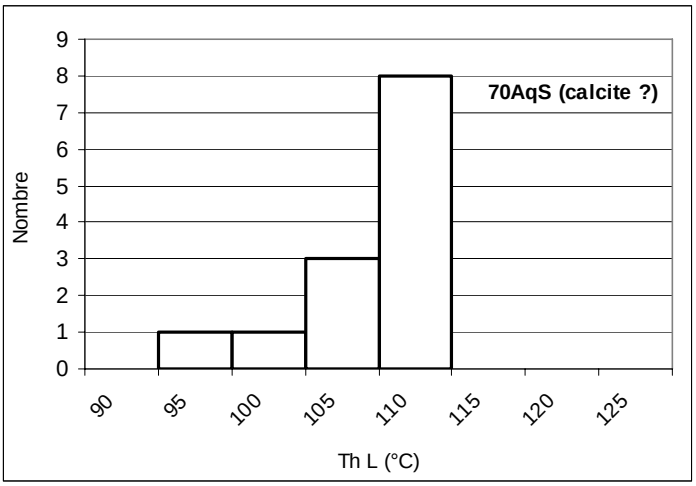


Figure 82 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses secondaires de la calcite fissurale de VMO2-70 (Sinémurien)

Dans l'échantillon VMO2-68, les inclusions aqueuses sont localisées dans la calcite IIIb, dans le cœur des cristaux de la base des fractures. Ces cœurs sont turbides riches en inclusions et correspondent à des restes de matrice inclus dans le ciment. Ces inclusions sont interprétées comme primaires ($68Aq_P$). Elles sont de taille entre 5 et 10 µm, biphasées avec un remplissage vapeur inférieur à 10 %volume. Ces inclusions homogénéisent en phase liquide à des températures comprises entre 82,3 et 144,3 °C et une moyenne de 97,1±15,5°C (fig. 83). Les salinités sont comprises entre 0,7 et 4,8% eq. NaCl (moyenne : 2,1±1,3) (Bodnar, 1993), et sont plus faibles que pour les deux autres échantillons (fig. 84). Si la température de 144°C est exclue, la moyenne devient égale à 93,2±6,4°C.

Dans les calcites de génération IIIb de l'échantillon VMO2-66, des inclusions primaires ont été observées dans le cœur turbide des cristaux ($66Aq_P$). Elles sont de taille inférieure à 10 µm, biphasées avec un remplissage vapeur inférieur à 5% volume. A température ambiante les phases vapeurs oscillent. Les températures d'homogénéisation en phase liquide sont très faibles comparées à celles mesurées dans les deux autres échantillons (de 42,8 à 62,2 °C ; moyenne de 51,9±6,9 °C). Les salinités sont similaires aux inclusions aqueuses secondaires de VMO2-70. La température de fin de fusion de la glace a pu être mesurée sur deux inclusions et donnent des salinités de 9,6 et 10,5%poids eq. NaCl (Bodnar, 1993) (fig. 84).

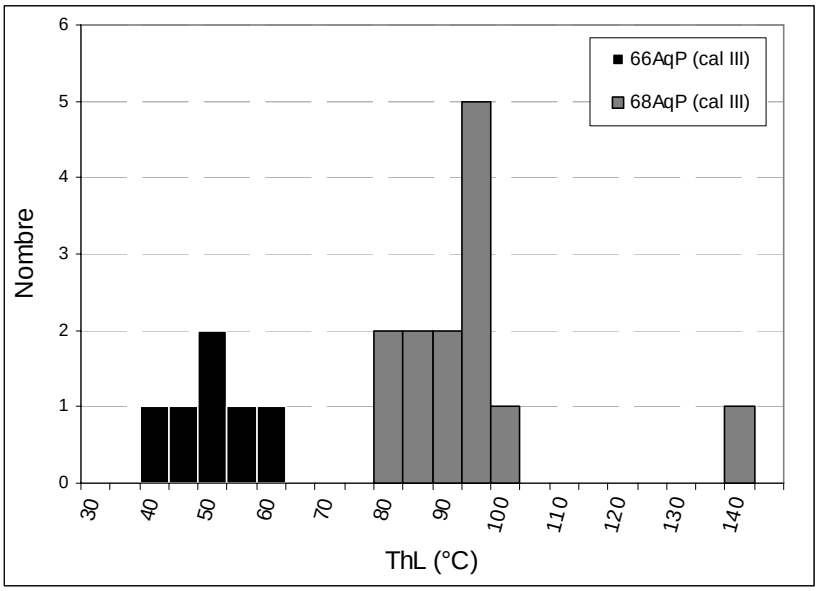


Figure 83 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses, primaires, dans les calcites fissurales IIIb du Sinémurien
Nous verrons que pour les inclusions 68AqP ces inclusions au caractère primaire semblent avoir subit une rééquilibration.

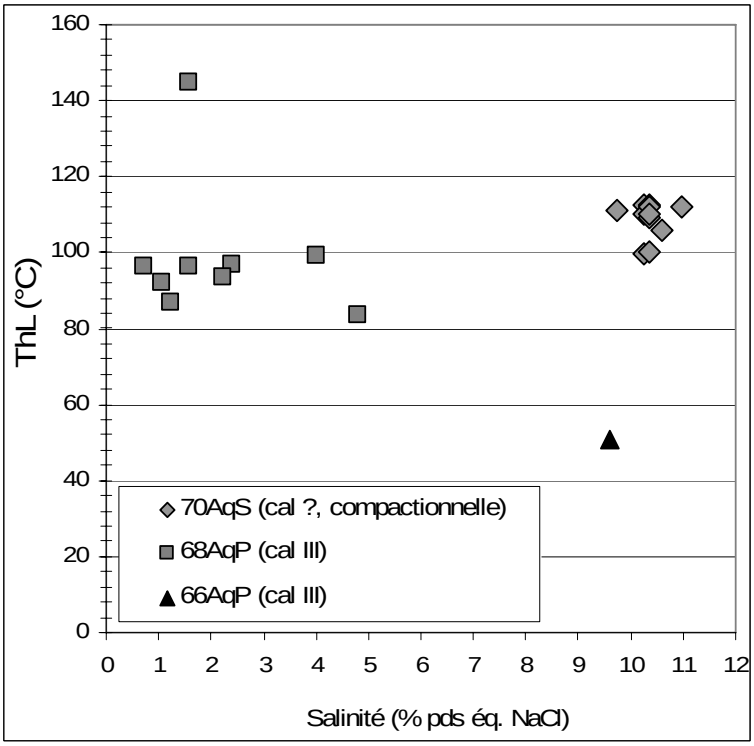


Figure 84 - Diagramme des température d'homogénéisation en fonction de la salinité des inclusions fluides aqueuses, primaires et secondaires, dans les calcites fissurales du Sinémurien

2) Inclusions à hydrocarbures

Les inclusions fluides à hydrocarbures ont été détectées via les observations microscopiques en fluorescence. Elles ont été repérées dans les échantillons VMO2-70 et VMO2-66.

Dans VMO2-70, les inclusions à hydrocarbures ($70Hc_S$) sont secondaires et allongées dans le sens des microcracks de même direction que les microcracks dans lesquels se situent les inclusions aqueuses (cf. ci-dessus). Elles sont de tailles variables de quelques micromètres à un maximum atteignant 25 µm. Le remplissage est biphasé et la partie liquide fluoresce dans le vert plus ou moins vif selon l'épaisseur de l'inclusion (fig. 85). La phase vapeur constitue un pourcentage volumique variable et inférieur à 20%. Les températures d'homogénéisation sont comprises entre 81,5 et 115,3 °C donnant une moyenne de 99,5 °C±7,3°C (fig. 86). Ces inclusions à hydrocarbures présentent des températures d'homogénéisation inférieures à celles obtenues pour les inclusions aqueuses situées dans les mêmes microcracks.

Dans VMO2-66 les inclusions à hydrocarbures sont localisées dans les calcites fissurales de génération I et IIIb. Dans les calcites de générations I elles sont de type primaire ($66Hc_P$) de taille variable inférieure à 10 µm et biphasées. Le remplissage vapeur est variable et inférieur à 30 %volume. Dans les calcites IIIb elles sont de type secondaire ($66Hc_S$) et sont nombreuses à la base des cristaux, près de la transition entre la calcite I et IIIb. Elles sont de plus grande taille (<25 µm) comparées aux inclusions primaires. Le remplissage vapeur est variable est inférieur à 30% volume. Dans les deux générations de calcite la phase liquide des inclusions fluoresce dans le vert (fig. 85). Les températures d'homogénéisation de ces inclusions à hydrocarbures sont très variables. Pour la génération primaire dans la calcite I, elles varient entre 36,9 et 125,7°C (fig. 86) donnant une moyenne de 79,4°C±20°C. Pour les inclusions secondaires dans la calcite IIIb, les températures d'homogénéisation en phase liquide sont comprises entre 59,5 et 163,5°C (fig. 86) donnant une valeur moyenne de 82,4±19,8 °C.

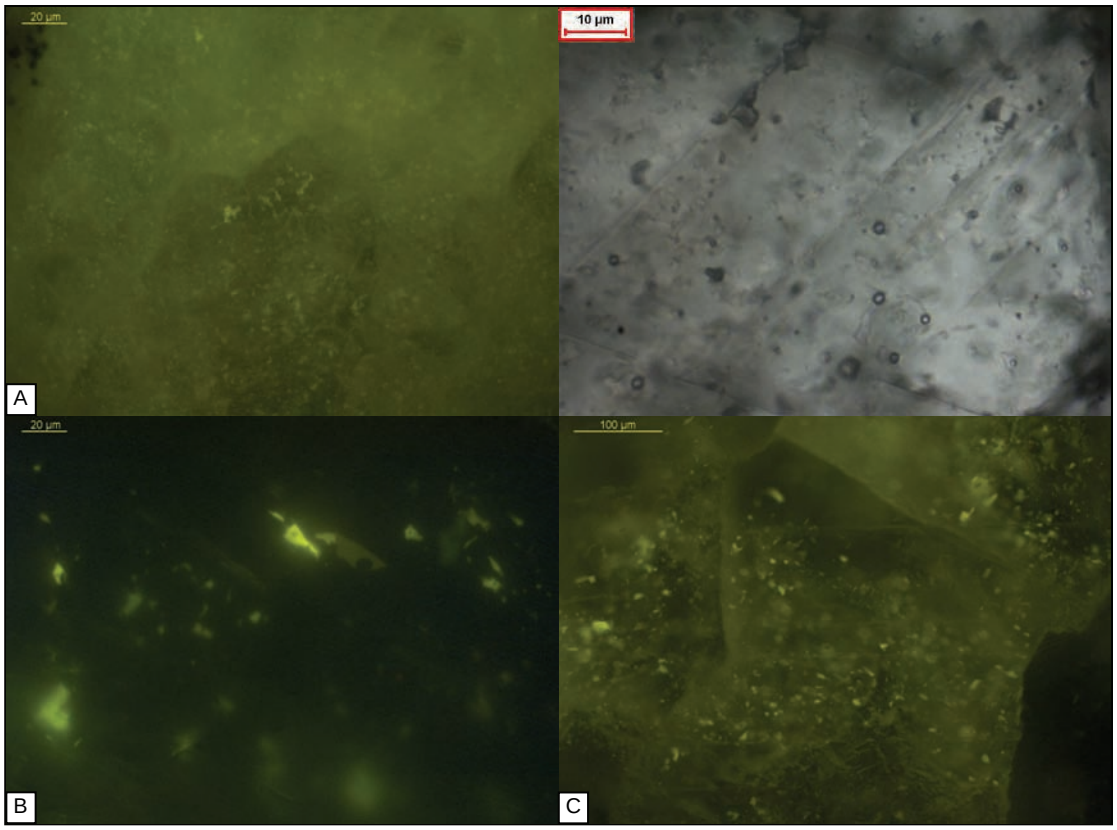
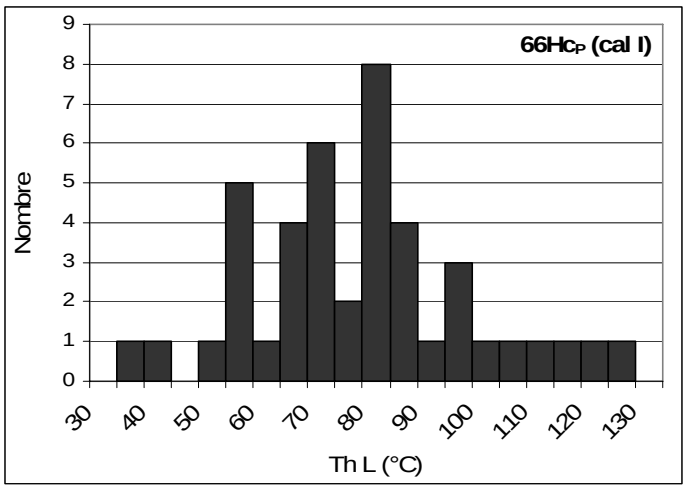


Figure 85 - Photographies des inclusions fluides à hydrocarbures dans les calcites recoupant le Sinémurien
A) Echantillon VMO2-66, calcite I, inclusions $66Hc_P$ primaires (FL à gauche et zoom en LPNA à droite)

B) Echantillon VMO2-70, inclusions $70Hc_S$ secondaires (FL)
C) Echantillon VMO2-66, calcite IIIb, inclusions $66Hc_S$ secondaires (FL)



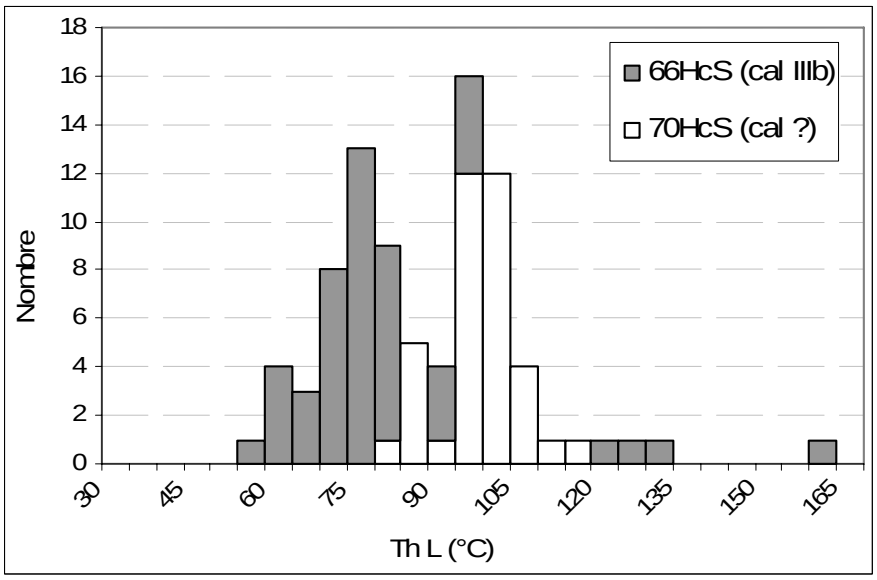


Figure 86 - Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions à hydrocarbures primaires et secondaires dans les calcites fissurales du Sinémurien
La calcite fissurale de VMO2-70 n'a pus être recalée par rapport à la séquence diagénétique. Pour l'échantillon VMO2-66 les inclusions à hydrocarbures sont localisées dans la calcite I, les inclusions secondaires dans la calcite IIIb.

3) Inclusions à méthane

Des inclusions monophasées ont été observées dans l'échantillon VMO2-70 dans la même fracture que les inclusions aqueuses et à hydrocarbures (cf. ci-dessus). Elles forment de rares plans secondaires (fig. 87). Une étude au Raman a permis de déterminer qu'elles contenaient du méthane par la présence du pic à 2912,4 et 2913,5 cm^{-1} sur les deux spectres acquis (fig. 87). Le pic du méthane en Raman à l'état liquide est 2909 cm^{-1} et pour l'état gazeux le pic est légèrement plus décallé à 2914,2 cm^{-1} (Herzberg, 1945). Dans notre cas, nos valeurs se rapprochent de la valeur de référence pour le méthane à l'état gazeux.

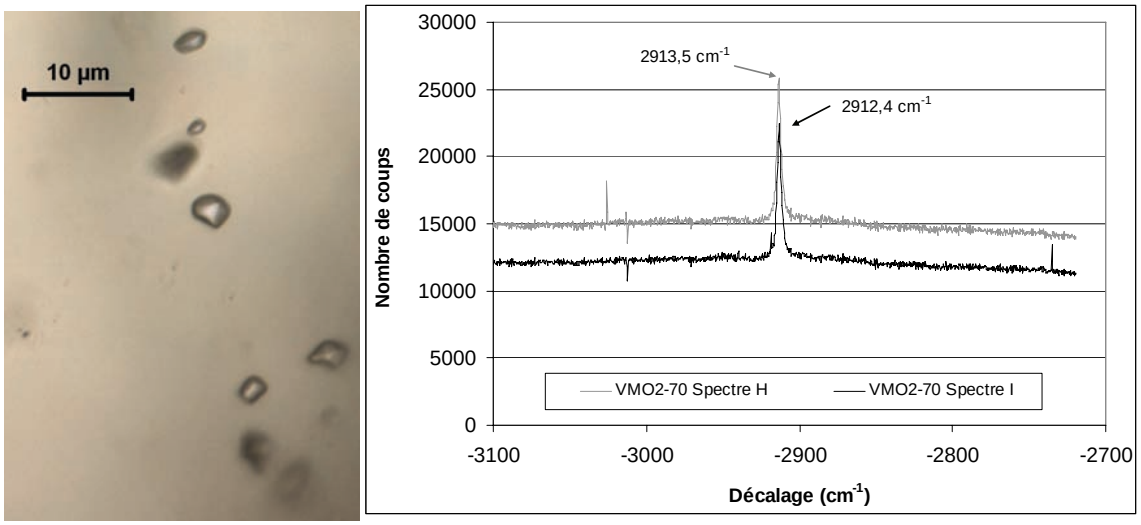


Figure 87 - Photographie des inclusions fluides monophasées secondaires à méthane dans la lame VMO2-70 (Sinémurien) et spectres Raman associés.

V.4.3. Interprétation

1) Ecrasement

L'écrasement de fragments de carbonates fissuraux a entraîné des dégazages dans de nombreux échantillons. Les gaz présents et insolubles dans la glycérine peuvent être du méthane, de l'azote, du dioxyde de carbone ou des gaz hydrocarbonés complexes (Roedder, 1970). Ces observations sont en accord avec les observations ponctuelles d'inclusions fluides à CO_2 (Shepherd, 2003), à CH_4 et à hydrocarbures. L'observation d'un dégazage plus important pour les calcites I que pour les calcites III est en accord avec la fluorescence qui montre que la calcite I est très riche en inclusions à hydrocarbures relativement à la calcite III. Les niveaux du Rhétien-Sinémurien semblent donc le siège de circulations de fluides complexes, autres que aqueux.

2) Possible rééquilibration des inclusions 68AqP

Les calcites fissurales de VMO2-68 affiliées à la génération de calcite IIIb, présentent des mesures microthermométriques pour les inclusions primaires (Th_L moyenne = 97,1±15,5°C ; salinité moyenne de 2,1±1,3%poids eq. NaCl) totalement différentes de celles obtenues dans la calcite IIIb de la lame VMO2-66 (Th_L moyenne = 51,9±6,9°C ; Salinité moyenne de 10,0±0,6%poids eq. NaCl). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence : soit la calcite fissurale de VMO2-68 n'appartient pas à la génération IIIb, soit les inclusions ne sont pas primaires, soit ces inclusions ont subit une rééquilibration post-piégeage relative à l'enfouissement (Bodnar, 2003, Prezbindowski et Larese, 1987). L'observation en cathodoluminescence de cette calcite fissurale avec plusieurs autres générations de calcite IIIb confortent l'idée qu'elle appartient à cette génération. En effet elle présente les mêmes luminescences et les mêmes zonations sectorales et concentriques. En ce qui concerne le caractère primaire ou secondaire de ces inclusions il est difficile de trancher mais leur localisation (base de fracture, dans zones turbides) et leur typologie est semblable aux inclusions de l'échantillon VMO2-66. Cependant si l'on regarde les cristaux dans lesquels ces inclusions ont été mesurées, ils apparaissent plus maclés et présentent des micro-fractures plus nombreuses pour VMO2-68 que pour VMO2-66 (fig. 88). Il est donc possible

que ces inclusions fluides primaires se soient ouvertes de part leur proximité par rapport aux micro-fractures et se soient réequilibrées avec le fluide ambiant, de salinité plus faible et de température plus forte. Les fluides piégés dans les inclusions de VMO2-68 peuvent correspondre à des fluides rééquilibrés dans des conditions d'enfouissement plus importants que pour VMO2-66 et la température d'homogénéisation peut même correspondre à la température d'enfouissement maximal (Barker et Goldstein, 1990). En excluant la Th_L de 144,6 °C qui semble irréaliste dans notre contexte et relativement aux autres familles d'inclusion, la température d'homogénéisation moyenne des inclusions $68Aq_P$ est de 93,2±6,4°C. Cette température est identique à la température maximale des échantillons étudiés (profondeur de 2350 m, donnant une température de 95°C). Dans tous les cas pour la calcite de génération IIIb les inclusions primaires semblent mieux représentées par celles mesurées dans la lame épaisse VMO2-66. Cette gamme de température se retrouve dans la gamme déterminée par Shepherd (2003) pour la même génération (tab. 21).

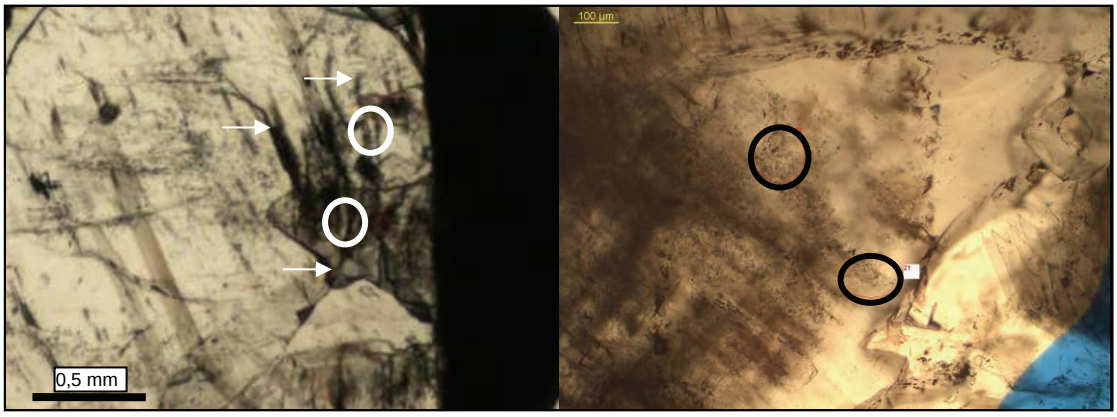


Figure 88 – Photographies montrant le contexte des inclusions fluides primaires dans VMO2-68 et VMO2-66 (Sinémurien)
Les ronds représentent les zones de mesures microthermométriques des inclusions. A gauche l'échantillon VMO2-68 dans lequel la calcite étudiée est recoupée par des microfractures (flèches). A droite les zones étudiées dans VMO2-66.

3) Th_L minimales

Dans chaque famille d'inclusions primaires, des Th_L minimales ont été mesurées. Ces Th_L nous renseignent sur la température maximale de mise en place des minéralisations fissurales. En effet il est impossible d'obtenir des Th_L de 40°C à une profondeur de 3000 m si on considère un gradient thermique classique. Nous considérons donc que ces températures correspondent donc à la température ambiante maximale du milieu au moment de la fracturation.

4) Comparaison avec les donnés de Shepherd (2003)

La comparaison des données acquises pour la calcite I et IIIb dans le Sinémurien (présente étude) avec celles acquises lors du projet NASCENT dans le Rhétien et l'Hettangien (Shepherd, 2003), montre que les résultats sont globalement homogènes (tableau 21) surtout pour la calcite IIIb. Par contre pour la calcite I quelques données divergent :

- Les températures d'homogénéisation des inclusions primaires à hydrocarbures dans la cal I de VMO2-66 (Th_L moyenne = 79,4±20 °C) sont légèrement plus faibles que celles mesurées dans les inclusions à hydrocarbures de l'Hettangien (90,3±10,5°C) mais semblables à la gamme des Th_L des inclusions pseudo-secondaires aqueuses (77,8±6,8°C) du Rhétien.

- La ThL minimale de 36,9°C pour les inclusions 66HcP est largement plus faible que celle mesurée par Shepherd (2003) pour les inclusions aqueuses pseudo-secondaires (67°C) du Rhétien et les inclusions à hydrocarbures de l'Hettangien (65°C).

Tableau 21 - Comparaison entre les données microthermométriques de la présente étude et celles obtenues par Shepherd (2003)

Stade	Paramètres	Présente étude	Shepherd (2003)	
Cal I	Age	Sinémurien	Rhétien	Hettangien
	Profondeur	2347,65 m	2415,8 m	2408,5 m
	Echantillon	VMO2-66	VMO2-28	VMO2-23
	Type d'inclusion	66HcP	Aqueuses, PS	Hydrocarbures, P et PS
	Th_L moy. (N).	79,4±20°C (43)	77,8±6,8°C (10)	90,3±10,5°C (24)
	Th_L min./max.	36,9/125,7°C	67/87°C	65/107°C
	Salinité moy. (N)	-	11,65% pds eq. NaCl (2)	-
Cal IIIb	Age	Sinémurien	Hettangien	
	Profondeur	2347,65 m	2355,7 m	
	Echantillon	VMO2-66	VMO2-20	
	Type d'inclusion	66AqP	Hydrocarbures P et PS	
	Th_L moy. (N)	51,9±6,9°C (6)	56,9±10°C (15)	
	Th_L min./max.	42,8°C	41/73°C	
	Salinité moy. (N)	10.0% pds eq. NaCl (2)	-	
	Age	Sinémurien		
	Profondeur	2347,65 m		
	Echantillon	VMO2-66		
	Type d'inclusion	66HcS		
	Th_L moy. (N)	82,4±19,8°C (48)		
	Th_L min./max.	59,5/163,5°C		
	Salinité moy. (N)	-		

N correspond au nombre d'inclusions mesurées. Les salinitées sont données en fonction de l'équation de Bodnar (1993).

En résumé, la calcite I présente une Th_L minimale de 36,9°C [ou 65°C selon Shepherd (2003)], une Th_L moyenne de 80±20°C et une salinité moyenne de 11,65% poids éq. NaCl (Shepherd, 2003). La calcite IIIb présente une Th_L minimale de 42,8°C, une Th_L moyenne de 52±7°C et une salinité moyenne de 10% poids éq. NaCl. Ce sont ces données qui ont été choisies pour le calcul des isochores.

Pour l'échantillon VMO2-66, dans lequel nous avons mesuré les Th_L des inclusions à hydrocarbures à la fois primaires dans la calcite I et secondaires dans la calcite IIIb, ces températures sont dispersées mais globalement similaires (79,4±20 °C et 82,4±19,8 °C respectivement) (tableau 21). Or si l'on se réfère aux données acquises lors du projet NASCENT (Shepherd, 2003), les températures d'homogénéisation entre les calcites I et II sont distinctes (90,3±10,5°C et 56,9±10°C respectivement)[1].

5) Etablissement des isochores

Pour le calcul des isochores des inclusions aqueuses, nous avons utilisé les programmes de Bakker (2003) utilisant les équations de Knight and Bodnar (1989), Bodnar (1994) et Bodnar and Vityk (1994). Les isochores calculées sont représentées dans le graphique figure 89. Les conditions maximales en pression et température des échantillons du Sinémurien ont également été représentées dans le graphique, selon un gradient hydrostatique moyen de 35° et 10 MPa par km en supposant une température surfacique de 15°C (Goldstein, 2001).

[1] Rappelons que malgré des disparités entre la séquence diagénétique décrite lors du projet NASCENT (Pearce *et al.*, 2003b) et celle de cette étude, nous faisons une correspondance entre la calcite de génération I de Pearce et al. (2003) et la calcite de génération I et I' de cette étude et entre la calcite II en dent de chien de Pearce et al. (2003) et la calcite IIIb de la présente étude (cf. partie pétrographie).

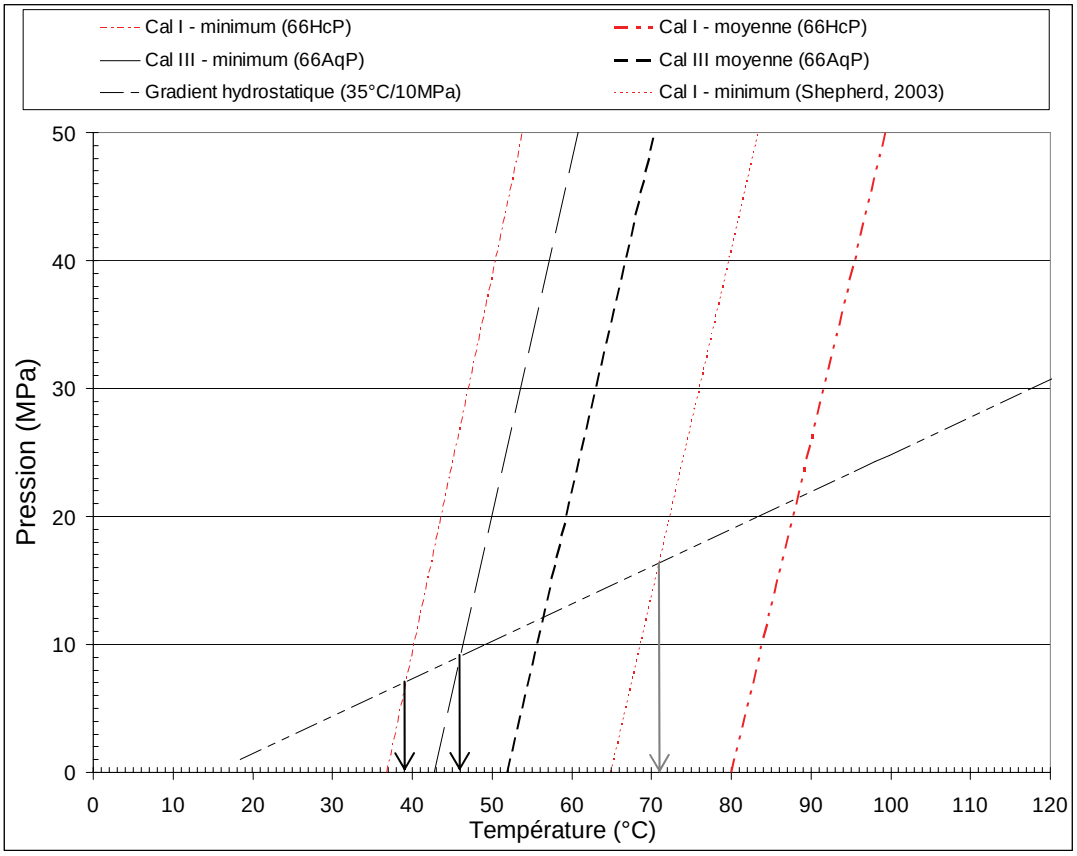


Figure 89 - Diagramme P-T et isochores calculées pour les inclusions fluides aqueuses du Sinémurien

L'intersection entre les droites isochores calculées et le gradient hydrostatique permet d'effectuer une correction par la pression des températures d'homogénéisation et d'approximer de façon plus réaliste les températures de piégeage des minéraux (Goldstein, 2001).

6) Conditions de mise en place de la calcite I et III

L'intersection du gradient hydrostatique moyen (35° et 100 MPa par km, en supposant une température surfacique de 15°C) avec les droites isochores donne les conditions de températures suivantes.

Calcite I

Pour la calcite I comme cela a été indiqué au-dessus, il existe une divergence entre la Th_L minimale de la présente étude, et la Th_L minimale déterminée par Shepherd (2003). La correction des températures par la pression a donc été effectuée pour les deux cas :

- Cas 1) en considérant une Th_L minimale de 36,9°C, la température ambiante maximale du système au moment de la fracturation atteint 40°C.
- Cas 2) en considérant une Th_L minimale de 65°C, la température ambiante maximale du système au moment de la fracturation atteint 70°C.

La comparaison de ces données de température avec les courbes d'enfouissement permet de replacer ces deux cas de température par rapport à l'évolution du bassin (fig. 90).

Dans le cas 1 la seule possibilité est de caler la mise en place de la calcite I avec 40°C de température du système, au maximum avant le Callovien.

Dans le cas 2 il existe deux possibilités à environ 1600 m de profondeur (2a, Barrémien; et 2b, fin Eocène-Oligocène) mais le calage fin Eocène-Oligocène (2b) est impossible de part sa position tardive par rapport à la calcite IIIb en dent de chien. En pétrographie nous avons observé que cette génération de calcite I précipitait dans des fractures anté à syn-compaction. Or, l'essentiel de la compaction mécanique dans les calcaires s'opère dans les premiers milles mètres si l'on se réfère aux courbes de diminution de la porosité en fonction de la profondeur (Brunet, 1989). Il est donc difficile de former des fractures à 1600 m de profondeur, puis de faire intervenir les processus de compaction mécanique.

Le cas 1 semble plus cohérent avec les observations microscopiques. Les calcites de la génération I semblent donc s'être mise en place à une profondeur maximale de 750 m qui correspond à un âge maximal de 160 Ma à partir d'un fluide atteignant une température d'environ 85°C.

Dans l'échantillon VMO2-70, les inclusions aqueuses secondaires ($70Aq_S$) présentent des températures d'homogénéisation de 108,9±4,4°C et les inclusions secondaires à hydrocarbures ($70Hc_S$) des ThL de 99.5±7,3°C. Ces inclusions secondaires recoupent une fracture dont la morphologie semble la placer synchrone de la compaction. Il est donc possible que les fluides piégés dans cette fracture précoce appartiennent au même stade de fluides chauds enregistrés dans la calcite I. Les salinités tombent dans la gamme des salinités calculées par Shepherd (2003) pour la calcite I mais avec des températures plus élevées.

Calcite en dent de chien

Pour la calcite IIIb en dent de chien, la température ambiante maximale du système pendant la fracturation atteint 45-50°C. La température moyenne du fluide minéralisateur atteint 55-60°C. Pour les conditions ambiantes de la calcite IIIb, la température de 45-50°C nous donne une profondeur entre 900 et 1000 m et une mise en place maximale pendant le Malm (cas 3a sur la figure 90). Mais compte tenu des incertitudes sur les inclusions il est également possible de replacer la mise en place de cette génération pendant l'Eocène, au moment la surrection du bassin (cas 3b sur la figure 90). En effet il est possible que le bassin soit remonté à des profondeurs plus faibles que celles calculées à partir de l'empilement simple des séries du forage (cf. fig. 90). Mais à partir de la pétrographie et de la microthermométrie il est impossible de privilégier une mise en place de la calcite IIIb soit pendant le Malm, soit pendant l'Eocène.

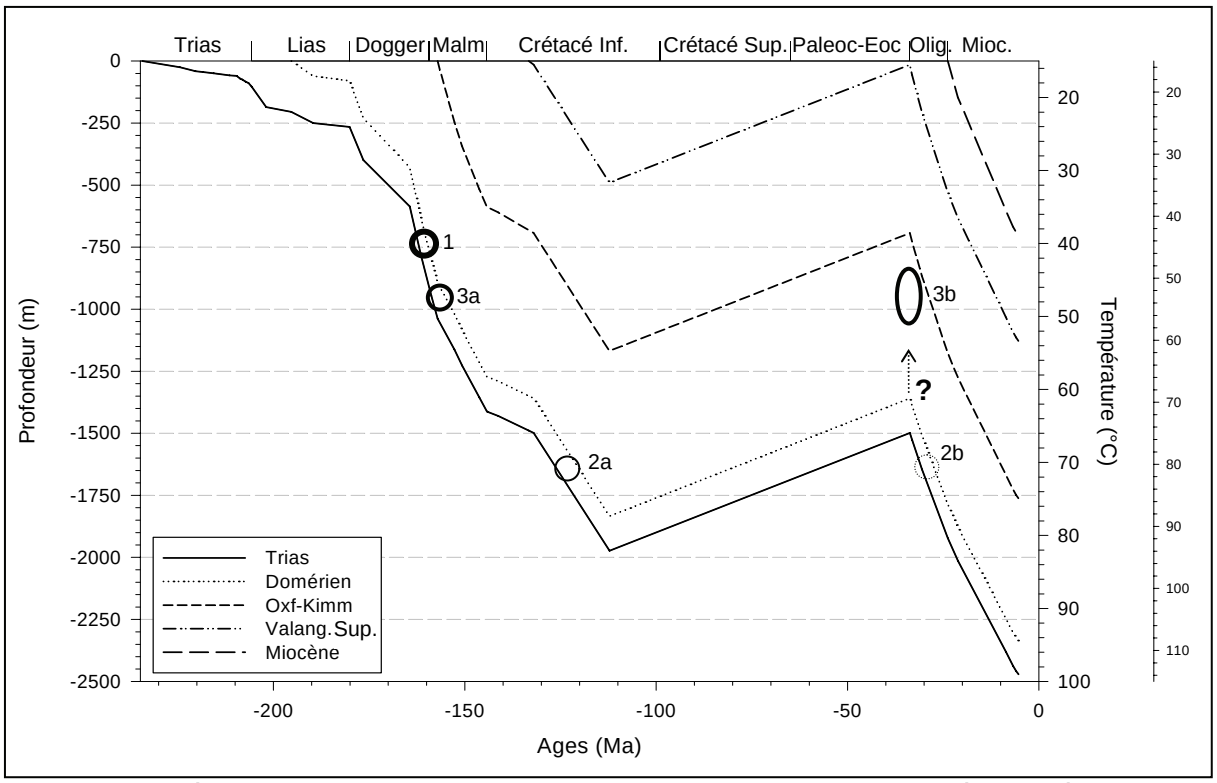


Figure 90 - Différentes conditions de mise en place de la calcite I et IIIb du Sinémurien à partir de la microthermométrie (cf. texte pour les explications).
La graduation en température la plus à droite de la figure, correspond à un gradient hypothétique de 40°C/km pour la période de rifting oligocène. L'autre correspond à un gradient de 35°C/km (cf. partie « Etablissement des courbes de subsidence »).

7) Inclusions à méthane

Lors de l'enfouissement d'un bassin sédimentaire, la matière organique présente dans le sédiment subit une maturation progressive et la formation de pétrole et de gaz. Dans cette évolution le méthane est un produit de la dégradation de la matière organique s'effectuant soit par les bactéries à de faibles profondeurs (méthane biogénique) (Schoell, 1980) soit par la température (méthane thermogénique) à des profondeurs importantes où les températures atteignent environ 150°C (selon les sites) (Schoell, 1980, Vandenbroucke *et al.*, 1993).

Dans notre cas ce méthane peut être soit de type biogénique et formé localement à partir de la matière organique contenue dans les roches encaissantes, soit de type thermogénique et provenir des domaines plus profonds du bassin ayant subit un enfouissement plus important. Le premier contexte de formation de méthane thermogénique possible, est la mise en place de la fosse de Valence, avec une maturation de la matière organique en zone profonde, de la même manière que pour le fossé de la Bresse (Pironon *et al.*, 1995) (rappellons que la fosse de Valence atteint actuellement 5000 m de profondeur et que le site de Montmiral constitue un horst orienté N-S dans le Bassin de Valence). Dans ce cas la maturation serait d'âge au plus tôt Tertiaire. Cette maturation a également pu être atteinte en domaine plus distal côté Est du bassin, tel que l'actuel massif du Vercors ou de la Chartreuse et ce pendant la phase du rifting téthysien mésozoïque. En effet dans le Massif du Vercors, l'épaisseur des sédiments jurassiques, peut dépasser 3000 m et les modélisations montrent que certaines formations ont déjà atteint une maturation avancée avant la mise en place des chevauchements alpins (Deville et Sassi, 2006).

Si les températures de piégeage et les températures d'homogénéisation des inclusions secondaires précédemment déterminées dans la calcite I sont prises en compte, il n'est pas exclu que le méthane soit un produit in situ de la maturation de la matière organique par percolation de fluides chauds avec des gammes de température entre celles nécessaires au méthane biogénique et celle nécessaire au méthane thermogénique. Si ce méthane détecté en inclusion est le même que celui du réservoir de V.Mo.2 avec un $\delta^{13}C$ de -39.3‰$_{PDB}$ (Pauwels et *al.* non publié) alors ce méthane serait plutôt d'origine thermogénique (Schoell, 1980).

En résumé, l'écrasement dans la glycérine des carbonates fissuraux recoupant les niveaux du Rhétien au Sinémurien montre la présence importante d'inclusions fluides non aqueuses qui correspondent soit à des inclusions à CO_2 (Shepherd, 2003), à CH_4 ou à hydrocarbures.

Les mesures microthermométriques ont permis de définir les conditions de mise en place maximale et les températures des fluides minéralisateurs pour la calcite I et la calcite IIIb :

- la calcite fissurale I se met en place à une profondeur maximale de 750 m (anté-Callovien) à partir d'un fluide de 85°C et de salinité moyenne (11,7 % poids éq. NaCl). Cette calcite est associée à des sulfures et en quantité moindre à des sulfates.

- la calcite fissurale IIIb se met en place à une profondeur maximale de 1000 m qui correspond soit au début du Malm soit pendant l'Eocène, à partir d'un fluide de salinité moyenne (10 % pds éq. NaCl) et de température de 55-60°C. Cette génération est associée à de la dolomite et en quantité moindre à des sulfates.

Les températures déterminées par les mesures microthermométriques vont être utilisées dans la prochaine partie pour permettre de calculer la composition isotopique en oxygène du fluide ayant précipité les calcites de génération I et IIIb et ainsi de définir l'origine de ces fluides.

V.5. ISOTOPES (C, O, S)

Les analyses en isotopes stables des phases minérales permettent d'aborder l'origine des composants majeurs des fluides minéralisateurs (par ex. oxygène, soufre, carbone) et les processus de formations des minéraux. Ces analyses ont été effectuées sur les carbonates (matriciels et fissuraux), sur les pyrites (matricielles et fissurales) et sur une génération d'anhydrite fissurale, dans différents échantillons du Rhétien au Sinémurien.

V.5.1. Résultats

La totalité des résultats pour le Rhétien-Sinémurien est consignée dans le tableau 22.

1) Carbonate

Les analyses isotopiques ont été réalisées sur 10 échantillons carbonatés du Rhétien au Sinémurien, à la fois sur la roche encaissante et sur les phases minérales remplissant les fractures. Les carbonates ont été analysés soit en phase pure ou en attaque sélective.

Des attaques sélectives ont été réalisées pour les phases fissurales dans lesquelles de la dolomite ou de l'ankérite ont été préalablement détectées (VMO2-92A, VMO2-87A, VMO2-85b, VMO2-84d, VMO2-82f, VMO2-66b). Des attaques sélectives ont également été effectuées sur les roches encaissantes et sont données dans le tableau 22. Mais pour ces données, seule la signature de la calcite a été exploitée car les deux autres phases n'ont pas été observé en lames minces et ne doivent représenter qu'une mince fraction de la roche. De plus leur calage par rapport à la diagenèse n'a pas été réalisé. Seules les compositions de la calcite et dolomite/ankérite de l'encaissant de VMO2-92 seront exploitées car observées en lames minces. Pour chaque formation l'ensemble des compositions isotopiques est représenté dans un diagramme $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ (fig. 91).

L'**encaissant carbonaté** du Rhétien au Sinémurien fournit un $\delta^{13}C$ entre -3,8 et 2,6‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ compris entre 20,9 et 27,2‰$_{SMOW}$ ce qui représente des valeurs assez dispersées. Cette dispersion est due principalement aux échantillons VMO2-92 et VMO2-85 (fig. 91).

Pour les carbonates **fissuraux** du Rhétien au Sinémurien, les valeurs se partagent en deux groupes selon les générations établies en pétrographie. Les générations de carbonates appartenant à la séquence diagénétique 2 ou 3 (calcite I et I') présentent un $\delta^{13}C$ entre -1,7 et +0,3‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ entre 19,0 et 20,0‰$_{SMOW}$. Pour les carbonates de la séquence 4 (cal IIIa, IIIb et dol I), la calcite IIIb et la dol I présentent des $\delta^{13}C$ compris entre -1,8‰$_{PDB}$ et -0,3‰$_{PDB}$ et des $\delta^{18}O$ compris entre 13,2 et 16,5‰$_{SMOW}$. La calcite IIIa analysée dans l'échantillon VMO2-82 fournit un $\delta^{13}C$ de 0,4‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ de 16,4‰$_{SMOW}$.

La calcite II analysée dans l'échantillon VMO2-82 présente des valeurs en carbones similaires (-1,7‰$_{PDB}$ <$\delta^{13}C$<+0,3‰$_{PDB}$) aux deux autre groupes et des valeurs en oxygène intermédiaires (19,0‰$_{SMOW}$ <$\delta^{18}O$<20,0‰$_{SMOW}$).

Dans l'échantillon VMO2-70 deux fractures de forme conique s'amortissent sur des zones argileuses et ont été interprétées en pétrographie comme compactionnelles. Elles ont des formes identiques mais des remplissages différents avec des luminescences différentes (cf annexe 4). Elles présentent également des compositions isotopiques différentes avec l'une se rapprochant des valeurs des roches encaissantes et l'autre fracture présentant des valeurs identiques aux calcites des séquences 2 et 3.

Dans tous les cas entre les roches encaissantes et les différentes générations de carbonates fissuraux nous avons une évolution principalement marquée par un appauvrissement en ^{18}O (fig. 91).

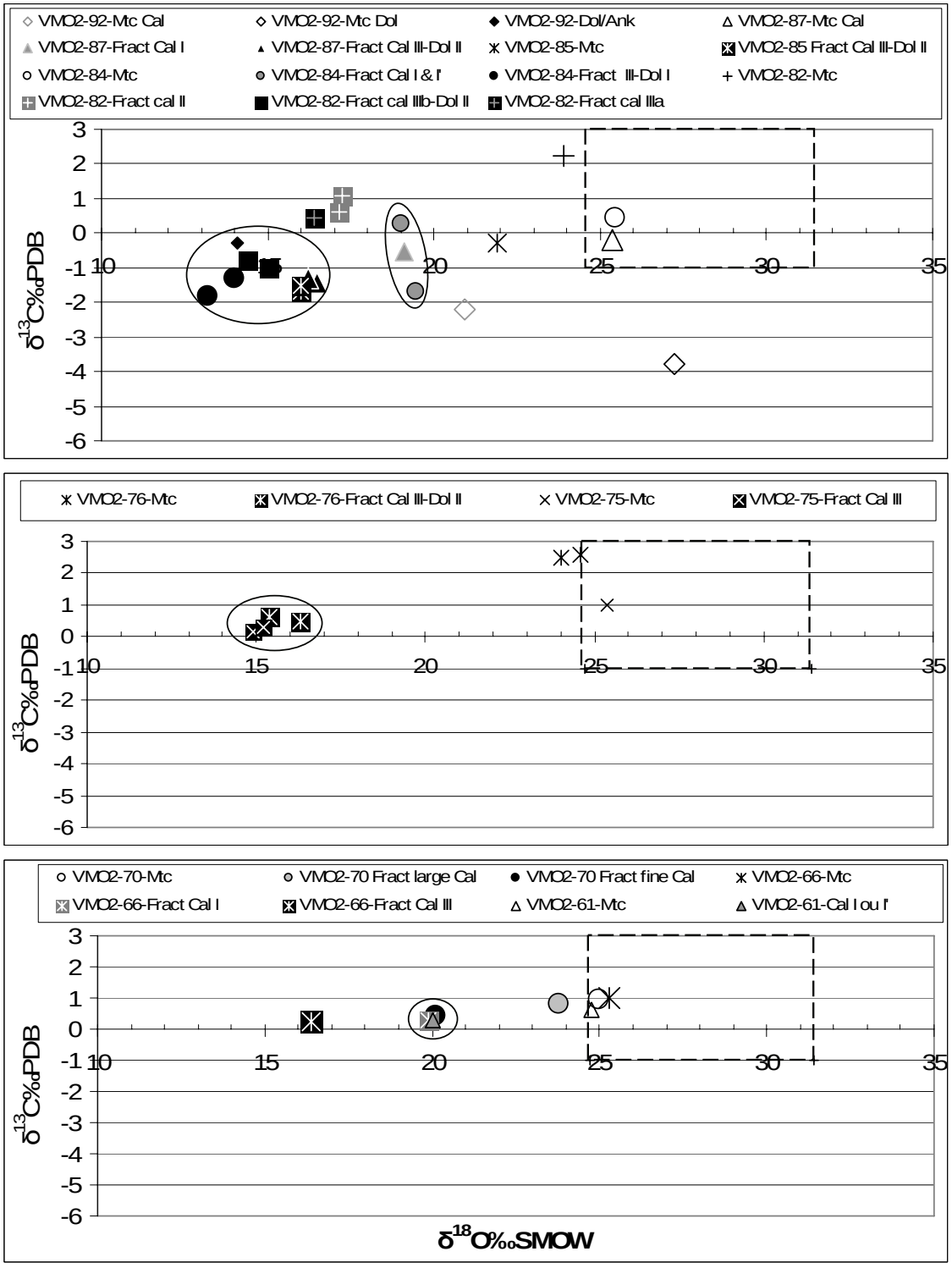


Figure 91 - $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$, des carbonates (fissuraux et encaissants) du Rhétien au Sinémurien
Le rectangle en tireté correspond au champ de valeur des carbonates marins du Trias au Lias (Veizer *et al.*, 1999).

2) Sulfure

Les pyrites ont été analysées en phase pure, soit en matrice soit en fracture (associée à la calcite I). Les résultats par formations sont présentés figure 92 et dans le tableau 22.

Pour les formations du Rhétien et de l'Hettangien les compositions des pyrites fissurales sont similaires, entre -12,8 et -9 $‰_{CDT}$. La composition de la pyrite matricielle du Rhétien ($\delta^{34}S$=-10,7$‰_{CDT}$) tombe dans la gamme de valeurs des pyrites fissurales.

Pour l'échantillon VMO2-61 du Sinémurien les compositions sont similaires entre la pyrite matricielle ($\delta^{34}S$=-4,5$‰_{CDT}$) et la pyrite fissurale ($\delta^{34}S$=-3,2$‰_{CDT}$), ces valeurs étant légèrement plus lourdes que pour le Rhétien et l'Hettangien. La pyrite fissurale de l'échantillon VMO2-66 présente une composition beaucoup plus enrichie en ^{34}S que l'ensemble des autres valeurs ($\delta^{34}S$=+34,7$‰_{CDT}$).

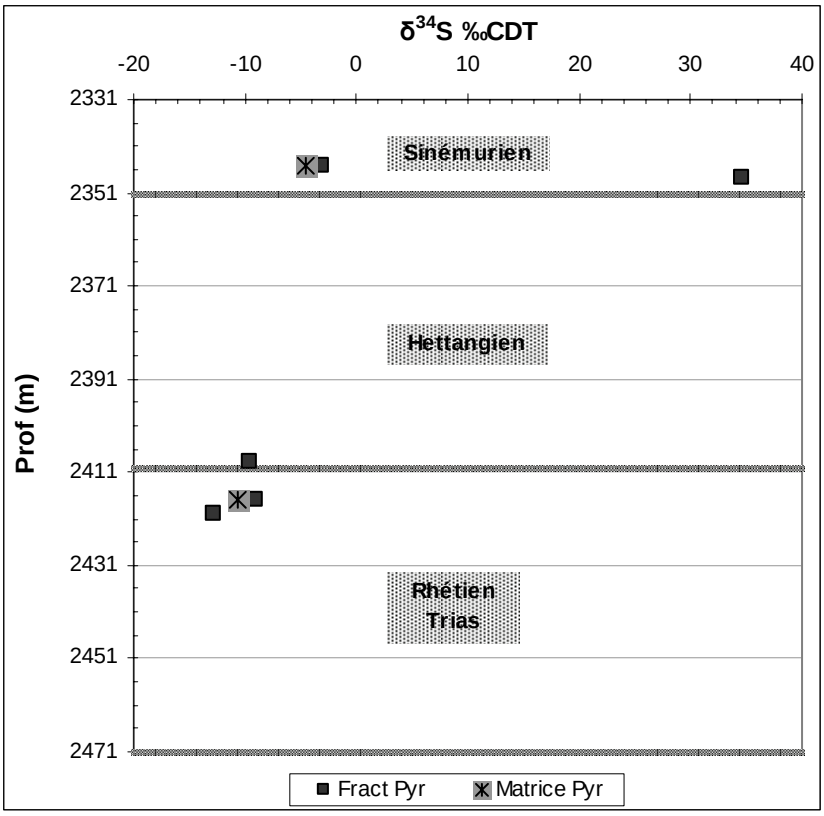


Figure 92 - $\delta^{34}S$ des pyrites du Rhétien au Sinémurien

3) Sulfate

En phase sulfatée, seule l'anhydrite fissurale de l'échantillon VMO2-92 a été analysée, les barytines observées en pétrographie étant en volume trop faible pour être prélevées et analysées au spectromètre de masse. L'anhydrite fissurale de l'échantillon VMO2-92 présente un $\delta^{34}S$ de 16,5$‰_{CDT}$ et un $\delta^{18}O$ 14,6$‰_{SMOW}$.

Tableau 22 - Résultats isotopiques (C, S, O) sur carbonates, sulfates et sulfures du Rhétien au Sinémurien

Age	Prof.	Echantillon	Description	Stade	Sulfate				Sulfure		Carbonate
	(m)				$\delta^{34}S$	+/-	$\delta^{18}O$	+/-	$\delta^{34}S$	+/-	Attaque sélective ou phase pure
Rhétien	2422	VM02-92C	Veinule anhydrite	Anhy I	16,5	0,4	14,6	0,1			Phase pure
Age	Prof.	Echantillon	Description	Stade	Carbonate				Sulfure		Carbonate
	(m)				$\delta^{13}C$	+/-	$\delta^{18}O$	+/-	$\delta^{34}S$	+/-	Attaque sélective ou phase pure
Rhétien	2422	VM02-92B	Matrice carbonatée	Mtc	-2,2	0,1	20,9	0,2			Calcite
Rhétien					-3,8	0,1	27,2	0,2			Dol/Ank
Rhétien					-5,1	0,1	28,0	0,2			Sidérite
Rhétien	2422	VM02-92A	Fracture Dol/Ank	Dol/Ank							Calcite*
Rhétien					-0,3	0,1	14,1	0,2			Dol/Ank
Rhétien											Sidérite*
Rhétien	2419,7	VM02-87D	Fract pyrite	Pyr I					-12,8	0,4	Phase pure
Rhétien	2419,7	VM02-87C	Matrice carbonatée	Mtc	-0,2	0,1	25,4	0,2			Calcite
Rhétien					0,8	0,1	26,0	0,2			Dol/Ank
Rhétien					0,5	0,1	21,4	0,2			Sidérite**
Rhétien	2419,7	VM02-87B	Fract cal (avec pyr)	Cal I	-0,6	0,1	19,1	0,2			Calcite
Rhétien					-0,6	0,1	18,8	0,2			Dol/Ank
Rhétien					-2,0	0,1	15,7	0,2			Sidérite**
Rhétien	2419,7	VM02-87A	Fract cal III + Dol II	Cal III	-1,4	0,1	16,5	0,2			Calcite
Rhétien				Dol II	-1,3	0,1	16,2	0,2			Dol/Ank
Rhétien					-2,0	0,1	15,7	0,2			Sidérite**
Rhétien	2418,1	VM02-85a	Matrice carbonatée	Mtc	-0,3	0,1	21,9	0,2			Phase pure
Rhétien	2418,1	VM02-85b	Fracture cal III+dol II	Cal III	-1,7	0,1	16,0	0,1			Calcite
Rhétien				Dol II	-1,5	0,1	16,0	0,1			Dol/Ank
Rhétien					-1,7	0,2	15,6	0,2			Sidérite**
Rhétien	2417,1	VM02-84e	Fract pyrite (sinueuse)	Pyr I					-9,0	0.5	Phase pure
Rhétien	2417,1	VMO2-84a	Matrice carbonatée	Mtc	0,4	0,1	25,4	0,2			Phase pure

Age	Prof.	Echantillon	Description	Stade	Carbonate				Sulfure		Carbonate
	(m)				$\delta^{13}C$	+/-	$\delta^{18}O$	+/-	$\delta^{34}S$	+/-	Attaque sélective ou phase pure
Rhétien	2417,1	VMO2-84b	Fract sinueuse (+ Pyr)	Cal I	0,3	0,1	19,0	0,2			Phase pure
Rhétien	2417,1	VMO2-84c	Fract fine droite cal	Cal I'	-1,7	0,1	19,5	0,2			Phase pure
Rhétien	2417,1	VMO2-84d	Fract large droite cal	Cal III	-1,3	0,1	14,0	0,1			Calcite
Rhétien				Dol I	-1,8	0,1	13,2	0,2			Dol/Ank**
Rhétien											Sidérite*
Rhétien	2416,75	VM02-83	Matrice pyrite	Pyr mtc					-10,7	0.5	Phase pure
Rhétien	2410,5	VMO2-82a	Matrice carbonatée	Mtc	2,2	0,1	23,9	0,2			Phase pure
Rhétien	2410,5	VMO2-82c	Fract Cal fibreuse	Cal II	1,1	0,1	17,2	0,2			Phase pure
Rhétien	2410,5	VMO2-82d	Fract Cal fibr -->géod	Cal II	0,6	0,1	17,1	0,2			Phase pure
Rhétien	2410,5	VMO2-82e	Fract Cal IIIa	Cal IIIa	0,4	0,1	16,4	0,2			Phase pure
Rhétien	2410,5	VMO2-82f	Fract Cal IIIb	Cal IIIb	-1,0	0,1	15,0	0,2			Calcite
Rhétien				Dol II	-0,8	0,1	14,4	0,2			Dol/Ank
Rhétien					-1,3	0,1	15,5	0,2			Sidérite**
Rhétien	2408,6	VM02-80a	Marcassite	Marc					-9,6	0.5	Phase pure
Hettang.	2405,5	VMO2-76a	Matrice carbonatée	Mtc	2,5	0,1	24,0	0,2			Calcite
Hettang.					2,6	0,1	24,6	0,2			Dol/Ank
Hettang.											Sidérite*
Hettang.	2405,5	VMO2-76a	Fract Cal en DtC	Cal III	0,5	0,1	16,3	0,2			Calcite
Hettang.				Dol II	0,6	0,1	15,4	0,2			Dol/Ank
Hettang.					0,2	0,1	15,9	0,2			Sidérite
Hettang.	2353,5	VMO2-75a	Matrice carbonatée	Mtc	1,0	0,1	25,4	0,2			Phase pure
Hettang.	2353,5	VMO2-75b	Fract bord sinueux cal	Cal III	0,2	0,1	14,9	0,2			Phase pure
Hettang.	2353,5	VMO2-75c	Fract bord droit cal	Cal III	0,3	0,1	15,2	0,2			Phase pure
Siném.	2349,75	VMO2-70a	Matrice carbonatée	Mtc	1,0	0,1	25,0	0,2			Phase pure
Siném.	2349,75	VMO2-70b	Fract conique fine cal	Fract	0,5	0,1	20,1	0,2			Phase pure
Siném.	2349,75	VMO2-70c	Fract conique large cal	Fract	0,8	0,1	23,8	0,2			Phase pure
Siném.	2347,65	VM02-66d	Fract pyrite	Pyr I					34,7	0.5	Phase pure

Age	Prof.	Echantillon	Description	Stade	Carbonate				Sulfure		Carbonate
	(m)				$\delta^{13}C$	+/-	$\delta^{18}O$	+/-	$\delta^{34}S$	+/-	Attaque sélective ou phase pure
Siném.	2347,65	VMO2-66a	Matrice carbonatée	Mtc	1,0	0,1	25,3	0,2			Calcite
Siném.					1,0	0,1	24,6	0,2			Dol/Ank
Siném.					-0,3	0,1	18,6	0,2			Sidérite
Siném.	2347,65	VMO2-66b	Fract marron cal	Cal I	0,3	0,2	19,9	0,2			Calcite
Siném.											Dol/Ank*
Siném.											Sidérite*
Siném.	2347,65	VMO2-66c	Fract blanche cal	Cal III	0,2	0,1	16,4	0,2			Phase pure
Siném.	2345,15	VM02-61b	Vacuole pyrite	Pyr I					-3,2	0.5	Phase pure
Siném.	2345,15	VM02-61a	Matrice pyrite	Pyr mtc					-4,5	0.5	Phase pure
Siném.	2345,15	VMO2-61a	Matrice carbonatée	Mtc	0,6	0,1	24,7	0,2			Phase pure
Siném.	2345,15	VMO2-61c	Vacuole (+ pyr) cal	Cal I	0,3	0,1	20,0	0,2			Phase pure

Les $\delta^{18}O$ sont donnés en ‰SMOW, les $\delta^{13}C$ ‰PDB en et les $\delta^{34}S$ en ‰CDT. * pas de signal. **signal très faible. Le symbole « +/-» correspond à l'incertitude sur la mesure.
Les abréviations Mtc, Fract, Cal, pyr, fibr, geod correspondent respectivement à : matrice, fracture, calcite, pyrite, fibreuse, géodique.

V.5.2. Interprétation

1) Carbonates

Matrices

Si l'on exclut l'échantillon VMO2-92 et la calcite matricielle de VMO2-85, les carbonates matriciels du Rhétien au Sinémurien (-0,2< $\delta^{13}C$ ‰$_{PDB}$ <+2,6 et 24,0< $\delta^{18}O$ ‰$_{SMOW}$ <25,4) présentent des compositions isotopiques semblables aux valeurs pour les carbonates d'origine marine de l'époque du Trias au Lias (Veizer *et al.*, 1999). L'interprétation des valeurs pour les échantillons VMO2-92 et VMO2-85 sont abordées plus bas.

Fractures

Pour l'ensemble des carbonates fissuraux des séquences 2-3 (calcite, I et I') et 4 (calcite III), les $\delta^{13}C$ sont similaires aux carbonates marins du Rhétien et du Lias (Veizer *et al.*, 1999). Ceci démontre que la composition en carbone des fractures est contrôlée par la matrice encaissante. Ceci implique soit que le fluide est local soit que le fluide s'est rééquilibré isotopiquement avec la roche encaissante (rapport eau/roche modéré à faible ou temps d'interaction relativement long).

Par contre le $\delta^{18}O$ des fractures est significativement plus bas que celui des carbonates marins du Rhéto-Lias. Cet abaissement des valeurs en $\delta^{18}O$ peut marquer la précipitation à partir d'un fluide plus léger que le fluide marin et/ou la précipitation à des températures plus élevées entrainant des fractionnements plus faibles entre le minéral et le fluide. Il est donc nécessaire de calculer la composition du fluide à l'équilibre avec les calcites fissurales pour déterminer si cet abaissement en $\delta^{18}O$ par rapport aux matrices est relatif à une augmentation de température et/ou un fluide plus léger.

Dans le Sinémurien pour le calcul de la composition isotopique du fluide à l'équilibre avec la calcite I et la calcite IIIb en dent de chien, il est nécessaire de connaître la température de mise en place des minéraux. Ces températures de cristallisation sont fournies par l'étude microthermométrique des inclusions fluides primaires à hydrocarbures de la calcite I (66HcP) et par les inclusions aqueuses primaires de la calcite IIIb (66AqP). Nous avons choisi de prendre directement les températures d'homogénéisation plutôt que les températures de piégeage, de part l'incertitude supplémentaire rajoutée par les corrections de pression.

Ainsi pour la calcite I la tempéraure moyenne est de 80°C (tab. 23). Pour cette température le fractionnement isotopique en oxygène entre la calcite et l'eau est de $\Delta_{calcite\text{-}H2O}$ = 19,5‰ (O'Neil *et al.*, 1969). Le fluide à l'équilibre avec la calcite I présente une composition isotopique en oxygène de 0,4‰$_{SMOW}$. Pour la calcite IIIb et une température de 52°C, le fractionnement de 23,4‰ (O'Neil *et al.*, 1969) induit un fluide de composition négative, de -7,0‰$_{SMOW}$ (tab. 23). L'incertitude liée au choix de la température utilisée pour les calculs (température de piégeage ou température d'homogénéisation) n'induit pas une modification significative du $\delta^{18}O$ du fluide calculé.

Tableau 23 - Calcul du $\delta^{18}O$ du fluide à l'équiblibre avec les carbonates fissuraux du Sinémurien

Profondeur (m)	Echantillon	Stade	$\delta^{18}O$ calcite (‰SMOW)	Température moyenne	Type d'inclusion	$\delta^{18}O$ fluide (‰SMOW)
2347,65	VMO2-66b	Calcite I	19,9‰	80°C	66HcP	+0,4‰
2347,65	VMO2-66c	Calcite IIIb	16,4‰	52°C	66AqP	-7,0‰

Pour la calcite I, un fluide de composition autour de 0‰ traduit une origine marine pure (Sheppard, 1986, Craig, 1961). Cette calcite se serait donc mise en place à partir d'un fluide modérément chaud (80-90°C) d'origine marine, telles que des eaux de formations, en partie à l'équilibre avec la roche encaissante pour ce qui est du carbone.

Pour la calcite IIIb en dent de chien, le fluide à l'équilibre présente une composition négative (-7.0‰$_{SMOW}$) tombant dans la gamme de fluide météoriques (Sheppard, 1986, Craig, 1961). Ces phases de calcite auraient donc précipité à partir d'un fluide de plus faible température (50-60°C) d'origine météorique, partiellement rééquilibré avec les calcaires encaissants au niveau du carbone.

Lors du projet NASCENT des calculs de composition de fluide avaient également été effectués sur les calcites fissurales recoupant les niveaux du Rhétien et de l'Hettangien (NASCENT project, 2005, Pauwels *et al.*, non publié). Le fluide calculé présentait une composition entre -7 et +1‰$_{SMOW}$, ce qui correspond à la même gamme de valeurs que pour les calculs sur les calcites fissurales du Sinémurien de cette étude.

Valeurs singulières

La calcite matricielle de VMO2-85 présente des valeurs en $\delta^{18}O$ plus légères de 3‰ par rapport à l'encaissant carbonaté d'origine marine (fig. 91).

Des valeurs plus faibles en oxygène peuvent être induites par une augmentation de la température de précipitation ou par une contamination du signal de la matrice par les carbonates fissuraux, qui présente des compositions plus légères. Cette contamination peut se faire au moment du prélèvement sur l'échantillon où il y a un risque d'échantillonner des petites veines. La contamination peut aussi être directement liée à la phase de remplissage des fractures avec une cristallisation concomitante dans la matrice. En effet nous avons vu que les minéralisations fissurales des séquences diagénétiques 2 et 4 semblaient précipiter ou recristalliser une partie de la matrice. Il faut également noter que les matrices analysées ne se situent généralement qu'à 2 ou 3 cm de distance maximale des fractures. La matrice de l'échantillon VMO2-85 pourrait donc montrer une possible contamination par les carbonates de la séquence 2-3, soit au moment du prélèvement, soit par cristallisation-recristallisation des carbonates fissuraux dans la matrice.

Pour l'échantillon VMO2-92, nous avons réalisé une attaque séquentielle de par la nature dolomicritique de la matrice (cf. fiche de diagénèse en annexe 4). La dolomite et la calcite présentent des compositions différentes, ce qui impliquerait des conditions de formation différentes pour la calcite par rapport à la dolomite/ankérite ou une contamination. La composition de la calcite se rapproche des compositions des calcites fissurales des séquences 2 et 3, à la fois en $\delta^{18}O$ et en $\delta^{13}C$. La dolomite présente une valeur en $\delta^{13}C$ plus légère (-3,8 ‰$_{PDB}$) que l'ensemble des autres données. Cette gamme de valeurs est intermédiaire entre un réservoir de carbone d'origine marine et un réservoir de carbone d'origine organique (Ohmoto & Rye, 1979, Ohmoto, 1986). Le $\delta^{18}O$ de la dolomite/ankérite tombe dans la gamme des carbonates marins du Trias-Lias (Veizer *et al.*, 1999) mais est tout de même plus lourd que les carbonates matriciels des autres échantillons d'environ 2‰. Dans le contexte d'une possible dolomitisation précoce dans cet échantillon, un alourdissement en $\delta^{18}O$ du fluide pourrait marquer un processus d'évaporation induisant un enrichissement en $H_2{}^{18}O$ du fluide résiduel par fractionnement préférentiel de $H_2{}^{16}O$ dans la phase vapeur (Sheppard, 1986, Craig, 1961).

La dolomite/ankérite fissurale de VMO2-92 présente des compositions similaires à celles des carbonates fissuraux de la séquence diagénétique 4. Ceci pourrait démontrer le lien entre la fracturation et précipitation de dolomite, calcite, ankérite, (anhydrite et quartz) s'effectuant dans VMO2-92 et la fracturation à calcite III et dolomite II des niveaux sus-jacents. Mais aucune donnée de température n'est disponible dans VMO2-92 pour confirmer/infirmer cette hypothèse.

2) Pyrite

Les pyrites matricielles de VMO2-83 et VMO2-61 présentent des $\delta^{34}S$ identiques aux pyrites fissurales. Cette similitude peut être due à la faible distance d'échantillonnage entre les deux phases et au fait que dans certains échantillons nous avons une augmentation de la pyrite dans la matrice, au voisinage des fractures (cf. pétrographie). Il est donc possible qu'il y ait eu une recrystallisation des pyrites matricielles à partir des fluides percolant dans les fractures.

Les $\delta^{34}S$ des pyrites fissurales montrent des valeurs pour le Rhétien et l'Hettangien similaires, entre -12,8 et -9 $‰_{CDT}$. Ces pyrites se trouvent dans des fractures où elles correspondent à l'unique phase soufrée. De plus nous nous trouvons dans un environnement où l'équilibre entre H_2S et SO_4^{2-} du fluide n'a pas été atteint (T°<150°C). On peut donc considérer que la valeur de $\delta^{34}S$ de la pyrite correspond à la composition en $\delta^{34}S$ du H_2S du fluide minéralisateur avec un faible fractionnement (Ohmoto, 1972). Le sulfate marin de l'époque du Rhétien à l'Hettangien présente des valeurs autour de 16,5 à 17,5$‰_{CDT}$ (Claypool *et al.*, 1980). Nos pyrites sont donc appauvries en $\delta^{34}S$ de 25,5 à 30,3‰ par rapport au sulfate marin de l'époque.

Un appauvrissement de cette importance est généralement observé lors de réaction de réduction des sulfates marins qui induit un fractionnement préférentiel du ^{32}S (Machel *et al.*, 1995, Ohmoto & Rye, 1979). La réduction des sulfates se fait soit par l'intermédiaire des bactéries (BSR : bacterial sulphato-reduction) soit lors de la phase de maturation thermique de la matière organique (TSR : thermal sulphato-reduction). La première réaction induit un fractionnement entre -15 et -65‰ par rapport au sulfate marin et se met en place dès les premiers mètres de sédiment jusqu'à des températures d'environ 80°C. La réaction de réduction thermique des sulfates entraîne un fractionnement entre -20 et -10‰ pour des températures entre 100 et 200°C (Machel *et al.*, 1995), et se met en place à des températures généralement supérieures à 80-100°C. Dans notre cas les compositions isotopiques des pyrites sont intermédiaires entre ces deux processus et il est difficile de les distinguer. En microthermométrie, la pyrite fissurale se met en place dans des veines où les calcites I indiquent des températures de précipitation de 85°C, également intermédiaires entre les gammes nécessaire pour la BSR ou la TSR. Ces calcites I sont riches en inclusions à hydrocarbures, démontrant une phase de maturation de la matière organique. Les produits de craquage de la matière organique auraient donc pu jouer le rôle d'agent réducteur dans la réduction thermique des sulfates (Ohmoto, 1986). Le sulfate consommé par la réaction pourrait provenir des niveaux évaporitiques du Rhétien ou serait contenu dans les eaux porales (Machel *et al.*, 1995).

L'observation d'inclusions fluides à hydrocarbures dans la calcite I, démontre la présence de matière organique qui peut contenir des composés organiques soufrés. La fixation du H_2S par des composés organiques se produit lors de la réduction bactérienne des sulfates, lorsque le fer pour former la pyrite (processus préférentiel de fixation du H_2S), devient manquant (système fermé). Le H_2S n'étant plus fixé préférentiellement par la pyrite, il se fixe aux composés organiques. La composition isotopique de ces composés organiques soufrés

formés pendant la réduction des sulfates est généralement plus lourde que la pyrite formée, de part l'enrichissement progressif du fluide en ^{34}S. A des températures plus importantes, la maturation de ces composés peut entraîner la libération de H_2S avec un faible fractionnement (Ohmoto, 1986).

Relativement à nos données il est impossible de privilégier une des trois hypothèses (BSR, TSR ou libération d'H_2S par craquage thermique de matière organique soufrés) et il n'est pas impossible que ces processus aient fonctionné simultanément (Machel *et al.*, 1995).

L'échantillon VMO2-66 contient de la pyrite fissurale dont la composition est largement plus lourde que pour les autres échantillons ($\delta^{34}S$=+34,7‰$_{CDT}$). Une telle valeur, supérieure à la valeur du sulfate marin (16,5 à 17,5‰$_{CDT}$ cf. ci-dessous) peut marquer une formation par réduction du sulfate en système clos vis à vis de SO_4^{2-}. Ce processus signifie un réservoir limité de SO_4^{2-} dans lequel la réduction progressive du sulfate en H_2S entraîne un enrichissement du fluide résiduel en ^{34}S par distillation de Rayleigh. Le sulfure formé progressivement s'enrichit lui aussi en ^{34}S jusqu'à des valeurs en $\delta^{34}S$ pouvant dépasser celle du sulfate marin initial (Ohmoto & Rye, 1979). Cependant ce processus induit pour les sulfures formés, des compositions isotopiques dispersées entre des valeurs légères correspondant au début du processus et des valeurs de plus en plus lourdes correspondant à l'enrichissement progressif du fluide en ^{34}S. Dans notre cas nous n'avons que cette valeur lourde. Il serait nécessaire de procéder à des mesures isotopiques plus nombreuses pour cette génération.

En pétrographie les pyrites avaient été regroupé en une seule génération, c'est-à-dire Pyrite I. Les conditions de mise en place différentes, marquées par l'isotopie du soufre, démontrent soit que nous sommes en présence de plusieurs générations bien distinctes, soit avec une même génération mais formé selon des porcessus différents mais simultanés à travers une colonne de roche d'environ 80 mêtres d'épaisseur.

3) Anhydrite

La composition isotopique de l'anhydrite du Rhétien (lame VMO2-92) présente des valeurs en oxygène et en soufre typiques de sulfates marins de l'époque Triasico-Liasique (Claypool *et al.*, 1980). Cependant nous n'avons pas de données de températures pour cette phase, afin de calculer le $\delta^{18}O$ du fluide à l'équilibre.

En conclusion, du Rhétien au Sinémurien les isotopes stables des carbonates et des pyrites de la séquence 2 et 3 (groupe de la calcite I et pyrite I) montrent un fluide de type eaux de bassins, rééquillibré partiellement avec les carbonates encaissants, accompagné d'une phase de maturation de la matière organique qui a pu entrainer la libération de souffre ou jouer le rôle d'agent réducteur dans la réduction des sulfates. Les données en $\delta^{34}S$ des pyrites et la microthermométrie ne permettent de privilégier la BSR ou la TSR et il est possible que ces processus aient fonctionné simultanément.

Pour la calcite en dent de chien IIIb de la séquence 4, le fluide calculé est de type météorique et partiellement rééquilibré en carbone avec les calcaires encaissants. En ce qui concerne la dolomite associée les compositions isotopiques sont similaires en $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$, mais aucune donnée de température ne permet de conclure sur l'origine du fluide minéralisateur.

Les résultats de strontium de ces mêmes phases carbonatées présentés dans la partie suivante, vont permettre d'aborder les origines du strontium qui constitue généralement un élément en trace dans le fluide.

V.6. ISOTOPES STRONTIUM

Les analyses du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été réalisées sur les calcites I de la séquence 2 en complémentarité des analyses faites lors du projet NASCENT (NASCENT project, 2005), sur les calcites en dent de chien. Une analyse globale a également été réalisée sur les carbonates des grès de base du Trias afin d'avoir une estimation des valeurs des carbonates du réservoir de Montmiral.

V.6.1. Résultats

Trois échantillons ont été analysés pour les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$. VMO2-95 est un échantillon du grès de base du Trias. Il a subit une attaque à l'acide chlorhydrique. Ce traitement nous permet d'obtenir une analyse en strontium de la phase carbonatée dans le grès (cf. chapitre III). Dans l'échantillon VMO2-84, du Rhétien, et dans l'échantillon VMO2-66 (Sinémurien) ce sont les calcites riches en inclusions fluides à hydrocarbures de la séquence 2 et 3 qui ont été analysées. Les résultats sont présentés dans le tableau 24.

Les carbonates du grès triasique présentent un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ assez élevé (0,715367). Pour les carbonates fissuraux du Rhétien et du Sinémurien les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont proches avec 0,709586 et 0,710358 respectivement.

Tableau 24 - Résultats de l'isotopie du strontium du Rhétien-Sinémurien

Age	Matrice/Fracture	Echantillon	Nature	Description	87Sr/86Sr	2σ (m)
Trias	M	VMO2-95-RT	Roche totale	Carbonates	0,715367	0,000007
Rhétien	F	VMO2-84 calcite	Phase pure	Cal I riche en Ifhc	0,709586	0,000008
Sinémurien	F	VMO2-66 calcite	Phase pure	Cal I riche en Ifhc	0,710358	0,000007

V.6.2. Interprétation

Les valeurs obtenues pour les calcites riches en inclusions fluides à hydrocarbures et les carbonates du Trias, sont trop élevées par rapports au strontium d'origine marine de l'époque du Rhétien au Lias (et même du Trias au Tertiaire) (Veizer *et al.*, 1999).

Le strontium ne subissant pas de fractionnement isotopique, une élévation de strontium dans le minéral peut être directement reliée à une augmentation dans le fluide de rubidium, l'isotope père ou à une augmentation du strontium initial dans le fluide. La calcite n'incorporant pas le rubidium, sa composition isotopique en strontium est directement reliée à la composition isotopique du strontium du fluide.

Généralement les eaux de formation en environnement sédimentaire subissent un enrichissement progressif de leur teneur en strontium au cours de la diagenèse. Cet apport est dû principalement à des processus de dissolution ou des réactions de transformations tels que : la dissolution de feldspath et remplacement par des argiles, la transformation de la smectite en illite, la dissolution-recristallisation de sulfates ou de carbonates marins (par ex. aragonite), (Chauduri, 1993, Banner, 1995). Ce processus d'enrichissement au cours de la

diagenèse peut s'appliquer à nos résultats. En effet la base du forage est marquée par plusieurs niveaux argileux et des niveaux de calcaires argileux. Nous avons vu en pétrographie que les niveaux carbonatés à texture de grainstone montraient des bioclastes ayant subit de la dissolution moldique des squelletes initialement aragonitiques pour certains. La transformation au cours de la diagenèse de l'aragonite des tests de bioclastes en calcite a pu libérer du strontium dans les fluides. L'augmentation en strontium des calcites fissurales par rapport aux matrices carbonatées est d'ailleurs visible dans les analyses à la microsonde électronique. Par contre le processus de dissolution de feldspath/précipitation de micas n'est pas visible dans les niveaux carbonatés, les rares feldspaths observés n'étant pas corrodés (cf. fiches de diagnose en annexe 4).

Cependant ce processus de dissolution des feldspaths, s'est effectué dans les grès de base du Trias, entraînant une porosité secondaire plus ou moins colmatée par la précipitation d'argile (Pearce *et al.*, 2003b). Cette transformation a pu donc entraîner dans les grès, une libération du rubidium issu des feldspaths et donc un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevé des carbonates au moins pour ceux postérieurs à ce processus. Pearce et *al.* (2003) détectent également dans les grès de base une phase de dissolution d'anhydrite, qui aurait libéré du Sr. Le grès contenant quelques pourcents d'argiles, leur déstabilisation a pu libérer du Rb. L'eau issue du réservoir de Montmiral analysée à la tête du puits présente d'ailleurs un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevé, entre 0,716795 et 0,717443 (Pauwels *et al.*, non publié) qui pourrait être la marque de ces processus. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la phase carbonatée mesuré dans le Trias est assez élevée rélativement aux autres et se rapproche de celui des fluides du réservoir de Montmiral mais reste quand-même plus faible.

Les valeurs des calcites des séquences 2 et 3 et de la calcite en dent de chien (NASCENT project, 2005) présentent des valeurs plus faibles que celles observées dans les grès du Trias. Mais rien ne permet d'avancer une déconnexion complète entre les phases. En effet, la chronologie entre les phases n'est pas connue, et les carbonates dans les grès correspondent à une valeur globale, elle-même pouvant correspondre à plusieurs générations de carbonates au sein même du grès (Pearce *et al.*, 2003b).

Les valeurs élevées dans le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des calcites I (séquence 2 et 3) du Rhétien et du Sinémurien semblent marquer une évolution diagénétique classique dans les bassins sédimentaires. Des valeurs similaires ont été mesurées pour les calcites en dent de chien de la séquence 4 oscillant entre 0,711567 et 0,712428 (NASCENT project, 2005, Pauwels et *al.*, non publié). Ces données sont plus élevées que celles de la présente étude faites sur les calcites I, antérieures dans la séquence diagénétique à la calcite en dent de chien. Ceci montreraient pour la calcite en dent de chien, une cristallisation des carbonates à partir de fluides encore plus évolués diagénétiquement et donc plus riches en Sr (Gorzawski et *al.*, 1989).

V.7. CONCLUSIONS RHETIEN-SINEMURIEN

Les études pétrographiques, chimiques, microthermométriques, et isotopiques permettent de proposer un scénario pour l'évolution diagénétique des niveaux du Rhétien au Sinémurien, au travers des séquences de fracturation. Comme évoqué dans la partie pétrographie il a été difficile de proposer une séquence diagénétique pour les fractures recoupant les niveaux du Rhétien au Sinémurien de part la discontinuité des carottes et le fait qu'elles ne soient pas orientées. Il est donc possible que la fracturation soit plus complexe que celle présentée ci-dessous.

V.7.1. Circulation précoce de fluides complexes

La première phase de fracturation comprend plusieurs épisodes de fracturation. Elle présente une paragenèse à sulfures (pyrite et sphalérite), sulfates (barytine, anhydrite) et carbonates (calcite et ankérite) et du quartz. Macroscopiquement, certaines de ces fractures sont sinueuses ou présentent des bordures irrégulières au contact de la roche encaissante.

Cette phase se met en place dans un système dont la température ambiante donnée par l'étude microthermométrique, ne dépasse pas 40°C et la profondeur ne dépasse pas 750 m. Selon les courbes de subsidence préalablement établies, cet épisode se placerait au maximum à la fin du Bathonien (160Ma). L'étude microthermométrique montre que les fluides associés à la calcite I de cette paragenèse ont circulés à des températures voisines de 85°C avec une salinité autour de 11-12% pds éq. NaCl (Shepherd, 2003).

Ces minéralisations fissurales sont intimement influencées par la matière organique. D'une part, les fluides associés à la calcite I sont principalement des hydrocarbures de fluorescence jaune-vert. De plus, la composition isotopique de la pyrite (~-12 à -3‰$_{CDT}$) montre une formation liée à la présence de matière organique plus ou moins mature qui soit libère le souffre initialement contenu dans des composés organiques soufrés soit joue le rôle d'agent réducteur dans la réduction des sulfates (BSR et/ou TSR). Cependant les compositions isotopiques des calcites I démontrent qu'elles n'ont pas cristallisé à partir de carbone léger issu de ces hydrocarbures mais à partir de fluides aqueux de type eau de formation sédimentaire, rééquilibrés avec les calcaires encaissants. La maturation de matière organique entrainant la formation des hydrocarbures a pu se faire in situ sous l'effet de la circulation de fluides chauds ou dans les zones plus profondes à l'Est du bassin.

Les analyses isotopiques ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr$) démontrent que ces fluides ont évolué en contexte sédimentaire et leur température, en déséquilibre thermique avec la roche encaissante, tend à montrer une circulation à partir de zones plus profondes. Toutes ces observations montrent la mise en place d'un épisode de circulations de fluides chauds dans une période précoce par rapport à l'évolution du bassin, d'âge anté-Callovien. Par rapport à l'évolution du Bassin du S-E, cette période s'insère dans la phase de subsidence tectonique de la marge téthysienne (Lemoine *et al.*, 1986a).

Un épisode hydrothermal précoce dans l'évolution de la marge téthysienne, avait déjà été identifié plus au sud en bordure ouest du Bassin du Sud-Est, dans la zone de la Marge Cévenole. Dans cette zone, de nombreux gisements à sulfures, sulfates et carbonates (Macquar *et al.*, 1990) se sont mis en place dans le substratum Paléozoïque et dans la couverture sédimentaire par circulation ascendante de fluides chauds et salins (Sureau et Le Nindre, 1987, Aubague *et al.*, 1988, Léost *et al.*, 1999). La formation de ces minéralisations a été proposée comme synchrone des jeux distensifs des failles bordières lors du rifting téthysien (Bonijoly *et al.*, 1996, Clauer *et al.*, 1997). Cet âge a été contesté sur la base d'arguments de paléo-magnétisme, qui établissent une ré-aimantation généralisée de la marge cévenole et des bassins voisins lors d'un évènement éocène, interprété comme hydrothermal et lié à l'orogenèse pyrénéenne (Rouvier *et al.*, 2001).

Paléogéographiquement le forage de V.Mo.2 se situe globalement sur le prolongement nord de cette Marge Cévenole (BRGM, 2003, Debrand-Passard *et al.*, 1984).

Les températures et les salinités des fluides de bassin analysés dans le forage V.Mo.2 (T~90°C ; salinité ~10%éq. NaCl) sont plus faibles que ceux des fluides analysés sur la Marge Cévenole (70°<T<200°C ; 10<salinité<25% pds éq.NaCl) (Sureau et Le Nindre, 1987, Léost *et al.*, 1999). Pour expliquer ces différences, nous pouvons évoquer le fait que

les sédiments du Trias et du Rhétien sont halitiques dans le sud du bassin (Baudrimont et Dubois, 1977) et sur la bordure cévenole, et qu'ils sont beaucoup plus épais (Razin *et al.*, 1996).

V.7.2. Circulation tardive de fluides météoriques et de fluides carboniques

La fracturation décrite ci-dessus est recoupée par une fracturation plus tardive, postérieure à la phase principale de compaction. Macroscopiquement, ces fractures sont rectilignes, présentent une coupure nette avec les calcaires encaissants et ré-empruntent localement les fractures du stade précédent. Elles sont localement géodiques. Cette phase de fracturation est principalement marquée par la cristallisation de calcite parfois associée à de la dolomite et à de petites plages de barytine.

La calcite présente localement un faciès en dent de chien et correspond à la génération dans laquelle Shepherd (2003) avait détecté des inclusions fluides à CO_2 en bordures externes des cristaux.

L'habitus et la composition isotopique de ces calcites, très semblables à ceux des calcites observées sur le terrain, montrent une mise en place probable pendant l'Eocène, lors de la culmination de la compression pyrénéenne (cf. partie conclusion de l'étude de terrain). Pearce et *al*. (2003) avaient d'ailleurs replacé cette génération entre la fin de l'Eocène et le début de l'Oligocène.

Les fluides associés à cette phase de fracturation et observés dans les inclusions des calcites, présentent des températures plus faibles que l'épisode précédent, de l'ordre de 60° à 65°C et une salinité similaire autour de 10% pds éq. NaCl. L'isotopie montre une origine clairement météorique pour les fluides associés à cette génération ($\delta^{18}O_{fluide}$~-7‰$_{SMOW}$).

Cette circulation tardive de fluides météoriques montre une ouverture du système vers la surface. Ces fluides météoriques peuvent provenir également du réservoir Triasico-Hettangien. En effet le $\delta^{18}O$ actuel de la phase aqueuse du réservoir de CO_2 est compris entre -11, 3 et -9,1‰$_{SMOW}$ (Pauwels *et al.*, 2007). Ceci confirmerait donc que ces fractures incluant des inclusions fluides carboniques soient la trace de migrations ascendantes de CO_2 et d'H_2O à partir du réservoir (Pearce *et al.*, 2003b). Mais il est difficile de connaitre l'évolution des fluides dans les niveaux Trias à Sinémurien au cours de l'histoire du bassin.

VI. Les niveaux de l'Oxfordien terminal à l'Oligocène

Les objectifs principaux de l'étude des carottes de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène ont été la caractérisation des circulations de fluide à travers la roche et la détection de migration de CO_2 dans les fractures. Pour cela une étude pétrographique, des analyses compositionnelles, l'étude des inclusions fluides, et des analyses isotopiques ont été effectués sur différentes carottes (fig. 93).

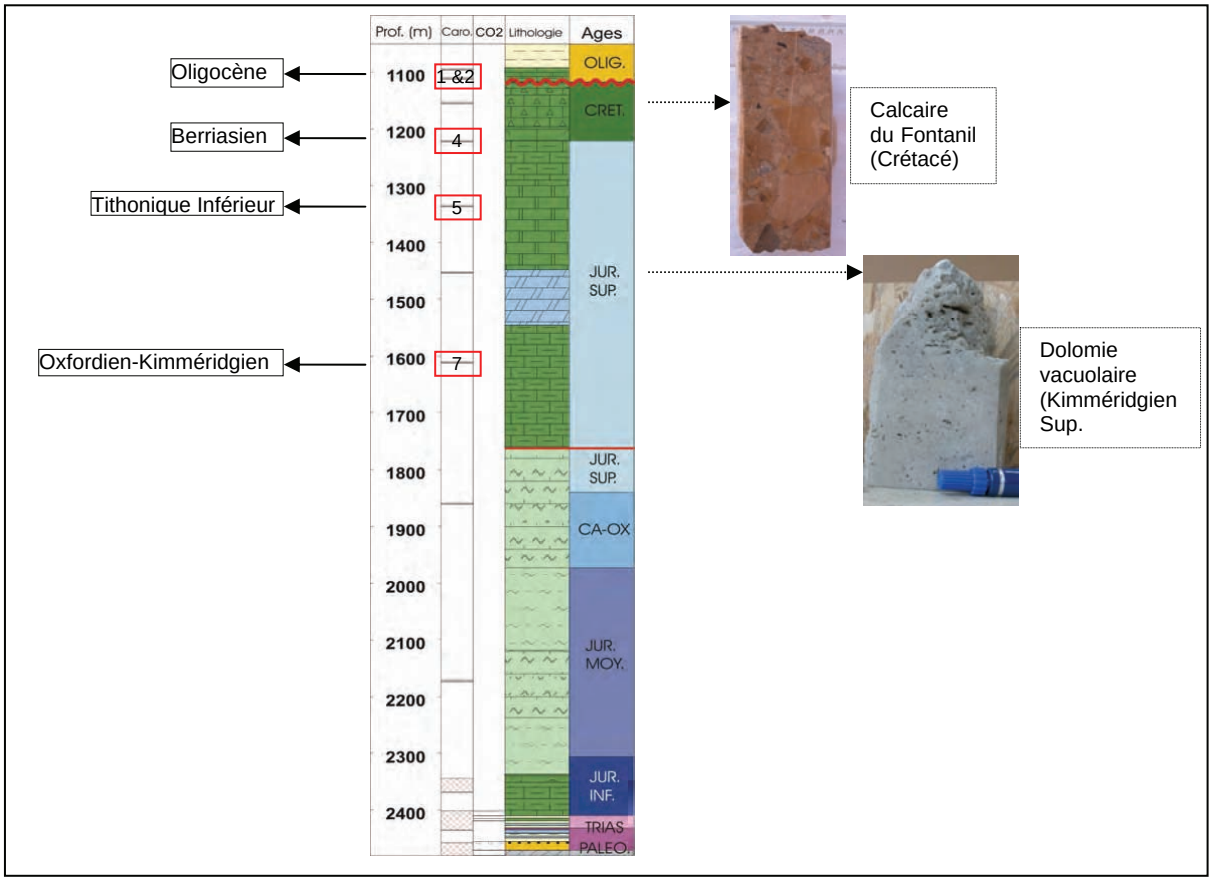


Figure 93 – Situation des carottes étudiées de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène et faciès des deux carottes non échantillonnées (photographies à droite)

Pour les niveaux inférieurs du Rhétien au Sinémurien malgré le carottage discontinu, nous avons tenté de corréler les séquences diagénétiques. Par contre pour les étages plus récents de l'Oxfordien terminal à l'Oligocène, les carottes sont trop éloignées les unes des autres et ne permettent pas de décrire une évolution diagénétique commune. C'est pourquoi la description pétrographique se fera étage stratigraphique par étage. Par contre pour les autres analyses elles sont traitées en globalité sur l'ensemble des niveaux Oxfordien terminal à Oligocène.

VI.1. PETROGRAPHIE

Globalement les niveaux supérieurs du forage sont caractérisés par des calcaires plus clairs et plus fins de texture micritique à microcristalline, par une fracturation moins intense et par l'absence de minéralisation autre que les carbonates. Nous verrons plus en détail les différences entre la base du forage (Trias-Sinémurien) et le sommet (Oxfordien Terminal-Oligocène) dans la chapitre VIII. Les fiches de diagnose en annexe 4 fournissent la description microscopique de chaque lame mince.

VI.1.1. Oxfordien Supérieur-Kimméridgien

1) Macroscopie

Le niveau de l'Oxfordien supérieur et Kimméridgien correspond à la carotte 7 située entre 1610,70 et 1612,70 mètres de profondeur (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Macroscopiquement il s'agit d'un calcaire micritique de couleur beige plus ou moins clair par zones, présentant en microscopie une texture de type mudstone. Les changements de couleur de la roche sont liés à la présence de vacuoles (fig. 94). En microscopie ces changements de couleur semblent reliée à à des changements de la granulométrie de la micrite et sont marqués par des luminescences variables. Les bioclastes observés sont principalement des lamellibranches, de débris d'échinoderme, des gastéropodes et des spicules. Les vacuoles sont de taille pluri-millimétrique à centimétrique et leur bordure est irrégulière (fig. 94). Ces vacuoles sont entièrement colmatées par de la calcite ou du sédiment fin. Aucune vacuole de ce type n'a été recoupée en lame mince donc leur chronologie n'a pas pu être établie.

2) Microscopie : évolution diagénétique

L'échantillon le plus complet dans l'évolution diagénétique est VMO2-56.

Le premier stade est la formation de stylolites horizontaux, qui marquent la **compaction** sans détail visible de la diagenèse précoce. En macroscopie les stylolites sont antérieurs à la formation des vacuoles et aux changements de couleur du calcaire (fig. 94).

Les bordures sinueuses de la fracture peuvent témoigner d'une phase initiale de **dissolution.** Une première phase de cristallisation d'une **frange isopaque de calcite** sur 1 mm d'épaisseur se met en place aux épontes (fig. 94). En lumière naturelle les cristaux automorphes possèdent des zones limpides et des zones turbides, riches en inclusions autres que des inclusions fluides. L'extrémité des cristaux semble être localement dissoute. En cathodoluminescence, la **zonation complexe** se divise en trois parties. A la base des cristaux la zonation présente une apparence de plume d'oiseau avec une alternance très fine de bandes rouge sombre et orange. La deuxième zonation est de type sectoriel (Paquette & Reeder, 1990), avec des secteurs orange et des secteurs orange foncé. En fluorescence, des zonations allant du vert foncé au vert clair sont visibles et il y a une correspondance avec les zonations en cathodoluminescence. Globalement les zones les plus orange foncé en cathodoluminescence coïncident localement avec les zones de fluorescence vert clair (fig. 94). L'extrémité des cristaux montre des bandes discontinues sur l'ensemble des cristaux dont la succession de luminescence est noir (non luminscente), orange vif, orange, orange vif, orange. La discontinuité de ces liserés démontre des phases de dissolution des cristaux (fig. 94).

Postérieurement à cette frange isopaque, des **argiles** ont cristallisé puis un **remplissage sédimentaire** s'est effectué constitué par un mélange entre de la micrite, de la microsparite et de la sparite incluant également des fragments d'éponte (fig. 94). Les argiles apparaissent marron verdâtre en lumière naturelle et bleu noir en cathodoluminescence et fluorescent en vert très clair. En cathodoluminescence la micrite est orange vif, la microsparite orange vif et orange foncé et la sparite est zonée. En fluorescence la micrite présente une couleur vert très clair et est accompagné de grains (10 µm) orange vif de sphalérite (déterminée au M.E.B.). La microsparite fluoresce en vert très clair et la sparite montre une fluorescence vert foncé (fig. 94).

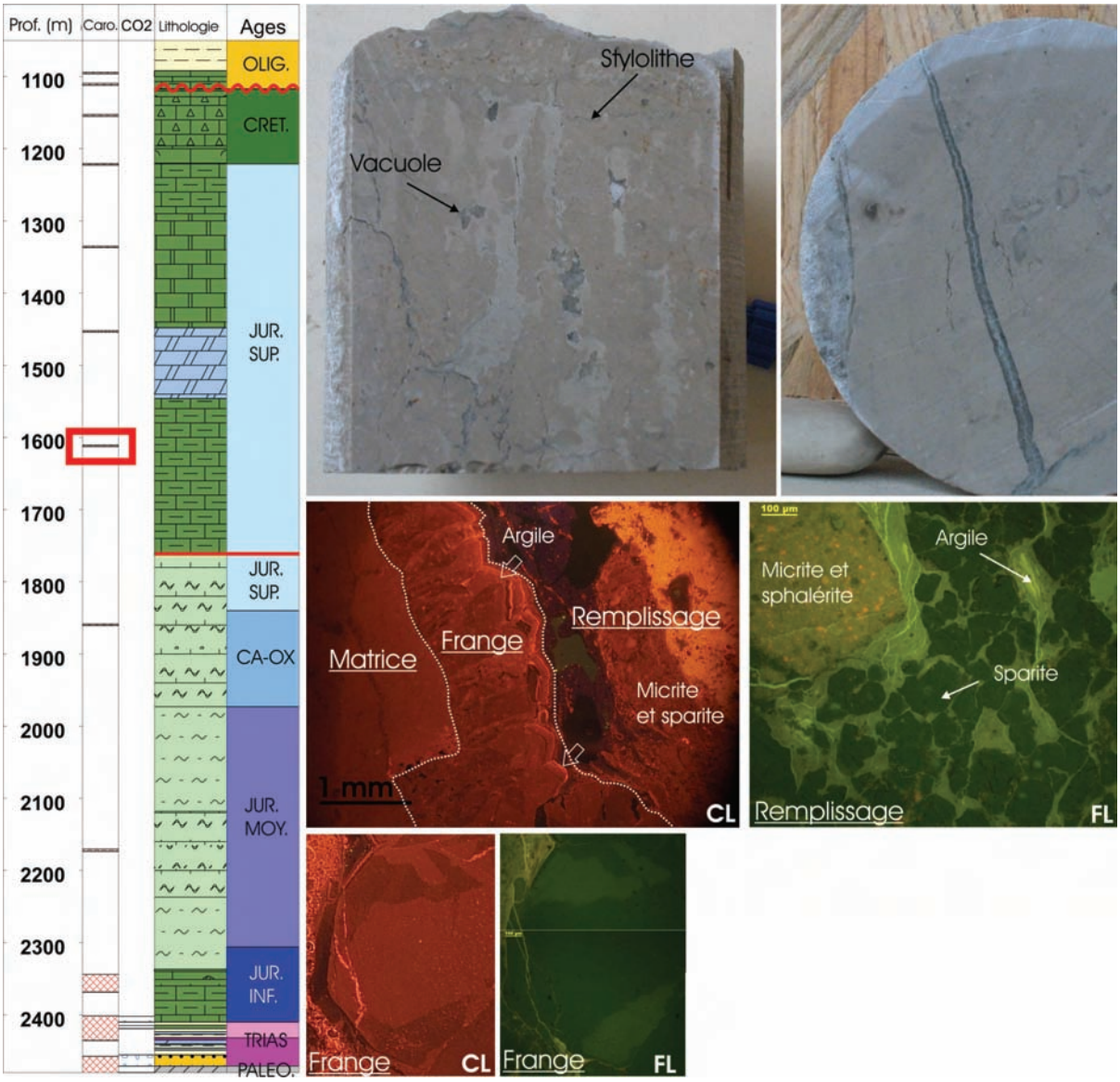


Figure 94 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l' Oxfordien Supérieur-Kimméridgien
Les flèches blanches montrent les phases de dissolution.

VI.1.2. Tithonique Inférieur

1) Macroscopie

La carotte 5 du Tithonique inférieur a été récupérée à des profondeurs comprises entre 1334,80 et 1336,80 mètres (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Macroscopiquement ce calcaire d'aspect cristallin et de couleur blanche montre de nombreux plans stylolithiques d'amplitude centimétrique et de direction oblique à verticale (fig. 95). Ces structures démontrent une compression sub-horizontale (15°) à horizontale. La roche a également subi de la fracturation hydraulique.

2) Microscopie : évolution diagénétique

En microscopie l'échantillon VMO2-55 est de texture type wakestone à matrice micritique et contient des coraux comme principal bioclaste.

Une première phase de **dissolution** affecte les septas des coraux et entraîne une porosité secondaire dans la matrice micritique. Une phase de précipitation de **calcite limpide sparitique** en mosaïque équi-cristalline remplit ces vides secondaires. Cette calcite présente en cathodoluminescence une zonation centripète complexe avec une première phase orange sombre de forme mamelonnée, suivi d'une deuxième phase elle aussi mamelonnée sans luminescence et contenant un fin liseré orange vif au milieu et un sur la bordure externe (fig. 95). Localement cette calcite noire en cathodoluminescence, apparaît zonée en fluorescence. Le comblement final de ces vides se fait par de la calcite xénomorphe luminescente en orange et non zonée (fig. 95). La zonation observée en cathodoluminescence ne coïncide pas avec les grains actuels, nous avons donc eu une phase de recristallisation complète de la calcite originelle par une calcite sparitique. Une calcite non luminescente avec de fins lisérés oranges vifs peut être interprétée comme ayant précipité dans un environnement oxydant de type météorique (Meyers, 1974 ; Emery et Dickson, 1989 ; Chapoulié et *al.* 2007).

Postérieurement, une phase de **fracturation** de type **hydraulique** affecte la roche. Le ciment est localement géodique avec cristallisation de rhomboèdres de **dolomite** (1,3 mm). Ces cristaux sont localement turbides au niveau du cœur (fig. 95). Ces zones turbides semblent correspondre à des reliques de la matrice micritique encaissante. En cathodoluminescence cette dolomite apparaît très finement zonée avec un cœur de cristal de luminescence orange vif suivi par une zone d'alternance de fins liserés de luminescence orange à orange foncé. Ensuite nous avons une bande plus épaisse de luminescence orange sombre suivie par une alternance similaire à la première. La bordure extrême des cristaux est marquée par un liseré de luminescence orange foncé puis une large bande orange clair. Les vides intragranulaires sont partiellement remplis par des **argiles**.

Le calcaire encaissant et la dolomite sont recoupés par des **stylolites** subverticaux synchrones d'une précipitation de **calcite** en cristaux xénomorphes remplissant partiellement les vides restants. Cette calcite luminesce en orange-rosé et est visible dans de nombreux micro-cracks affectant la matrice et les dolomites vacuolaires (fig. 95).

La cristallisation de dolomite fissurale est peut-être à relier au niveau sous-jacent du Kimméridgien Supérieur, constitué de dolomie fortement vacuolaire (cf. log fig. 21). Si la relation existe réellement cela impliquerait un fluide contenu initialement dans la dolomie (aquifère) ou venant de plus profond qui en lessivant la roche dissolverait la dolomie et migrerait vers le haut, pour précipiter dans le niveau sus-jacent Tithonique. La fracturation de

type hydraulique dans laquelle précipite la dolomite, implique une forte pression fluide. Celle-ci pourrait être liée aux mouvements compressifs affectant la roche et engendrant les stylolites verticaux. Cependant au-dessus du Tithonique nous n'avons pas de niveau marneux important empêchant les fluides de remonter et entraînant une surpression de fluides (Sibson, 1990, Osborne et Swarbrick, 1996), mise à part les calcaires argileux du Tithonique Supérieur. Des mouvements compressifs dans des niveaux de cet âge, peuvent être associés à l'orogénèse soit pyrénéenne, soit alpine.

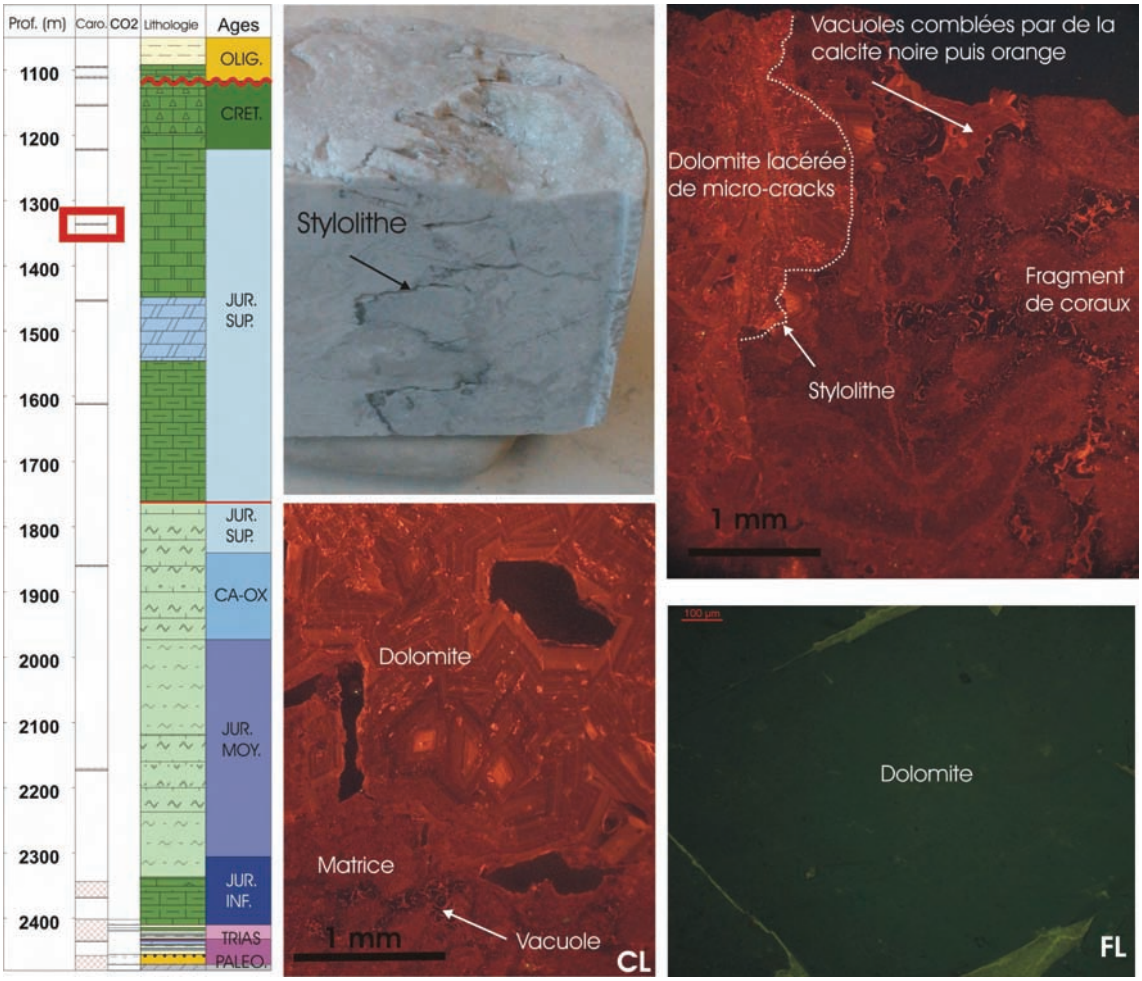


Figure 95 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) du Tithonique Inférieur

VI.1.3. Berriasien

1) Macroscopie

Les carottes du Berriasien ont été récupérées à une profondeur entre 1220,40 et 1222,40 mètres (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Macroscopiquement ce calcaire est fin et de couleur gris à rosâtre. Sur certains niveaux il présente des changements de couleur par secteur, de part et d'autre de fractures sèches. On passe alors d'un calcaire gris qui semble la couleur initiale à un calcaire orange qui semble oxydé (ceci étant confirmé en microscopie avec la présence de matière oxydée). Ce calcaire est recoupé localement par des zones d'érosion (fig. 96) ou des vacuoles, de taille pluri-millimétrique à pluri-centimétrique, de forme et de

bordure irrégulières. Le remplissage de ces vides se fait soit par des sédiments fins à grossiers soit par des sédiments très fins, verdâtres, localement finement laminés (fig. 96). Les vacuoles peuvent être colmatées totalement par de la calcite sparitique. Localement le remplissage sédimentaire est suivi par la cristallisation de calcite géodique en dent de chien (fig. 96). La formation de ces structures semble être reliée à une phase de karstification. Ce calcaire est également recoupé par de nombreuses fractures postérieures à la phase de karstification.

2) Microscopie : évolution diagénétique

L'évolution diagénétique du Crétacé a pu être déterminée à partir des échantillons macroscopiques et de plusieurs lames minces :

Une première phase de **dissolution** affecte le calcaire et entraîne la formation de cavités à bordures irrégulières. Sur un échantillon (VMO2-46) de la pyrite a précipité en bordure de la matrice encaissante, sous forme d'amas.

Ces vides crées peuvent se remplir partiellement par du **sédiment très fin** qui en lumière naturelle correspond à une microsparite. En cathodoluminescence cette microsparite est de couleur orange clair et non zonée (fig. 96). Lorsque les vacuoles sont de taille plus importante, le remplissage est plus complexe avec des argiles brunâtres, de la calcite microsparite et sparitique de la pyrite, du quartz, du felpspath ? [luminescence bleue en CL (Marshall, with a chapter contributed by Mariano A.N., 1988)] et de la glauconie.

Le vide restant des vacuoles peut être colmaté par de la **calcite** sparitique zonée de façon complexe en cathodoluminescence, sans liaison avec des zones de croissances ou des formes particulières de cristaux. Dans certains vides de taille plus importante, de la calcite en dent de chien a cristallisée avec deux générations, visible en cathodoluminescence. La première génération correspond à des cristaux euhédraux de forme scalénoédrique limpide et dont les zones de croissance sont marquées par des inclusions. En cathodoluminescence ces cristaux sont non luminescents, excepté plusieurs liserés plus ou moins continus de luminescence orange vif localisés principalement en bordure externe des cristaux (fig. 96). En fluorescence certains cristaux de la base présente des zonations vert clair concordantes avec des zonations de croissance (fig. 96). Sur une lame mince (VMO2-47) cette génération est accompagnée d'oxydes soit sous forme d'amas soit drapant les cristaux de calcite. Dans VMO2-47 et vMO2-46, cette calcite sans luminescence est suivie par la précipitation d'une deuxième génération de calcite, présentant une luminescence orange vif (fig. 96). Aucune zonation n'est visible en fluorescence.

Dans les échantillons VMO2-52 à VMO2-50 prélevés sur une même portion de carottes, un réseau de trois fractures sub-verticales à verticales recoupent le système vacuolaire. Ces fractures sont infracentimétriques, rectilignes à bordures droites et présentent de légers mouvements en cisaillement en plus d'une ouverture simple. En macroscopie le mouvement de ces fractures montre une mise en place en contexte compressif. Le remplissage de ces fractures est en apparence complet et de nature uniquement calcitique. En cathodoluminescence aucune différence n'est visible entre ces différentes générations. Elles sont généralement zonées sectoralement (Paquette & Reeder, 1990) (fig. 96). Une des fractures (la plus large) présente des bordures stylolithisées surtout sur les bords horizontaux, ce qui démontre une phase de compaction synchrone à postérieure.

Une deuxième génération de fracture sub-horizontale (~15°C) recoupe la précédente. Cette fracture recoupe une vacuole à remplissage sédimentaire car elle contient des fragments

microsparitiques détritiques (quartz, feldspath, glauconie, phosphate amorphe). Le remplissage calcitique est localement drusique avec cristallisation de calcite automorphe en dent de chien.

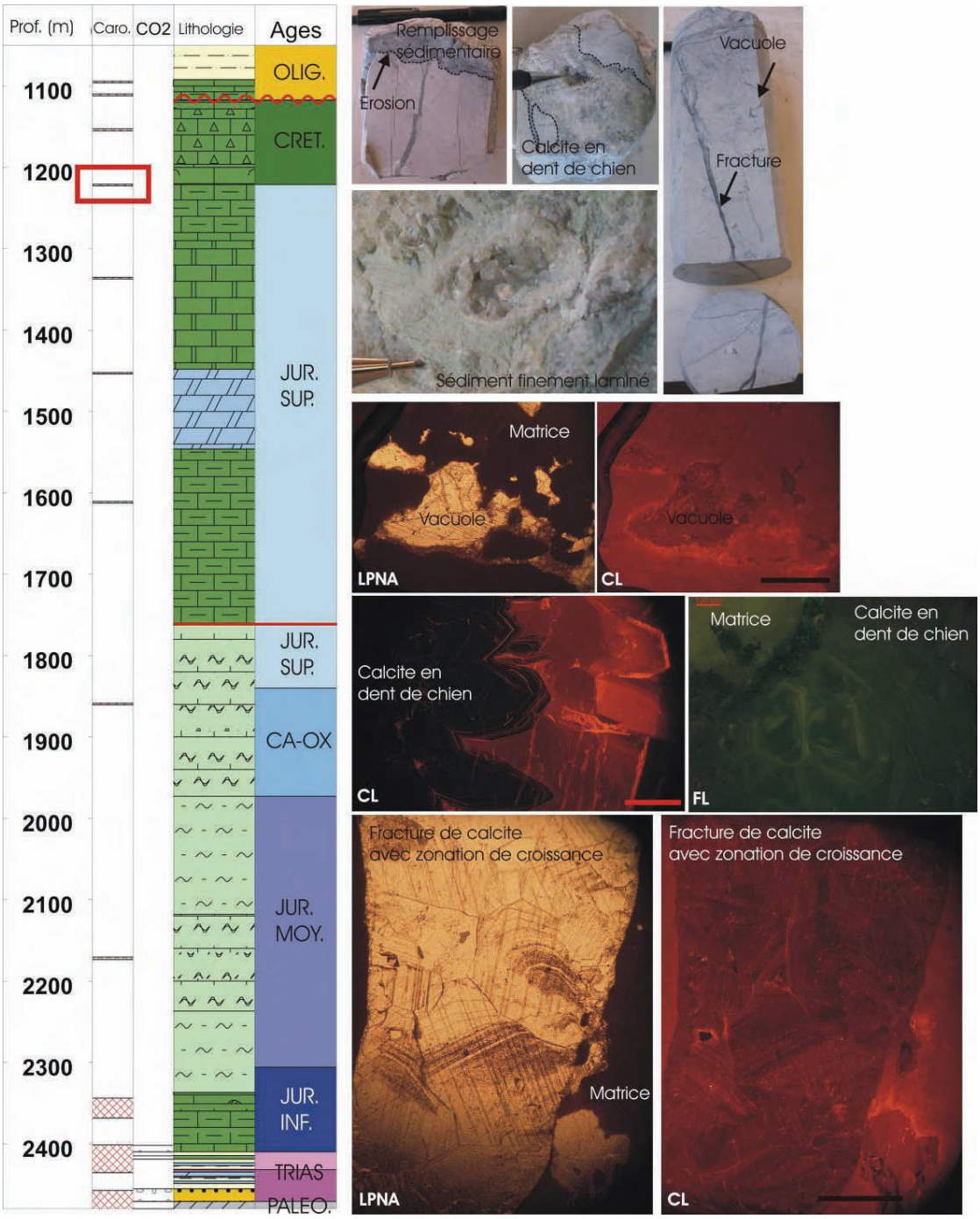


Figure 96 - Macroscopie et microscopie (LPNA,cathodoluminescence CL et fluorescence FL) du Berriasien
La barre d'échelle correspond à 1 mm

VI.1.4. Oligocène

1) Macroscopie

Les carottes oligocènes appartiennent au niveau le plus inférieur de l'Oligocène du forage. La carotte 2 a été prélevée à une profondeur comprise entre 1109,30 et 1111,80 mètres (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). La carotte 1 correspond à une profondeur entre 1093,90 et 1095,90 mètres. Les niveaux de la base de l'Oligocène dans lesquels ont été prélevé les carottes sont de nature carbonatée, le reste des niveaux sus-jacents non carottés sont de nature sableuse et argileuse. Les trois échantillons étudiés (VMO2-44 à VMO2-42) présente une forte fluorescence de la matrice démontrant la présence importante de matière organique dans la matrice.

En macroscopie la **carotte basale** présente des calcaires finement lités (stratification horizontale), sombres, avec une alternance de niveaux plurimillimétrique en épaisseur, intercalés de quelques bancs pluricentimétriques de calcaires fins gris. L'ensemble de ces calcaires est affecté de déformations syn-sédimentaires marquant des mouvements à la fois compressifs et extensifs (fig. 97). Les rares fractures dans ce niveau, sont très sinueuses et soit recoupe les fins lits soit s'insérent entre les lits de manière stratiforme, ce qui démontre une possible mise en place anté-compaction (fig. 97).

La **deuxième carotte** oligocène est située 13,4 mètres au-dessus de la première. Macroscopiquement le calcaire fin et également lité (horizontalement) avec une alternance de niveaux plurimillimétrique en épaisseur, de couleur plus claire que la carotte basale. Le niveau échantillonné ne présente pas de déformation syn-sédimentaire mais plusieurs générations de fractures millimétriques (fig. 98) :

- des fractures stratiformes montrant des stries de glissement banc sur banc.

- des fractures postérieures, correspondant à un système conjugué recoupant la roche avec un pendage de 60°. Elles sont de forme sinueuse et de très faible mouvement décalant les fins niveaux du calcaire. Ceci démontrerait la mise en place de ces fractures avant la compaction.

- une autre génération de fracture existe mais n'a pu être calée par rapport aux deux autres. Elle se présente également fine mais non sinueuse avec un pendage de 70° et décale la stratification avec un faible mouvement inverse qui pourrait en fait correspondre à de légers décalages de la stratification dus à la compaction.

2) Microscopie : évolution diagénétique

Sous le microscope (échantillon VMO2-44), les fractures recoupant la **carotte basale** présentent des bordures sinueuses. La calcite colmatant la fracture est anhédrale modérément maclé et ne présente aucune zonation en cathodoluminescence (fig. 97). Par contre en fluorescence, la calcite présente des zonations vert clair à vert foncé (fig. 97). En cathodoluminescence cette calcite fissurale cimente également une partie de la matrice dans des espaces stratiformes (fig. 97).

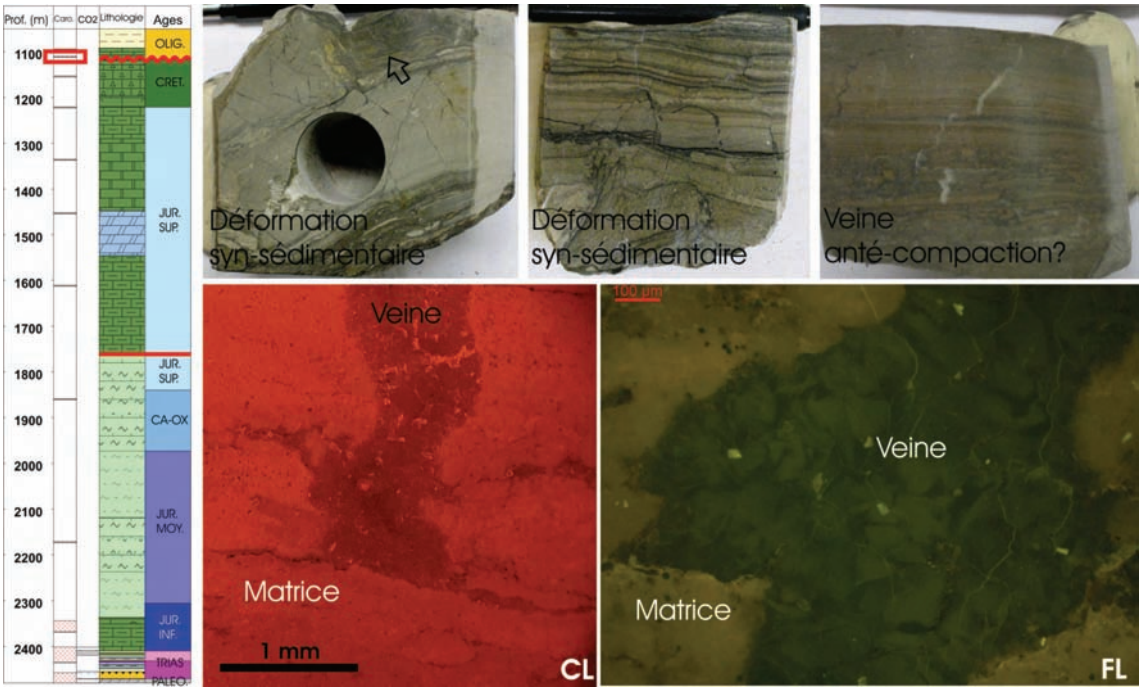


Figure 97 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l'Oligocène (carotte de la base)

Dans la **deuxième carotte**, deux lames minces ont été observées, VMO2-43 et VMO2-42. Microscopiquement ce calcaire est de texture mudstone avec des alternances de niveaux de granulométrie variable. Sur certains niveaux des chapelets de **vacuoles stratiformes** sont initialement remplies de calcite microsparitique, puis partiellement silicifiées. Elles sont ensuite entièrement colmatées par un ciment de calcite sparitique (fig. 98). La forme de ces vacuoles rappelle des pseudomorphoses (anhydrite ou gypse?). La silicification de ces vacuoles est accompagnée de matériel brun en lumière naturelle et fluorescent et interprété comme étant de la matière organique. En cathodoluminescence, les zones silicifiées luminescent en rouge-noir, la microspartie en orange vif et la sparite en orange foncé.

La première génération de **fractures stratiformes** présente un remplissage par de la calcite sparitique de 100 µm de longueur, à clivages forts prononcés, localement drusiques. La deuxième génération de **fracture conjuguées**, est colmatée par de la calcite en scalénoèdre de 350µm de longueur, localement géodique à clivages prononcés et d'aspect turbide, excepté au niveau des bordures de cristaux. Ces fractures sont localement silicifiées au niveau des joints de grains avec formation de microcristaux de silice amorphe (fig. 98) La silice se retrouve également en remplissage tardif des géodes sous forme de ciment botryoïdal. En cathodoluminescence et en fluorescence les calcites fissurales sont zonées, sans concordances entre les zonations en cathodoluminescence et celles en fluorescence. Ces calcites luminescent d'abord en orange foncé puis les extrémités des cristaux présentent une luminescence orange vif (fig. 98). Aucun stylolite lié à la compaction n'a pu être observé, mais l'aspect sinueux des fractures conjuguées peut être la trace d'une **compaction postérieure**.

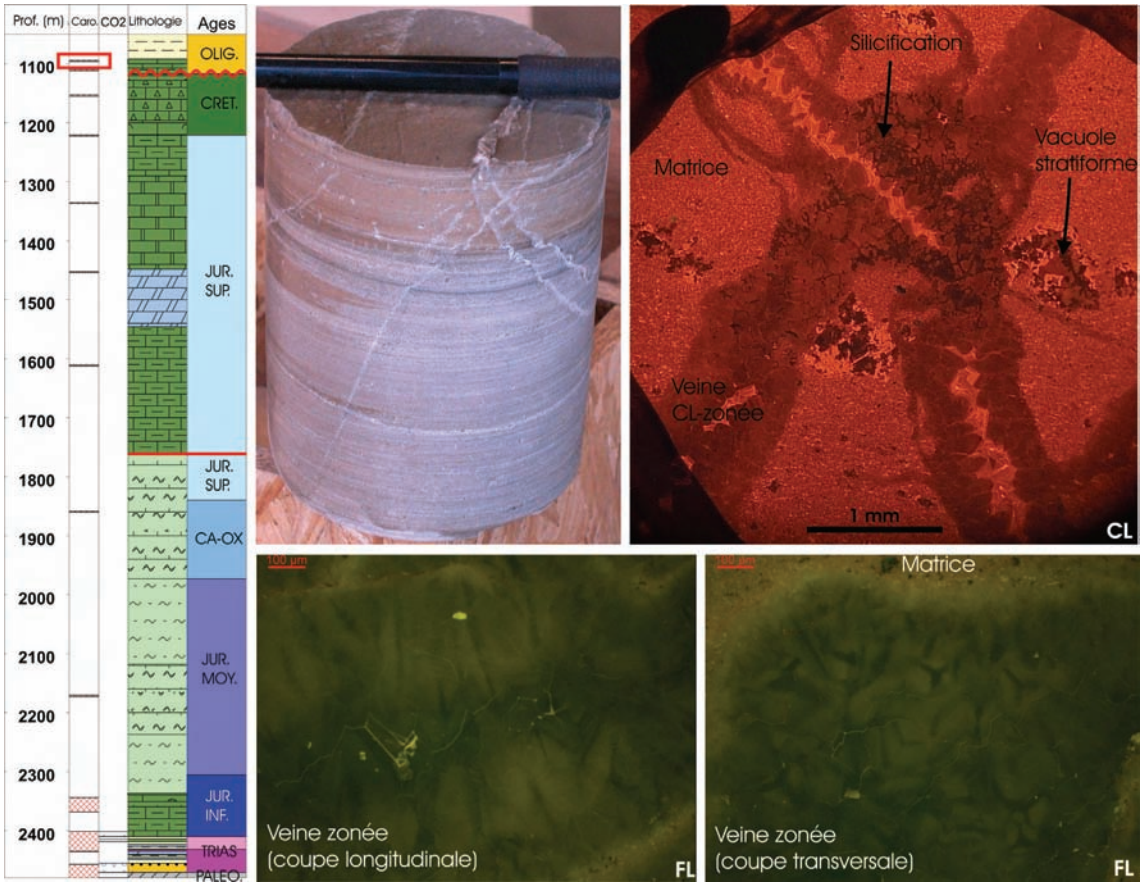


Figure 98 - Macroscopie et microscopie (cathodoluminescence CL et fluorescence FL) de l'Oligocène

VI.1.5. Evolution diagénétique globale

Malgré l'éloignement des carottes il semblerait que l'on puisse repérer un stade commun de l'évolution diagénétique, pour les niveaux allant de l'Oxfordien-Kimméridgien au Crétacé. Dans chaque niveau des structures sédimentaires semblent démontrer la mise en place d'une karstification :

- Les zones de dissolution de la roche entrainant des contacts sinueux entre l'encaissant et le remplissage subséquent à l'érosion.
- Le remplissage sédimentaire de certaines fractures présentant un caractère détritique (micrite, lithoclaste, argile, quartz, feldspath, glauconie) ;
- Les calcites non luminescentes avec de fins liserés de luminescence orange vif. Ce type de luminescence pour la calcite a déjà été décrite comme associée à des environnements météoriques oxydants (Emery et Dickson, 1989, Richard et *al.*, 1999, Chapoulie et *al.*, 2005). En effet une non luminescence montrerait une quantité trop faible en Mn et Fe pour entraîner la luminescence (Machel & Burton, 1991). Le fait que le fer et le manganèse ne soient pas incorporés dans la calcite serait dû à leur état oxydé ($Mn^{3+(4+)}$ et le Fe^{3+}) ;
- Les oxydes observés en association avec la calcite non luminescente confirme le caractère oxydant du milieu dans lequel a précipité cette génération de calcite.
- Les vacuoles pluri-millimétriques à bordure irrégulières, localement remplies de sédiment micritique et de calcite euhédrale à zonations de luminescence plus ou moins orange. Ce

type de remplissage pourrait représenter la phase ou la zone d'ennoiement du système karstique, induisant un environnement plus réducteur, permettant l'incorporation de Fe^{2+} et de Mn^{2+} dans la calcite. La présence de Mn^{2+} (élément excitateur de la luminescence) dans la calcite entraine une luminescence en fonction de ses teneurs mais également en fonction des teneurs en Fe^{2+} (élément inibiteur de la luminescence) (cf fig. 30).

- Les changements de couleur de la roche associés en macroscopie aux zones de vacuoles ou limités par des fractures. En microscopie ces chagements semblent reliés à une granulométrie et une luminescence variable dans la micrite. Ceci pourrait montrer une altération en masse de la roche liée aux fluides météoriques.

Ces structures sédimentaires sont les plus nombreuses dans le Crétacé. Ce système de karstification est à relier avec le niveau d'érosion au sommet du Crétacé marquant un hiatus sédimentaire entre le Berriasien et l'Oligocène (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962). Dans le forage voisin VMo1 cette karstification a été mise en évidence par la présence dans le Jurassique d'une cavité karstique (S.P.V. (Soc.Pétroles de Valence), 1957a) (annexe 1). Cet épisode d'érosion est connu régionalement et est synchrone de l'orogenèse pyrénéenne entraînant la fermeture du Bassin du S-E et l'émersion des formations sédimentaires (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Lienhardt et Pachoud, 1974, Barbarand *et al.*, 2001) (cf. chapitre II). Dans l'Oxfordien-Kimméridgien cette karstification est postérieure à la phase de compaction. Dans le Tithonique et le Crétacé la karstification est suivie par une phase de fracturation en contexte compressif (stylolites verticaux et et jeu de fractures verticales avec mouvement compressif) qui pourrait marquer la culmination de l'orogène pyrénéen.

Les carbonates de l'Oligocène contrastent avec les carbonates sous-jacents ; ils sont finement lités, de couleur sombre, riches en matière organique, et contiennent des pseudomorphoses de gypse ou d'anhydrite. Ceci traduit un milieu de dépôt confiné, calme, réducteur avec des épisodes d'évaporation, de type lacustre ou lagunaire. Dans la carotte de la base de l'Oligocène, la déformation syn-sédimentaire correspondrait aux premiers stades de la phase de rifting Oligocène de l'Ouest de l'Europe et l'individualisation du Bassin de Valence (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Lienhardt et Pachoud, 1974). Les rares fractures semblent pour la pluspart antérieures à la compaction et ceci parait en accord avec la profondeur actuelle des niveaux oligocènes carottés vers 1100 mètres.

L'étude pétrographique des niveaux carbonatés de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène montre une fracturation essentiellement colmatée par de la calcite, excepté le niveau du Tithonique Inférieur où une phase de dolomite a précipité. Ces niveaux sont marqués par une phase de karstification principalement visible dans le Berriasien. Des structures associées à cet épisode de karstification du Crétacé correspondent à des vacuoles de taille millimétrique ou centimétrique, avec un colmatage de calcite de luminescence orange ou non luminescente. Le colmatage des vacuoles par de la calcite luminescente dans l'orange pourrait correspondre à une phase ou une zone d'ennoiement du système induisant un environnement plus réducteur. Dans ces niveaux la pyrite apparait soit matricielle soit en amas qui semble antérieur à synchrone de la fracturation/karstification. Cet épisode de circulation de fluides de type météorique a été relié à la phase de surrection et d'émersion des séries sédimentaires, associées à la compression pyrénéenne et connue régionalement.

Dans l'Oligocène le calcaire encaissant présente un environnement sédimentaire de type lacustre ou lagunaire, en contraste avec les niveaux sus-jacents présentant des environnements de type marin. Les déformations syn-sédimentation ont été reliées à la phase de rifting Oligocène. Les quelques fractures recoupant ces calcaires sont antérieures à la compaction en accord avec un faible approfondissement de ces niveaux, à l'actuel.

VI.2. ANALYSES MICROSONDES

Les analyses microsondes ont permis d'obtenir la composition des différentes phases minérales observées en pétrographie : sulfures, carbonates (matriciels et fissuraux) et un sulfate observé uniquement dans l'Oligocène, dans une vacuole de type pseudomorphose.

VI.2.1. Résultats

1) Sulfures

Deux échantillons ont été analysés pour les sulfures, VMO2-46 dans le Crétacé et VMO2-42, dans l'Oligocène. Malgré le total des analyses qui ne boucle pas ou peu à 100 (cristaux de petite taille), les analyses ont quand même été gardées car leur formule structurale calculée est correcte (tableau 25). L'ensemble des analyses sont consignées dans l'annexe 7. Dans VMO2-46 la pyrite est localisée dans la matrice et se présente en amas mal cristallisés. Dans VMO2-42 la pyrite correspond à des framboïdes plus ou moins regroupés en amas. L'échantillon VMO2-46 présente des points d'analyse placés le long de la droite de pente -1 avec des teneurs en soufre globalement plus importantes que dans l'échantillon VMO2-42 (fig. 99). Les points d'analyse de VMO2-42 sont par contre un peu décalés par rapport à la droite de pente -1. Au niveau des éléments en traces, les pyrites présentent des teneurs assez élevées en arsenic (de 290 à 2550 ppm) dans les deux échantillons.

Tableau 25 - Formules structurales moyennes des pyrites du Crétacé inférieur et Oligocène

Echantillon	Formation	Fe (atome)	S (atome)	As (atome)	Somme	Nombre analyse
VMO2-46	Crétacé Inf,	1,000	1,998	0,001	3,000	8
VMO2-42	Oligocène	1,008	1,988	0,003	2,999	3

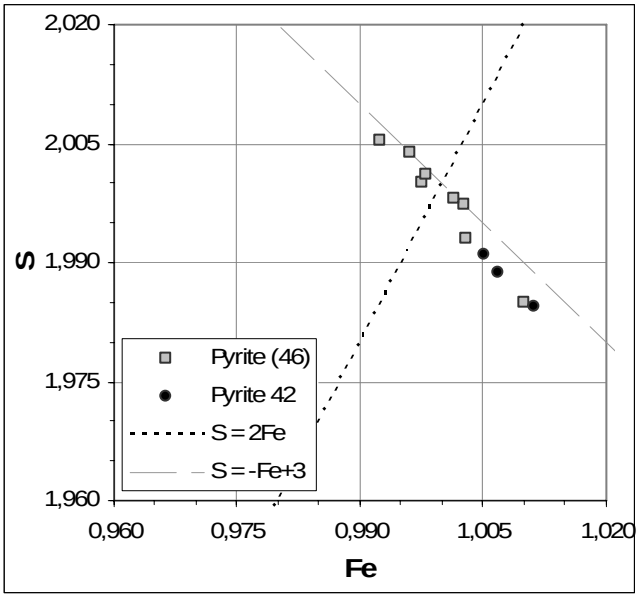


Figure 99 - Diagramme S-Fe (atomes) des analyses microsonde sur pyrite des échantillons du Crétacé et de l'Oligocène

2) Carbonates

Les analyses microsondes ont été effectuées par niveau stratigraphique à la fois sur les matrices, les vacuoles et sur les fractures. Le tableau 26 récapitule les formules structurales calculées. L'annexe 6 fournit l'ensemble des analyses. Dans un diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) l'ensemble des calcites présentent des teneurs nulles à faibles en ce qui concerne le Fe et le Mn. Les compositions varient donc principalement sur l'axe $CaCO_3$-$MgCO_3$ du diagramme ternaire (fig. 100) avec des teneurs maximales du magnésium autour de 5000-6000 ppm. Le niveau crétacé présente en moyenne les teneurs en Fe et Mn les plus importantes de l'ordre de 580 ppm et 300 ppm respectivement. Ensuite c'est l'Oligocène qui vient en second avec des teneurs globalement un peu plus faibles puis les deux autres niveaux de l'Oxf.-Kimméridgien et du Titthonique présentent les teneurs les plus faibles.

Tableau 26 - Moyenne des formules structurales des carbonates de l'Oxf-Kimm à l'Oligocène

Echantillon	Formation	Stade	Ca	Fe	Mg	Mn	Somme	N
VMO2-56	Oxf-Kimm	Matrice	0.986	0.000	0.013	0.000	0.999	2
VMO2-55	Tithonique	Matrice	0.996	0.000	0.003	0.000	0.999	6
VMO2-46	Crétacé Inf.	Matrice	0.992	0.000	0.007	0.000	1.000	4
VMO2-42	Oligocène	Matrice	0.985	0.000	0.015	0.000	1.000	5
VMO2-56	Oxf-Kimm	Fracture	0.995	0.000	0.005	0.000	1.000	12
VMO2-55	Tithonique	Fracture	0.996	0.000	0.004	0.000	1.000	8
VMO2-55	Tithonique	Fracture*	1.084	0.009	0.905	0.002	1.999	10
VMO2-46	Crétacé Inf.	Fracture	0.990	0.001	0.008	0.001	1.000	41
VMO2-42	Oligocène	Fracture	0.991	0.001	0.007	0.000	1.000	18

Les calculs de formule structurale sont basés sur 1 oxygène pour la calcite et sur 2 oxygènes pour la *dolomite. N correspond au nombre d'analyses sur lequel est calculée la moyenne.

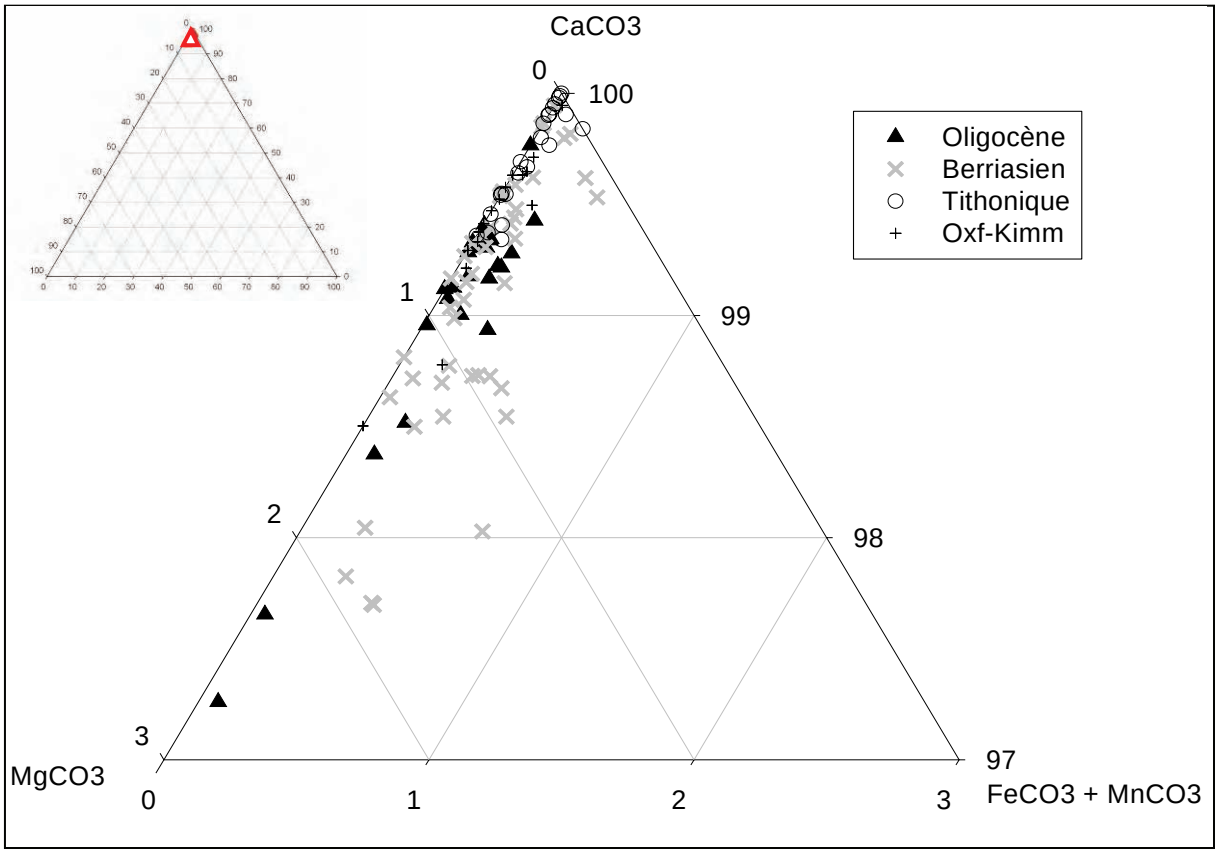
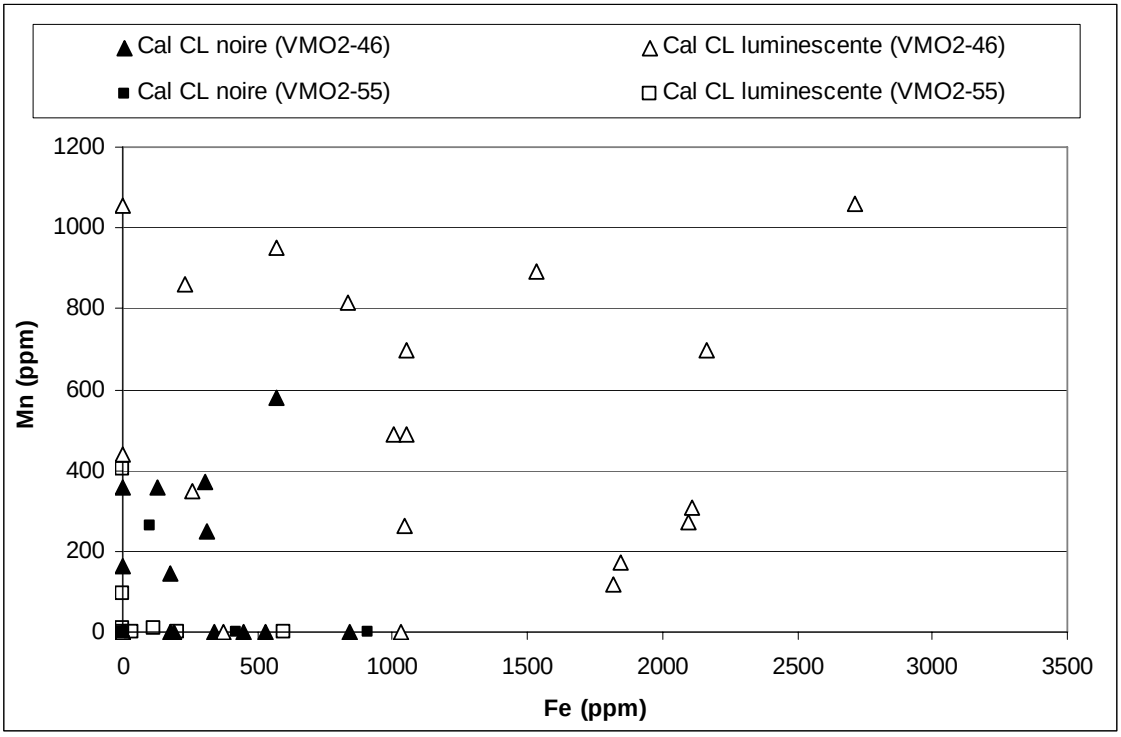
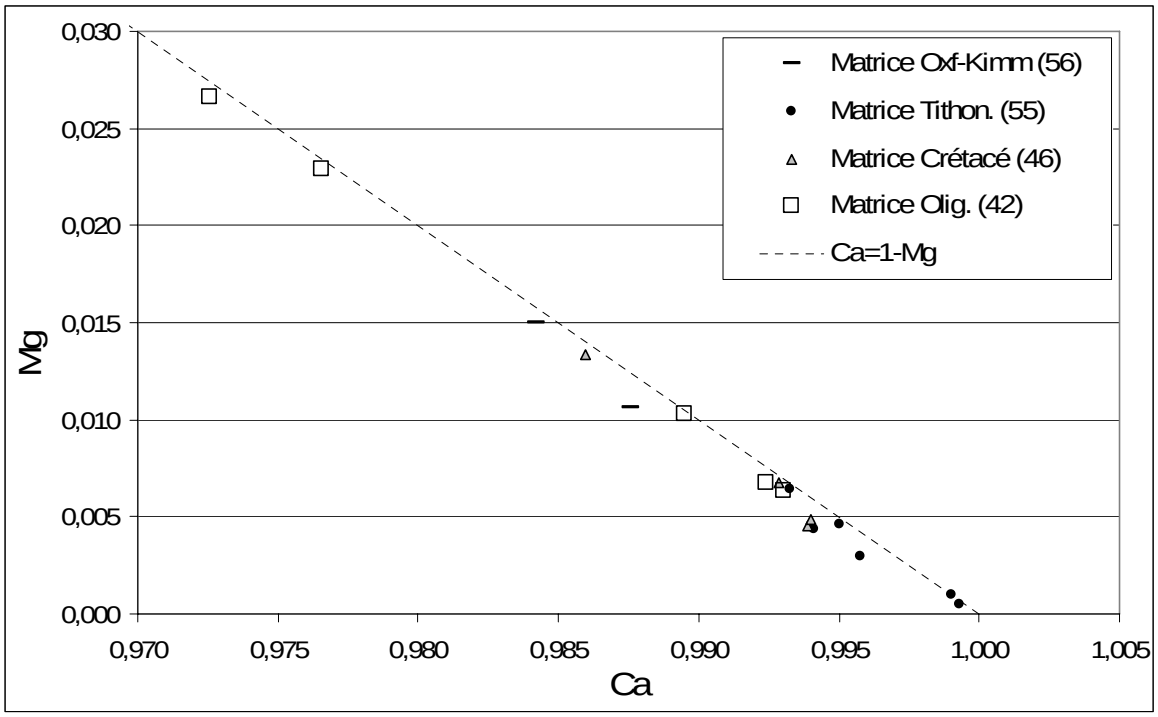


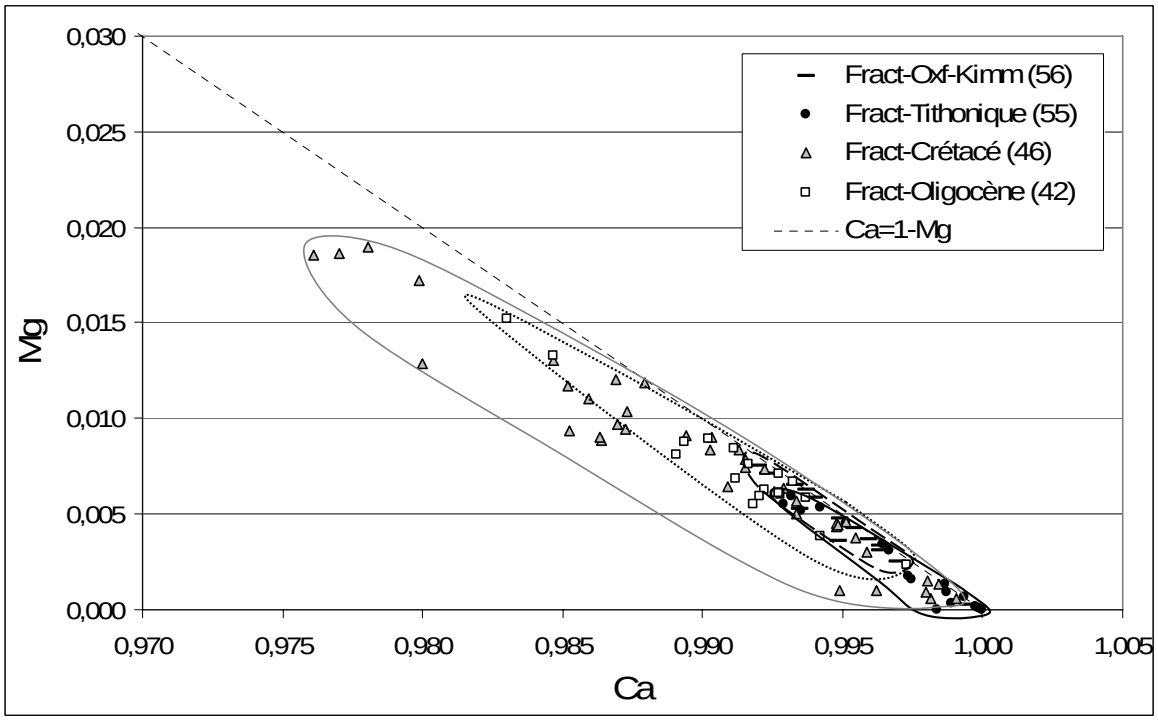
Figure 100 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$+$MnCO_3$ des calcites matricelles et fissurales de l'Oxfordien-Kimméridgien à l'Oligocène

Dans un diagramme Mg-Ca, les points d'analyses des matrices se placent sur la droite Ca=1-Mg et montre une substitution du calcium uniquement par le magnésium (fig. 101). Pour les calcites fissurales, les points d'analyses s'éloignent de cette droite et montrent que le fer et le manganèse se substituent également au Ca, en plus du magnésium (fig. 101). Dans ce diagramme les teneurs en magnésium varient d'une formation à l'autre. Ainsi les calcites fissurales recoupant le Tithonique Inférieur et l'Oxfordien-Kimmériggien présentent des teneurs globalement pauvres en Mg (<1900 ppm). Le Berriasien et l'Oligocène montrent des teneurs en Mg assez étalées et jusqu'à des teneurs maximales de 4540 ppm et 3755 ppm, respectivement. La faible teneur en Mg du niveau Tithonique est également visible sur les analyses de matrices (fig. 101). Dans un diagramme (Mg+Fe+Mn) en fonction de Ca, les points d'analyse des fractures se placent sur la droite Ca=1-(Mg+Fe+Mn) et montrent ainsi que pour les fractures, le fer et le manganèse se substituent également au Ca (fig. 101).

Pour les autres traces (Pb, Sr et Zn) les teneurs sont trop variables pour pouvoir être exploitées.




Matrice Oxf-Kimm (56)
Matrice Tithon. (55)
Matrice Crétacé (46)
Matrice Olig. (42)
Ca=1-Mg
Mg
Ca
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
0,970
0,975
0,980
0,985
0,990
0,995
1,000
1,005


Fract-Oxf-Kimm (56)
Fract-Tithonique (55)
Fract-Crétacé (46)
Fract-Oligocène (42)
Ca=1-Mg
Mg
Ca
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
0,970
0,975
0,980
0,985
0,990
0,995
1,000
1,005

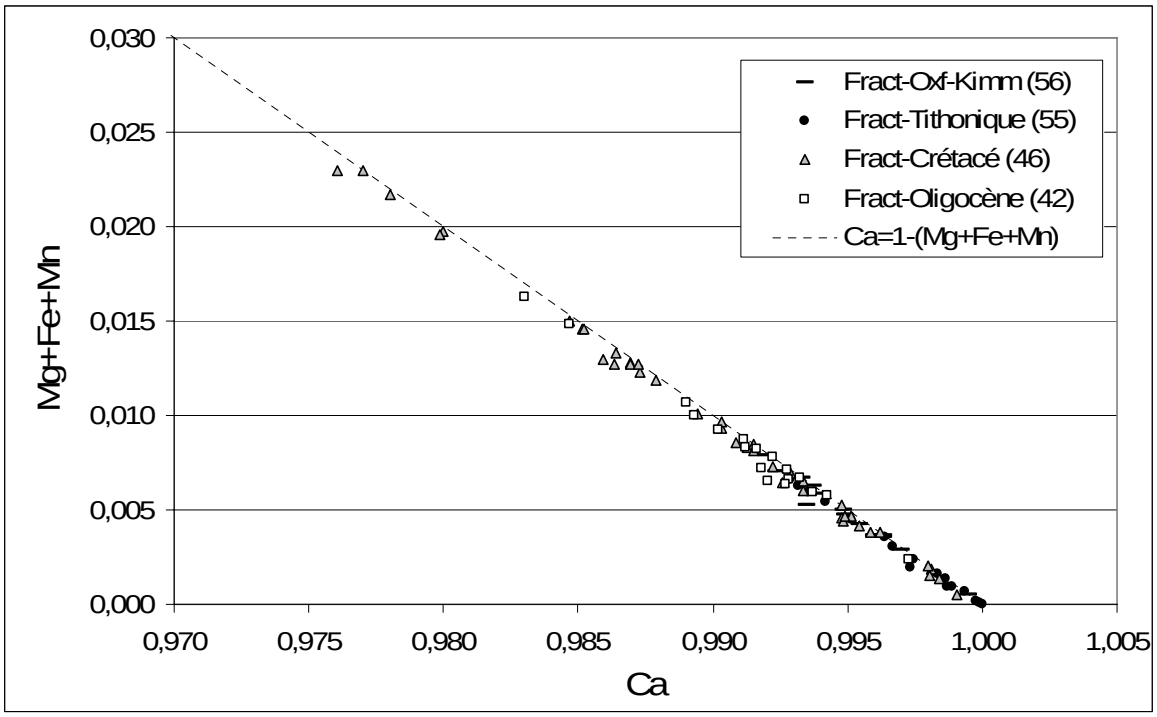


Figure 101 – Diagrammes Mg-Ca (atome) des calcites matricielles et fissurales de l'Oxfordien à l'Oligocène et diagramme (Mg+Fe+Mn)-Ca sur les calcites fissurales
Le diagramme du haut présente les analyses sur les matrices, les deux autres les analyses sur les fractures. Le diagramme du bas correspond au même diagramme du millieu en ayant rajouté Fe et Mn au magnésium. Ce diagramme montre une substitution du Ca principalement par le Mg et dans une moindre mesure par Fe et Mn.

En ce qui concerne le fer et le manganèse il est possible de faire un lien entre la luminescence et leur concentration au niveau de l'échantillon VMO2-46, les teneurs des autres échantillons étant trop erratiques ou trop faibles (par ex. VMO2-55). Pour VMO2-46, les calcites non luminescentes présentent des teneurs globalement plus faibles, à la fois en fer et en manganèse (fig. 102).

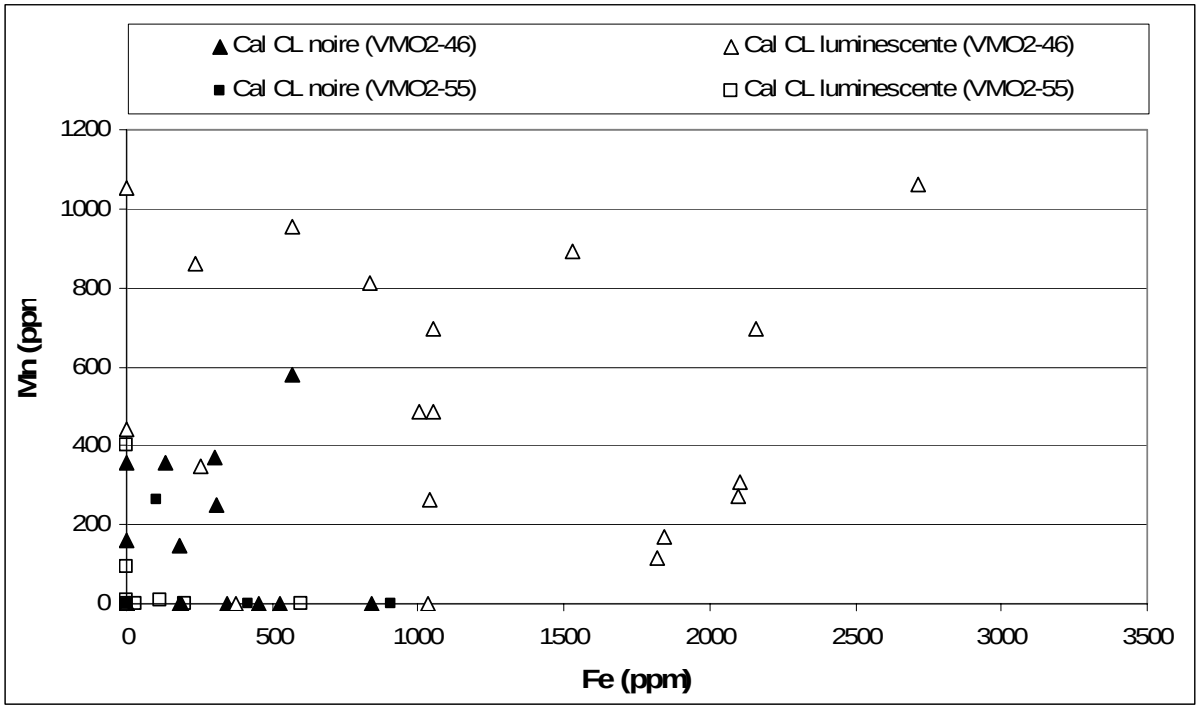


Figure 102 - Relation entre les teneurs en Fe et Mn (en ppm) et la cathodoluminescence (VMO2-55 et VMO2-46)

Dans l'échantillon VMO2-55, de la dolomite a précipité dans des fractures. Les analyses à la microsonde électronique donnent des compositions proches de la dolomite pure (Mg/Ca>0,815). En fer les teneurs varient de 0 à 6537 ppm et les teneurs en manganèse sont comprises entre 0 et 1208 ppm. Ces dolomites sont finement zonées en cathodoluminescence (cf. fiche diagnose). Cependant aucune relation entre la composition en Ca, Mg, Fe et Mn et ces zonations n'a pu être établie, peut-être de part la faible taille de ces zonations. Comparativement à la base du forage (Rhétien à Sinémurien) les teneurs en Fe et Mn sont minimes voir nulles, les teneurs en Mg sont globalement équivalentes.

3) Sulfates

Un seul sulfate a été détecté et analysé dans une vacuole stratiforme de l'Oligocène, au niveau de l'échantillon VMO2-42 (tableau 27 et annexe 8). Ce sulfate présente une composition de baryto-célestine avec un rapport Ba/Sr inférieur à 0,04.

Tableau 27 - Moyenne des formules structurales du sulfate vacuolaire dans l'Oligocène

Echantillon	Formation	Stade	Ba	Sr	Ca	S	Somme	Ba/Sr	N
VMO2-42	Oligocène	Célestine	0.012	1.018	0.006	0.988	2.024	0.012	9

Les formules structurales sont basées sur 4 oxygènes. N correspond au nombre d'analyses sur lequel est calculée la moyenne.

VI.2.2. Interprétation

Pour les carbonates toutes les phases analysées (calcite et dolomite) présentent une substitution de Ca principalement par Mg. Le fer et le manganèse sont en quantité nulle à faible à la fois dans les matrices et les calcites fissurales. Il semblerait donc que la chimie des fractures soit contrôlée par les matrices ou l'inverse. L'absence de fer et de manganèse dans les calcites et leur faible teneur dans la dolomite peuvent être dues à :

- une précipitation dans un environnement assez oxydant (Kaufman et *al.* 1988 ; Chapoulie et *al.* 2005). En ce qui concerne l'éventualité d'avoir des conditions relativement oxydantes au top du forage, des structures diagénétiques ont été interprétées comme étant liées à une phase de karstification des calcaires en domaine vadose et en domaine phréatique, induisant un environnement de surface oxydant (cf. partie pétrographique). Ce type de milieu empêche l'incorporation par la calcite du Fe et du Mn à l'état oxydé (Fe^{3+}, Mn^{3+} et Mn^{4+}) et semble vraisemblable dans notre contexte. L'étude macro et microscopique des calcaires montrent une altération en masse de la roche qui semble être en relation avec les vacuoles recoupant les calcaires (cf. partie pétrographie). Il est donc possible que les fluides en association avec ces structures phréatico-vadoses, plutôt oxydants aient altéré la roche ;

- au fait que le fluide minéralisateur soit pauvre en fer et en manganèse. Globalement en macroscopie, les calcaires du top du forage sont de couleur claire (blanc à beige), ne présentent pas de passées ou de lits argileux, certains sont d'ailleurs microscristallins. Ces critères macroscopiques sont des indices d'une faible présence d'argiles ou de micas détritiques, ces minéraux étant relativement riche en fer (Boles et Franks, 1979). Mais l'absence de ce type de minéraux n'explique pas les faibles teneurs en manganèse ;

- des températures de précipitations relativement faibles ou un fort taux de précipitation (Dromgoole et Walter, 1990). Des faibles températures de précipitation sont plausibles dans un environement superficiel tel que la zone phréatique ou vadose.

Pour les niveaux de l'Oligocène, les calcaires encaissant et les calcites fissurales présentent également des teneurs faibles en fer et en manganèse. Mais dans ce cas-ci un environnement oxydant ne peut expliquer ces faibles teneurs car la pétrographie montre un environnement plutôt réducteur, au moins pour le contexte de sédimentation. Dans l'état actuel des données il est difficile de fournir une explication à ces faibles teneurs qui peuvent être liées à la circulation de fluides peu évolués diagénétiquement ou à des températures de précipitation faibles. La baryto-célestine analysée dans une vacuole stratiforme de VMO2-42 pourrait marquer une relique de ces minéraux avant leur remplacement par de la calcite et la silicification. Mais ces vacuoles ont été interprétées en pétrographie comme des pseudomorphoses d'anhydrite ou de gypse (cf. annexe 4). Ce sulfate semble donc correspondre au remplacement (local) d'anhydrite pouvant être riche en strontium et dont la déstabilisation aurait libéré le strontium.

En résumé les carbonates (principalement la calcite) de l'Oxfordien Supérieur au Crétacé sont pauvres en fer et en manganèse et montrent une substitution du Ca principalement par le Mg. Ces faibles teneurs en Fe et Mn semblent montrer des conditions relativement oxydantes et de faible température et semblent corroborer la phase de circulation de fluides météoriques liée à l'épisode d'emersion et d'érosion induit par la compression pyrénéenne. Pour l'Oligocène des conditions oxydantes n'expliquent pas les faibles teneurs en fer et en manganèse de ces niveaux. Mais il est possible que les carbonates se soient mis en place à partir de fluides peu évolués diagénétiquement ou des fluides de faible température.

VI.3. INCLUSIONS FLUIDES

L'étude des inclusions fluides par écrasement dans la glycérine anhydre permet d'obtenir des informations globales sur les fluides piégés dans les phases fissurales recoupant les carbonates de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène et de détecter la présence d'inclusion à gaz ou à hydrocarbures. L'observation ponctuelle et les mesures microthermométriques

fournissent des informations sur les températures de mise en place des minéralisations et la salinité des fluides.

VI.3.1. Résultats

1) Ecrasement

L'écrasement a été effectué sur les carbonates fissuraux recoupant les formations de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène. Les résultats sont présentés sous forme d'un tableau dans la figure 103. L'ensemble des carbonates fissuraux ne contient aucune inclusion fluide à gaz ou à hydrocarbures (Roedder, 1970). En effet lors des écrasements aucune expension de bulle de gaz n'a été observée mise à part dans les échantillons VMO2-50 et VMO2-51. Cependant, ce faible dégazement semble être lié à des bulles d'air dans la glycérine, coincée à la surface des fragments et correspondrait en fait à un artefact.

Echantillon	Âge	Ecrasements													
VMO2-41	Oligocène														
VMO2-42	Oligocène	Cc DtC	Cc DtC	Cc DtC+ mtc	Cc DtC										
VMO2-43	Oligocène	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract									
VMO2-44	Oligocène	Fract + Mtc	Fract + Mtc	Fract + Mtc	Fract + Mtc	Fract + Mtc									
VMO2-45	Oligocène														
VMO2-46	Crétacé Inf.	Cc DTC	Cc DTC	Cc DTC	Cc DTC	Cc DtC base	Cc DtC base	Cc DtC base	Cc DtC base	Cc DtC top	Cc DtC top	Cc DtC top	Cc DtC top	Cc DtC top	Cc DtC top
VMO2-47	Crétacé Inf.	Cc	Cc grise	Cc grise	Cc grise	Cc grise	Cc grise	Cc blanche	Cc blanche						
VMO2-48	Crétacé Inf.														
VMO2-49	Crétacé Inf.														
VMO2-50	Crétacé Inf.	Cc fract 15°	Cc fract 15°	Cc fract 15°	Cc fract 15°	Cc fract 15°									
VMO2-51	Crétacé Inf.	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract									
VMO2-52	Crétacé Inf.	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large								
VMO2-53	Jur. Sup.														
VMO2-54	Jur. Sup.	Dol fract	Dol fract	Dol fract	Dol fract	Dol fract									
VMO2-55	Jur. Sup.	Mtc?	Dol fract	Mtc?	Dol fract										
VMO2-56	Jur. Sup.	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract	Cc fract						
VMO2-57	Jur. Sup.	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract large	Cc fract fine	Cc fract fine	Cc fract fine							
VMO2-58	Jur. Sup.	Cc vacuole	Cc vacuole	Cc vacuole	Cc vacuole	Cc vacuole	Cc vacuole								

Légende
Gaz important
Gaz moyen
Gaz faible
Gaz/bulle d'air?
Pas de gaz

Figure 103 - Récapitulatif des tests d'écrasements dans la glycérine anhydre, des fractures recoupant les calcaires de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène

2) Pétrographie des inclusions

Quatre lames épaisses ont été réalisées dans les niveaux de l'Oxfordien Sup.-Crétacé : VMO2-56, VMO2-55, VMO2-52, VMO2-47.

Dans les calcites fissurales des échantillons VMO2-56, VMO2-52 et VMO2-47, aucune inclusion n'a pus être mesurée du fait de leur petite taille inférieure à 5 µm et de l'absence d'inclusion fluide à caractère primaire.

Cependant dans la génération de calcite fissurale non luminescente de l'échantillon VMO2-47 (cf. annexe 4), des inclusions primaires ont été observées. Elles sont monophasées, aqueuses, de taille inférieure à 5 µm et de forme régulière (fig. 104).

Dans l'échantillon VMO2-55, des inclusions de taille exceptionnelle dans ces niveaux (10 µm) relativement aux autres. Elles ont été observées dans une génération de calcite non luminescente et correspondant au premier ciment colmatant partiellement les septas des coroux et les vacuoles de la roche (fig. 104). Ces inclusions sont de formes irrégulières, biphasées à remplissage vapeur inférieur à 10% volume. Les mesures microthermométriques ont fournit des températures d'homogénéisation en phase liquide, comprises entre 109,8 et 168,9°C. Pour ne pas altérer les échantillons nous n'avons pas chauffé au-delà de 180°C, mais d'autres inclusions du même type n'étaient toujours pas homogénéisées à 180°C. Ces températures d'homogénéisation sont complètement éparses (fig. 105). Les températures de fusion de la glace mesurées sur 7 inclusions présentent une valeur singulière à -1,4°C les autres étant comprises entre -0,3 et 0°C. Les salinités sont donc 2,4% poids éq. NaCl pour la première et comprises entre 0,5 et 0% poids éq. NaCl pour les 6 autres inclusions (Bodnar, 1993).

Dans la lame épaisse de VMO2-52 (Berriasien), dans les vacuoles de la matrice, des inclusions primaires ont été observées. Elles sont monophasées, liquides, de forme arrondie ou allongée (fig. 104) et de taille inférieure à 5 µm quand elles sont arrondies ou atteignant 10-15 µm de longueur quand elles sont allongées.

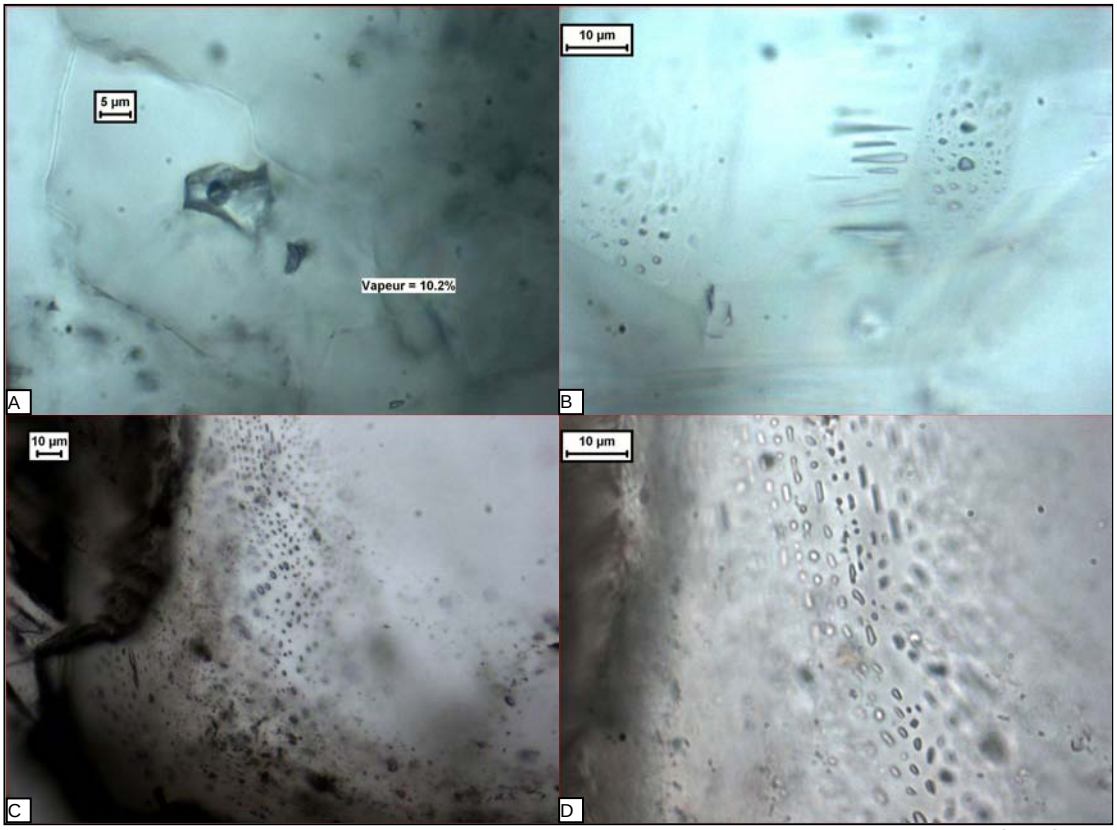


Figure 104 - Photographies des inclusions fluides des niveaux de l'Oxfordien Sup. au Crétacé.
A) VMO2-55 Inclusions primaires (?) biphasées, aqueuses, dans le premier ciment colmatant les septas des coraux.
B) VMO2-52 Inclusions primaires monophasées, liquides, dans les vacuoles de la matrice.
C) VMO2-47 Inclusions primaires monophasées, liquides, dans la calcite non luminescente.
D) VMO2-47 Zoom de la photographie précédente.

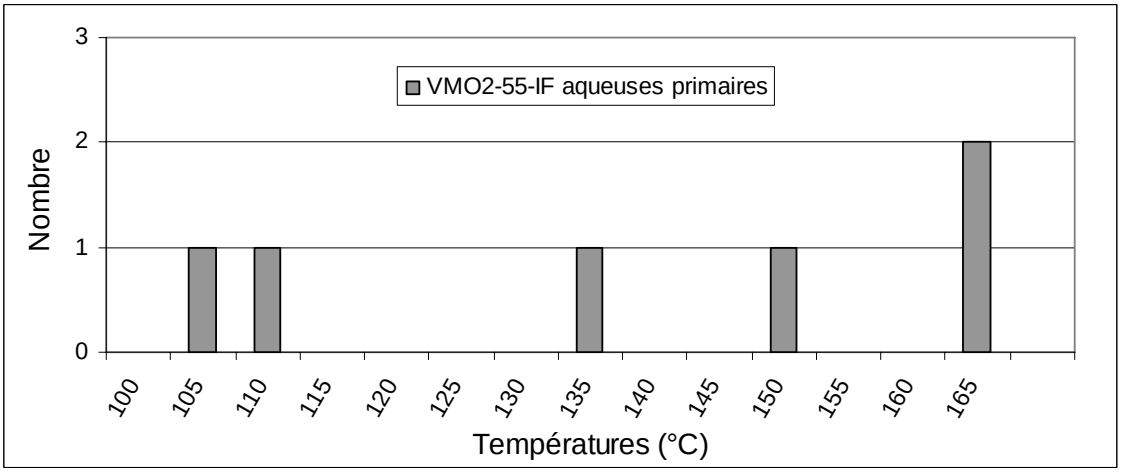


Figure 105 - Histogramme des températures d'homogénéisation en phase liquide des inclusions aqueuses de VMO2-55 (Tithonique Inférieur)

VI.3.2. Interprétation

Les écrasements réalisés sur les calcites fissurales montrent l'absence de gaz tels que le CO_2, le CH_4 ou d'autre gaz organiques (Roedder, 1970) et montre la présence unique

d'inclusions fluides aqueuses. Les fluides ayant précipité ou recoupés les calcites dans ces niveaux sont donc uniquement aqueux. La pétrographie ponctuelle de ces calcites confirme cela, avec la détection d'inclusions fluides, aqueuses, monophasées ou biphasées.

La présence d'inclusions fluides de type primaire, monophasée, aqueuses, dans les vacuoles de l'échantillon VMO2-52 et dans la calcite non luminescente de VMO2-47, démontre que ces calcites ont précipité à partir d'un fluide dont la température n'excédait pas 50°C. Ces inclusions monophasées confirment le caractère superficiel de la mise en place de ces carbonates, qui ont été interprétés comme formés en contexte météorique pendant la phase de surrection liée à l'orogénèse pyrénenne (cf.partie pétrographie). Selon le choix des paléo-gradients la période de mise en place change peu et se situerait donc fin Crétacé Supérieur-Eocène (fig. 106).

L'échantillon VMO2-55 présente des températures d'homogénéisation très élévées (109,8 à 168,9°C et plus) à la fois par rapport à la profondeur maximale de cet échantillon qui est de 1336,1 m et qui correspond à une température maximale d'environ 60°C, et surtout par rapport au faciès des calcites dans lequel ces inclusions ont été observées. En effet les ciments précoces recristallisant les septas des coraux sont non luminescents. Ces calcites avaient été interprétées comme d'origine météorique superficielle, de la même manière que les calcites dans VMO2-52 et VMO2-47 (cf. ci-dessus). Des inclusions piégées dans un environnement vadose peuvent présenter un remplissage aqueux biphasé de part la précipitation du minéral qui piège à la fois le fluide ambiant et l'air provenant de l'atmosphère dans des proportions variables (Goldstein, 1986). De plus l'auteur fait remarquer une extrême variation des températures d'homogénéisation (entre 60 et 270°C) et stipule que ces températures n'ont aucune relation avec les températures originales de piégeage. Il est également possible que ces inclusions aient subit des changements post-piégeage (rééquilibration thermique, fuite). En effet en pétrographie elles présentent des formes irrégulières, certaines présentant des pointes et d'autres présentant des microcracks. Ces microcracks peuvent marquer une possible fuite du fluide occlus qui entrainerait une élévation artificielle des températures d'homogénéisation (Goldstein & Reynolds, 1994, Bodnar, 2003). De part le faciès des calcites piégeant ces inclusions, les températures d'homogénéisation très variables et la possibilité de changements post-piégeage, les températures mesurées pour ces inclusions ne semblent pas réalistes.

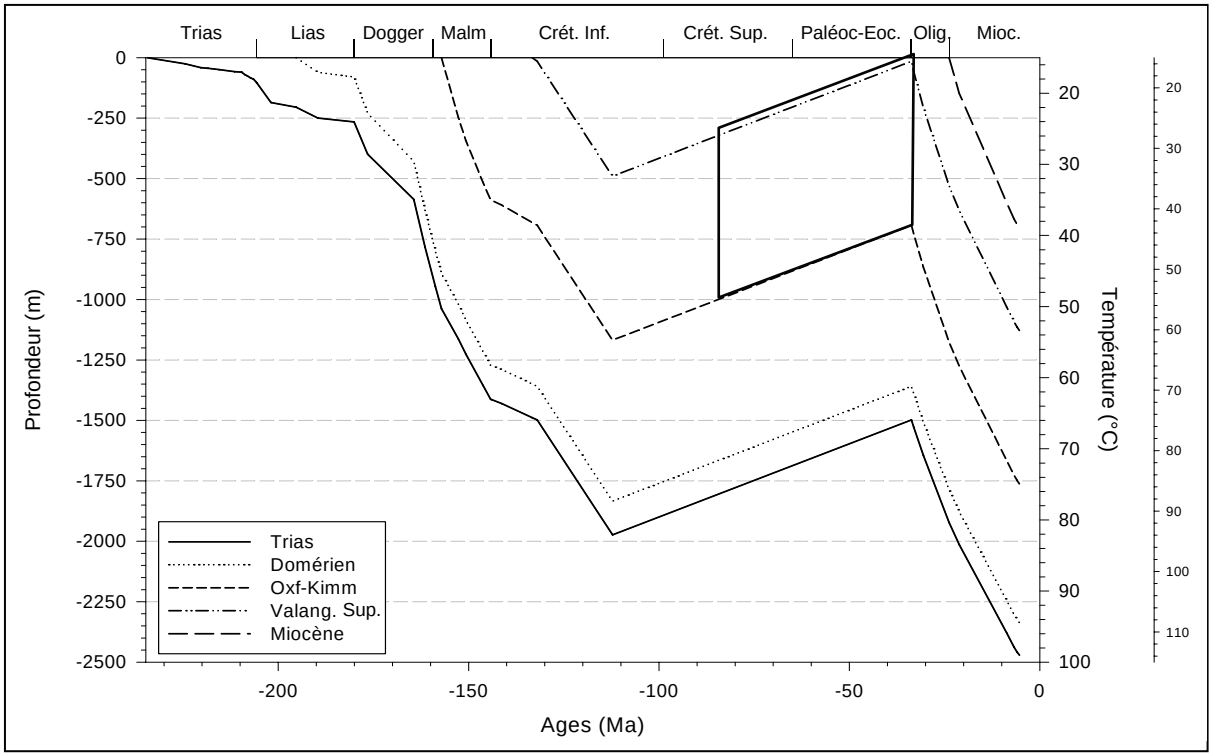


Figure 106 - Mise en place des carbonates d'origine météorique (phréatique et vadose) recoupant les calcaires de l'Oxfordien terminal au Crétacé.
La graduation en température la plus à droite de la figure, correspond à un gradient hypothétique de 40°C/km pour la période de rifting oligocène. L'autre correspond à un gradient de 35°C/km (cf. texte pour les explications).

En résumé, que ce soit par l'observation ponctuelle des inclusions ou par l'écrasement, la conclusion est identique, les calcites fissurales et vacuolaires de l'Oxfordien-Crétacé ont précipité dans des environnements où les fluides étaient uniquement aqueux et de faible température (T<50°C). Ces observations contrastent avec celles faites pour les niveaux du Rhétien au Sinémurien où de nombreux dégasages avaient été observé et des inclusions fluides à CO_2 (Shepherd, 2003), à CH_4 et à hydrocarbures avaient été détectées.

Les quelques données d'inclusions étudiables, confirment la possible mise en place de ces carbonates à partir de fluides aqueux de faible température et de faible salinité, au moment de la phase d'érosion Crétacé Supérieur-Eocène évoquée dans la partie pétrographie.

VI.4. ISOTOPES (C, O, S)

Les analyses isotopiques des niveaux de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène, ont été effectuées principalement sur les phases carbonatées, à la fois dans les roches encaissantes, les vacuoles, les remplissages sédimentaires et les fractures. Ces analyses permettent d'aborder l'origine des fluides et les processus de mise en place des phases minérales. Une analyse en isotopie du souffre a été effectué sur la pyrite de VMO2-46.

VI.4.1. Résultats

Les analyses ont été réalisées sur phase pure ou en extraction sélective (calcite, dolomite/ankérite, sidérite). Les résultats sont présentés dans le tableau 28 et en figure 107. Une seule analyse en soufre a été effectuée sur la pyrite matricielle dans l'échantillon VMO2-46. Elle présente une valeur de -34,3‰CDT en $\delta^{34}S$. Des attaques sélectives ont été réalisées sur les matrices, mais nous prendront en compte que la composition de la calcite, les deux autres phases (dolomite/ankérite et sidérite) n'ayant pas été observées en lame mince, doivent correspondre à une infime partie des roches carbonatées étudiées. Une attaque sélective a été effectuée sur l'échantillon fissural de VMO2-55 qui contient à la fois de la calcite et de la dolomite.

1) Matrices

Le $\delta^{13}C$ des roches encaissantes sont semblables aux carbonates marins selon l'époque Oxfordien-Crétacé Inférieur ou Oligocène (Veizer *et al.*, 1999). Exception faite pour l'échantillon matriciel VMO2-46 qui présente un $\delta^{13}C$ plus léger (fig. 107). Pour les $\delta^{18}O$ seule la calcite matricielle de VMO2-51 tombe dans la gamme des valeurs marines. Pour les autres échantillons, les compositons en $\delta^{18}O$ s'écartent des carbonates marins de références vers des valeurs plus légères.

2) Fractures

Dans l'Oxfordien-Kimméridgien et le Crétacé, les $\delta^{13}C$ des fractures, des vacuoles et des remplissages sédimentaires sont assez variables avec des valeurs en $\delta^{13}C$ inférieures à -2‰$_{PDB}$ et jusqu'à -5,5‰$_{PDB}$. Seule la calcite fissurale de la fracture large recoupant l'échantillon VMO2-51 présente un $\delta^{13}C$ de type marin et similaire au $\delta^{13}C$ de la matrice encaissante (fig. 107).

Les $\delta^{18}O$ des fractures, des vacuoles et des remplissages sédimentaires sont plus légers que les roches encaissantes, entre 19,8 et 25,4‰$_{SMOW}$. Cette observation n'est pas valable pour la dolomite fissurale de VMO2-55 qui présente un $\delta^{18}O$ plus lourd que son encaissant (fig. 107).

Dans l'ensemble entre le calcaire encaissant et les fractures/vacuoles/remplissages sédimentaires des niveaux Oxf. Supérieur à Berriasien, nous avons une évolution vers des $\delta^{13}C$ et des $\delta^{18}O$ plus légers, excepté pour l'échantillon VMO2-55.

Pour l'Oligocène, la calcite fissurale fournit une composition en carbone plus légère ($\delta^{13}C$=-3,1‰$_{PDB}$) et une composition en oxygène voisine ($\delta^{18}O$=22,0‰$_{SMOW}$), par rapport à l'encaissant.

Tableau 28 - Isotopies ($\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$) sur carbonates, et sulfures de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène

Age	Prof (m)	Echantillon	Description	Carbonate				Sulfure		Carbonate
				$\delta^{13}C$	+/-	$\delta^{18}O$	+/-	$\delta^{34}S$	+/-	Extraction sélective
Oxf.-Kimm.	1610,90	VMO2-57	Calcite fract large							
Oxf.-Kimm.	1610,80	VMO2-56a	Matrice carbonatée	-0,1	0,1	26,3	0,2			Calcite
Oxf.-Kimm.				0,1	0,1	26,1	0,2			Dol/Ank
Oxf.-Kimm.				-0,9	0,1	21,3	0,2			Sidérite
Oxf.-Kimm.	1610,80	VMO2-56b	Fracture Cal frange	-2,4	0,1	22,2	0,2			

Oxf.-Kimm.	1610,80	VMO2-56c	Rempliss sédimentaire	-3,2	0,1	23,0	0,2			Calcite
Oxf.-Kimm.				-2,0	0,1	26,1	0,2			Dol/Ank
Oxf.-Kimm.										Sidérite*
Tithon. Inf.	1336,20	VMO2-55a	Matrice	-0,7	0,1	24,2	0,1			Calcite
Tithon. Inf.				-0,6	0,1	24,0	0,1			Dol/Ank
Tithon. Inf.				-2,8	0,1	17,3	0,2			Sidérite**
Tithon. Inf.	1336,20	VMO2-55b	Cal/Dol fract	-1,2	0,1	24,5	0,1			Calcite
Tithon. Inf.				-2,3	0,1	26,1	0,1			Dol/Ank
Tithon. Inf.				-3,5	0,2	22,6	0,2			Sidérite**
Berriasien	1222,35	VMO2-52b	Cal fract large	0,0	0,1	23,1	0,2			
Berriasien	1222,10	VMO2-51a	Matrice	-0,1	0,1	27,6	0,2			
Berriasien	1222,10	VMO2-51b	Cal vacuole	-2,0	0,1	25,4	0,2			
Berriasien	1222,05	VMO2-50a	Cal fract. 15° pendage	-5,5	0,1	24,2	0,2			
Berriasien	1220,60	VMO2-48a	Rempliss sédimentaire	-4,7	0,1	23,4	0,1			Calcite
Berriasien	1220,60			-4,8	0,1	22,6	0,1			Dol/Ank
Berriasien	1220,60			-5,1	0,1	22,5	0,1			Sidérite
Berriasien	-	VM02-46d	Pyrite en amas					-34.3	0,8	
Berriasien	-	VMO2-46a	Matrice	-2,6		25,6				Calcite
Berriasien	-			-2,6		25,9				Dol/Ank
Berriasien	-									Sidérite*
Berriasien	-	VMO2-46b	Cal DtC, CL-noire	-3,9		23,7				
Berriasien	-	VMO2-46c	Cal DtC, CL-orange	-3,8		19,8				
Oligocène	1095,45	VMO2-42a	Matrice	1,5		22,2				Calcite
Oligocène	1095,45			2,1		25,0				Dol/Ank
Oligocène	1095,45									Sidérite*
Oligocène	1095,45	VMO2-42b	Cal Fracture	-3,1		22,0				

Les $\delta^{18}O$ sont donnés en $‰_{SMOW}$, les $\delta^{13}C$ $‰_{PDB}$ en et les $\delta^{34}S$ en $‰_{CDT}$. * pas de signal. **signal très faible. Le symbole « +/-» correspond à l'incertitude sur la mesure. Les abréviations rempliss, fract, cal, dol, DtC correspondent respectivement à : remplissage, fracture, calcite, dolomite, dent de chien.

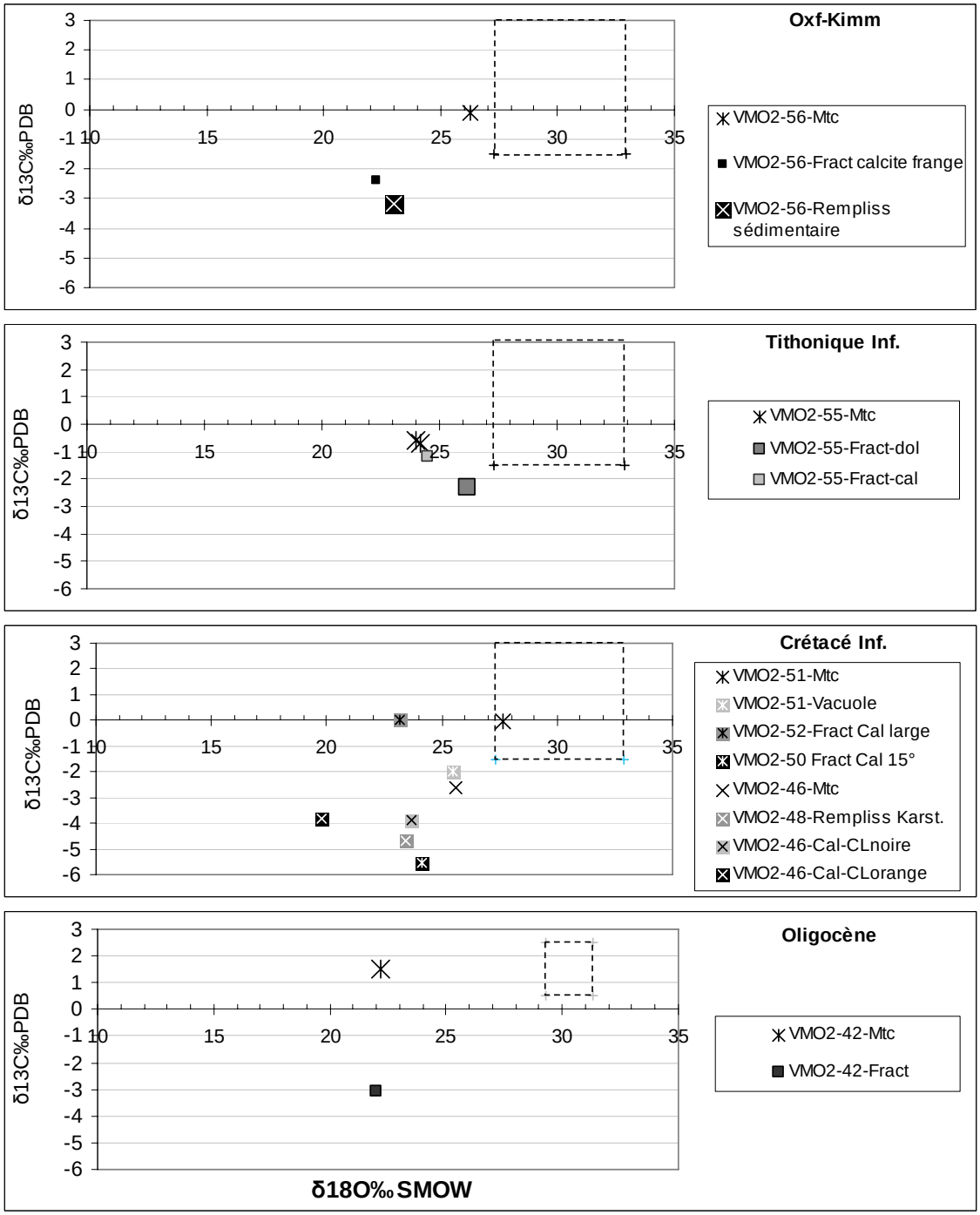


Figure 107 - Diagramme $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ des carbonates de l'Oxf-Kimméridgien à l'Oligocène
Pour les trois premiers graphes le rectangle en tireté matérialise les carbonates d'origine marine de l'Oxfordien au Crétacé Inférieur. Dans le dernier graphique se sont les valeurs pour les carbonates marins de l'Oligocène (Veizer *et al.*, 1999).

VI.4.2. Interprétation

1) Sulfure

La composition isotopique de la pyrite matricielle de VMO2-46 est de -34,2‰$_{CDT}$. La composition isotopique du sulfate marin de l'époque du Crétacé Inférieur est comprise entre +15 et +16,5‰$_{CDT}$ (Claypool *et al.*, 1980). La pyrite analysée présente donc un appauvrissement d'environ 50‰ par rapport au sulfate marin de l'époque. Un appauvrissement aussi important semblent favoriser un contexte de réduction bactérienne des sulfates (Machel *et al.*, 1995, Ohmoto, 1972).

2) Carbonates

Les compositions isotopiques de l'échantillon VMO2-42 de l'Oligocène sont abordées séparément, plus bas.

Carbonates encaissants

Nous avons vu que seule la matrice de l'échantillon VMO2-51 présentait une signature purement marine. Comparées à la référence marine du Malm-Crétacé Inférieur, le reste des matrices fournissent des $\delta^{13}C$ semblables (Veizer *et al.*, 1999), mais des $\delta^{18}O$ systématiquement plus légers. Exception faite de l'échantillon VMO2-46 qui fournit des compositions à la fois plus légères en carbone et en oxygène relativement à la référence marine.

- **Carbone**

Excepté l'échantillon VMO2-46 qui montre une contamination de la matrice encaissante par les fractures, lors des prélèvements, les autres matrices présentent des compositions en $\delta^{13}C$ similaires au réservoir marin de l'époque Oxf.-Crétacé Inf.

- **Oxygène**

Un décalage vers des compositions plus légères en $\delta^{18}O$, comparées à la référence marine peut s'interpréter par : 1) une mise en place à des températures plus élevées, 2) une contamination par un fluide plus léger, 3) ou une contamination du signal par les fractures voisines au moment du prélèvement.

Pour la première hypothèse, il faut donc supposer une matrice mise en place dans un environnement marin, mais avec des températures de cristallisation élevées (T>20°C). La température d'équilibre entre les compositions des matrices mesurées et un fluide avec une signature marine (0‰$_{SMOW}$), serait comprise entre 37 et 59°C (O'Neil *et al.*, 1969). Ces températures sont incompatibles avec la mise en place des calcaires micritiques marins.

Pour la deuxième hypothèse, il faut supposer une température de mise en place faible (20 °C) et calculer le fluide à l'équilibre à cette température. A 20°C, le fractionnement entre la calcite et le fluide est de 29,5‰ (O'Neil *et al.*, 1969) et le fluide à l'équilibre donnerait donc des compositions comprises entre -7,3 et -3,5‰$_{SMOW}$. Cette gamme de valeurs correspond à des fluides de type météorique (Ohmoto & Rye, 1979). Nous avons vu en pétrographie que ces calcaires présentaient de nombreuses structures (vacuoles, zone de dissolution, non luminescence...), qui semblaient marquer le passage de fluides météoriques dans un

environnement phréatique et vadose (cf. partie pétrographie). Ce type de structures semble associé en macroscopie et en microscopie à des changements du calcaire encaissant montrant une possible altération en masse de la roche. Ce type d'environnement privilégie donc l'hypothèse 2 avec une altération de l'encaissant par un fluide météorique à de faibles températures. Le fait que le $\delta^{13}C$ des calcaires encaissant restent dans la gamme des valeurs de carbonates marins, montre un faible rapport eau/roche ou une percolation du fluide à travers les calcaires marins relativement lente.

Dans le cas de la troisième hypothèse, une contamination par les fractures voisines lors des prélèvements induirait une baisse concomitante en $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ dans la matrice. Or comme nous venons de le voir, nous observons une baisse uniquement en $\delta^{18}O$ ce qui rejette cette supposition. Par contre la matrice de VMO2-46 présente une baisse concomitante en $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$. De plus en macroscopie ce calcaire est lacéré de micro-fractures (cf. fiche diagnose). Il est donc possible que les faibles valeurs à la fois en oxygène et en carbone de la matrice de VMO2-46, soient dues à une contamination par les veines, lors des prélèvements.

Fractures des carbonates

- **Carbone**

Mis à part la calcite ayant colmaté la large fracture recoupant VMO2-52, l'ensemble des $\delta^{13}C$ des fractures et des remplissages de vacuoles est négatif ($-5,5<\delta^{13}C$ (‰$_{PDB}$)$<-2,0$). Nous avons des $\delta^{13}C$ différents des matrices encaissantes et de la gamme de valeurs des carbonates marins de l'époque (Veizer *et al.*, 1999). Ceci démontre une précipitation des calcites fissurales à partir d'un fluide non rééquilibré avec le calcaire encaissant dont le carbone est issu d'un réservoir différent du réservoir marin. Le fait que ce ne soit pas rééquilibré avec le calcaire marin encaissant indique soit un rapport eau/roche relativement fort, soit un temps de résidence du fluide relativement court.

Cette signature légère peut provenir d'une composante organique. Le carbone issu de la dégradation de la matière organique peut être fournit par les processus d'oxydation bactérienne de la matière organique, de réduction bactérienne des sulfates et de fermentation bactérienne (Irwin *et al.*, 1977). Les réactions abiotiques de dégradation de la matière organique dans la zone de réduction thermochimique des sulfates semblent dans notre cas des réactions se mettant en place à des températures trop fortes (80°C) (Machel *et al.*, 1995). Un carbone issu de réactions bactériennes présente une composition en carbone inférieure à -10‰$_{PDB}$ avec une moyenne des valeurs autour de -22‰$_{PDB}$ (Machel *et al.*, 1995, Ohmoto, 1986, Irwin *et al.*, 1977). Ce processus fournit donc des valeurs trop légères pour être l'unique réservoir en carbone des calcites.

Dans notre contexte une origine plus vraisemblable semble être météorique. La gamme de valeurs pour des carbonates d'eau douce est : $-10<\delta^{13}C$ (‰$_{PDB}$)$<-2,0$ (Ohmoto & Rye, 1979). Cette gamme de valeur serait due à la combinaison de l'oxydation de la matière organique et de la présence de CO_2 atmosphérique (-8 à -6‰$_{PDB}$) (Ohmoto & Rye, 1979). Ceci est en accord avec les observations pétrographiques et microthermométriques qui montrent une karstification des niveaux supérieurs avec circulations de fluides à de faibles températures.

La large fracture recoupant l'échantillon VMO2-52 présente une composition isotopique en carbone nulle (fig. 107). Cette fracture recoupe le système de vacuoles. La calcite présente une origine uniquement marine pour le carbone (Veizer *et al.*, 1999). Elle correspondrait donc à un fluide dont le carbone serait rééquilibré avec la matrice encaissante.

La fracture de faible pendage de l'échantillon VMO2-50a (notée « VMO2-50 Fract Cal 15° » dans la figure 107) est postérieure à la fracture large ci-dessus (et donc postérieure au système de karstification). Cette fracture présente des valeurs en carbone très négatives (fig. 107). Ceci peut s'expliquer par une contamination de la calcite fissurale par les sédiments karstiques inclus dans la veine (cf. partie pétrographie).

- **Oxygène**

En pétrographie les vacuoles et la calcite en dent de chien non luminescente ont piégé des inclusions fluides monophasées aqueuses démontrant des températures de cristallisation inférieure à 50°C. Ces températures peuvent être appliquées aux analyses de l'echantillon VMO2-51b ($\delta^{18}O$=25,4‰$_{SMOW}$) et VMO2-46b ($\delta^{18}O$=23,7‰$_{SMOW}$) pour déterminer la composition isotopique du fluide en oxygène. Cependant si nous prenons en compte le contexte météorique karstique observé en lame mince, une température moyenne de 20°C est également vraisemblable. Pour une gamme de température de 20-50°C, le fractionnement entre la calcite est le fluide ($\Delta_{calcite\text{-}fluide}$) est de 29,5‰ à 23,7‰ respectivement (O'Neil *et al.*, 1969). Le $\delta^{18}O$ du fluide calculé est compris entre -4,1 et +1,7‰$_{SMOW}$ pour l'échantillon VMO2-51 et compris entre -5.8 et 0,0 ‰$_{SMOW}$ pour VMO2-46 (tab. 29). Cette gamme de composition est généralement attribuée à un contexte intermédiaire entre météorique et marin (Sheppard, 1986, Craig, 1961).

Ces résultats confirment donc les interprétations antérieures sur la mise en place d'un environnement karstique avec circulations d'un fluide présentant une composante d'origine météorique. La salinité des inclusions fluides primaires dans la calcite non luminescente de l'échantillon VMO2-55 présente de très faibles salinités (~0.5% pds éq. NaCl) qui étaye l'hypothèse d'une phase de circulation d'un fluide peu salin de type météorique dans ces calcaires.

Tableau 29 - Calcul du fluide à l'équilibre avec les calcites du Crétacé.

Profondeur (m)	Echantillon	Stade calcite	$\delta^{18}O$ calcite (‰SMOW)	Température moyenne	Type d'inclusion	$\delta^{18}O$ fluide (‰SMOW)
1222,10	VMO2-51b	Vacuole	25,4‰	20 °C 50 °C	Monophasée Aqueuse	-4,1‰ +1.7‰
-	VMO2-46b	Non CL	23,7‰	20 °C 50 °C	Monophasée Aqueuse	-5,8‰ 0.0‰

La dolomite fissurale de VMO2-55 est la seule phase à présentrer un alourdissement en ^{18}O comparé à la matrice encaissante. Aucune donnée de température n'est disponible pour cette phase. Un enrichissement en ^{18}O de la dolomite peut témoigner, d'une mise en place à partir d'un fluide d'origine météorique ou marine s'étant rééquilibré avec la roche encaissante. En cathodoluminescence cette dolomite est localement traversée par des micro-veines calcitiques associées à des stylolites et présente également des restes de matrice plus ou moins recristallisés (cf. fiche diagenèse en annexe 4). La signature en $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ de la calcite de l'échantillon VMO2-55 est identique à celle des carbonates matriciels. Cette composition semble donc correspondre aux reliques de matrice dans la fracture.

VMO2-42 (Oligocène)

Pour l'échantillon VMO2-42 de l'Oligocène la calcite matricielle présente un $\delta^{13}C$ similaire au réservoir marin de l'époque, et un $\delta^{18}O$ beaucoup plus léger que la référence marine (Veizer *et al.*, 1999). Régionalement et dans la forage, l'Oligocène s'est mis en place dans un contexte continental lacustre (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962, Debrand-Passard *et al.*, 1984, Lienhardt et Pachoud, 1974). Ceci pourrait expliquer la faible valeur en $\delta^{18}O$ traduisant l'influence d'une eau continentale (Sheppard, 1986, Craig, 1961). Mais cela n'explique pas la

valeur positive en $\delta^{13}C$. Une contamination du signal des carbonates lacustres par remobilisation des carbonates marins dans les zones de drainages est évoquée par Oberhänsli and Allen (1987), pour expliquer des valeurs en $\delta^{13}C$ entre -1 et -3‰$_{PDB}$.

Par rapport à la matrice, la calcite fissurale présente un appauvrissement en $\delta^{13}C$ et une composition en $\delta^{18}O$ restant similaire. Bien qu'aucune donnée de température ne soit disponible pour ce niveau, la mise en place de ces fractures semblent anté-compaction de part leur aspect sinueux et le décallage visible de la stratification au voisinage des fractures. Dans un calcaire l'essentiel de la compaction mécanique se fait dans les premiers 1000 m (Brunet, 1989). Dans cette hypothèse le fluide à l'équilibre avec la calcite fissurale, à une température maximale de 50°C et un $\delta^{18}O$ maximal de -1,3‰$_{SMOW}$, avec des valeurs encore plus basses pour des températures plus faibles (O'Neil *et al.*, 1969). Dans ce cas le fluide à l'équilibre présente une signature clairement météorique (Sheppard, 1986, Craig, 1961), mais rien ne nous indique que le fluide ayant circulé dans ces fractures anté-compaction, soit en équilibre avec la roche et ne dépasse pas 50°C. Le $\delta^{13}C$ assez léger de la calcite fissurale pourrait marquer la précipitation à partir de carbone léger lié à la matière organique, détectée dans la fracture par la présence de zonations de fluorescence.

Les carbonates fissuraux observés dans les différentes occurences des niveaux de l'Oxfordien Supérieur à Oligocène présentent des compositions isotopiques marquant un environnement météorique avec des $\delta^{13}C$ globalement négatifs (entre -6 et -2‰$_{PDB}$) traduisant la participation de carbone organique et de carbone atmosphérique. Ponctuellement, le $\delta^{18}O$ du fluide a pu être calculé et il présente des valeurs négatives (-6 à 0 ‰$_{SMOW}$) montrant une précipitation à partir de fluides présentant une composante météorique.

VI.5. ISOTOPES DU STRONTIUM

Des analyses du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur l'origine du strontium dans les fluides ayant précipité les carbonates, le strontium correspondant à un élément en trace dans les fluides. Ces résultats peuvent être comparés aux résultats des niveaux inférieurs du forage afin d'observer des similitudes ou des différences.

VI.5.1. Résultats

Quatre analyses en strontium ont été réalisées sur phase pure de calcite ou de dolomite fissurales. Les résultats sont présentés dans le tableau 30. La plus basse valeur est fournit par l'échantillon VMO2-51 (0,707420). Pour les trois autres échantillons les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont voisins et plus élevées que pour l'échantillon VMO2-51. Ils sont compris entre 0,708711 et 0,709099.

Tableau 30 – Résultats des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des fractures du sommet du forage

Age	Matrice/Fracture	Echantillon	Description	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ (m)
Oxf-Kimm	F	VMO2-57 cal	Fract large	0,708933	0,000008
Tithon Inf	F	VMO2-54 dol	Fracturation hydraulique	0,708711	0,000008
Crétacé	F	VMO2-51cal	Fract 2 (la plus large)	0,707420	0,000009
Crétacé	F ou vacuole	VMO2-46 cal	Cal en DtC	0,709099	0,000009

VI.5.2. Interprétation

La calcite colmatant la fracture large de l'échantillon VMO2-51 fournit une valeur en $^{87}Sr/^{86}Sr$ typiquement marine (0,707420), si l'on se réfère aux valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ marin du Crétacé (Veizer *et al.*, 1999). Cette observation est en cohérence avec l'origine marine du carbone de cette même phase (cf. partie isotopes C, O, S).

Pour les trois autres échantillons les rapports en $^{87}Sr/^{86}Sr$ compris entre 0,708711 et 0,709099 sont plus élevés que les rapports marins (Veizer *et al.*, 1999). Ces valeurs plus élevées que pour l'environnement marin, pourraient montrer un fluide ayant interagit avec la roche encaissante entraînant son enrichissement en strontium (Chauduri, 1993, Banner, 1995). Lors du projet NASCENT des analyses en strontium avaient été réalisées sur les eaux provenant des aquifères météoriques superficiels du Miocène et du Pliocène, c'est-à-dire les premiers 705 m de profondeur du forage V.Mo.2 (Pauwels *et al.*, non publié). Ces valeurs sont comprises entre 0,708490 et 0,710052 et sont identiques à nos rapports.

Des analyses avaient également été réalisées sur l'eau du réservoir Triasico-Liasique de Montmiral et la composition en strontium est comprise entre 0,716795 et 0,717443 (Pauwels *et al.*, non publié) ce qui correspond à des valeurs significativement différentes. De même, si nous comparons ces données avec celles mesurées pour les niveaux du Trias au Sinémurien (0,709586 à 0,715367), elles sont plus faibles.

Il semble donc que les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ trouvés pour les niveaux de l'Oxfordien Supérieur au Crétacé (0,707420 à 0,709099), soient complétement déconnectées des fluides de la base du forage, en-dessous du niveau marneux Domérien à Oxfordien Moyen (0,716795 à 0,717443), mais soient en relation plus étroite avec les aquifères météoriques du Mio-Pliocène (0,708490 à 0,710052).

VI.6. CONCLUSIONS OXFORDIEN SUPERIEUR-CRETACE

L'étude pétrographique, l'étude microthermométrique, et les mesures de chimie-géochimie réalisées sur les niveaux démontrent une évolution différente de celle enregistrée par les carbonates rhéto-sinémuriens de la base du forage.

Ces calcaires d'âge Oxfordien Supérieur à Crétacé Inférieur sont marqués par une importante phase de karstification semblant affecter tous les niveaux étudiés, surtout le Crétacé Inférieur. Cette karstification se marque :

- macroscopiquement et microscopiquement, par des zones de dissolution, la non luminescence de certaines calcites, des remplissages sédimentaires, la présence locale d'oxydes de fer ;
- à la microsonde électronique par des teneurs faibles à nulles en fer et manganèse dans les matrices encaissantes et les carbonates fissuraux, qui peuvent traduire un environnement oxydant ou des température de précipitation relativement froid ou peu d'argile dans ces niveaux carbonatés ;
- en microthermométrie par la présence d'inclusions primaires monophasées montrant une précipitation à de plus faibles températures ;
- en isotopie par la composante météorique des fluides (-5,8 à -4,1‰$_{SMOW}$) à l'équilibre avec les calcites vacuolaires ou non luminescentes.

Cette phase de karstification est interprétée comme étant liée à la phase de fermeture du Bassin du Sud-Est entrainant une érosion des dépôts sédimentaires (Debrand-Passard *et al.*, 1984, Ramboz et Charef, 1988, Barbarand *et al.*, 2001). Cette fermeture du Bassin est directement liée à l'orogénèse Pyrénéenne (Pagel *et al.*, 1997).

Dans les niveaux du Tithonique Inférieur et du Crétacé, des stylolites et des fractures, postérieurs à la phase de karstification, démontrent des mouvements compressifs, qui peuvent être rattachés à l'orogénèse pyrénéenne (Bergerat, 1982). L'hypothèse d'une participation d'eaux météoriques entraînant un abaissement du $\delta^{13}C$ avait également été émise à propos de fractures formées en contexte pyrénéen recoupant des formations d'âge triasico-liasique de la bordure cévenole (Sureau et Le Nindre, 1987). Mais il est également possible que ces structures en compression se soient mise en place lors de l'orogenèse alpine (Blès et Gros, 1991).

Les carbonates de la base de l'Oligocène présentent un faciès de type laguno-lacustre en accord avec l'environnement continental lacustre décrit dans les études antérieures (S.N.P.A. - Pochitaloff, 1962, Lienhardt et Pachoud, 1974). Cependant le manque de données de température et de géochimie isotopique ne permet pas de confirmer cet environnement lacustre, météorique. Ces calcaires sont affectés d'une déformation syn-sédimentaire marquant probablement la mise en place du Fossé Oligocène de Valence (Debrand-Passard *et al.*, 1984).

L'absence de dégazage lors des écrasements de carbonates fissuraux et les faibles rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ (entre autres) constrastent avec les résultats obtenus pour les unités sous-jacentes aux marnes du Domérien-Oxfordien Moyen, et montrent une déconnexion entre les circulations de fluides affectant ces deux unités de part et d'autre du niveau marneux. La description de cette déconnexion sera abordée plus en détail, dans la partie discussion générale.

VII. Affleurements mésozoïques en bordures du Bassin de Valence

Les carottes du forage V.Mo.2 ne sont pas orientées. Afin d'obtenir des indications sur le contexte tectonique des fractures observées dans le forage, il a été nécessaire de réaliser une comparaison avec des fractures affleurrantes, pour lesquelles le contexte tectonique a pu être déterminé par une étude structurale.

La mission de terrain a donc consisté à réaliser des mesures structurales des fractures et à prélever des échantillons de ces fractures. Ensuite, plusieurs échantillons clés ont été étudiés en pétrographie afin d'observer plus en détail les phases minérales colmatant les fractures, et d'observer la présence d'inclusions fluides pouvant renseigner sur les températures de mise en place de ces fractures. Afin d'avoir une vue globale des fluides occlus dans les inclusions fluides des minéraux fissuraux, la méthode d'écrasement dans la glycérine a été appliquée à plusieurs échantillons. Une analyse isotopique en oxygène et en carbone a été réalisé sur deux échantillons, afin d'obtenir des informations sur les conditions de mise en place de ces deux échantillons.

VII.1. ETUDE STRUCTURALE

Les affleurements étudiés, sont situés uniquement en bordure du Bassin de Valence, où les terrains plus anciens que le Miocène affleurent (fig. 108). Les âges des formations étudiées sont basés sur les cartes géologiques au 1/50 000 du BRGM.

Pour chaque affleurement, des mesures d'orientation de failles et de fentes de tension ont été effectuées (annexe 11). Leur projection sur stéréogramme montre que les directions et les mouvements traduisent deux régimes tectoniques principaux : une compression grossièrement N-S et une compression globalement E-W interprétées comme liée aux compressions régionales pyrénéenne et alpine respectivement (fig. 108 et 109). Une quarantaine d'échantillons de minéralisations ont été prélevés soit dans des failles soit dans des fentes de tension associées aux failles. Des échantillons ont également été prélevés dans des travertins à la fois fossiles et actifs.

Sur le terrain, l'observation des fractures associées aux phases tectoniques pyrénéennes ou alpines a montré qu'elles étaient colmatées uniquement par de la calcite. Aucune fracture à minéralisations autre que de la calcite n'a été observée sur les affleurements étudiés. Mais des gisements existent sur la bordure ouest et nord du Bassin de Valence avec des minéralisations variées (BRGM, 1978) :

- dans les environs de Bougouin-Jallieu (nord) avec de l'hématite en lentille stratiforme, dans les calcaires Aalénien; ces affleurements sont devenus des décharges ou sont des carrières complètement abandonnées et végétalisées ;
- dans les environs de Valence (ouest) avec des minéralisations à stibine, pyrite et barytine en lentille stratiforme dans des niveaux triasiques ; Ces affleurements ont été aperçus mais les conditions d'affleurements n'ont pas permis une réelle observation ;

Dans la présente étude nous ne montrons que quelques affleurements clés et l'étude de leur échantillon. Les mesures structurales obtenues ont été replacées dans un canevas de

Schmidt à l'aide du logiciel Stress 3.33 © (2000) développé par Guillemin T., Charlesworth H. et Jahans P..

VII.1.1. Montplaisir

Le premier correspond à la carrière du chemin de Montplaisir située en bordure ouest du Bassin de Valence (YO-10 à YO-13). Cette carrière est implantée dans des calcaires bioclastiques du Kimméridgien (Benkö *et al.*, 1977 - carte géologique, 1/50 000 de Valence). Les mesures structurales sur les fractures recoupant le front de carrière donne un premier groupe de directions entre N000E et N024E et des mouvements sénestres. Deux fractures ont montré un mouvement dextre selon une direction N110E. Une dernière fracture montre une direction N149E et un mouvement dextre. Les fentes de tension associées présentent des directions soit N114E soit entre N151E et N169E. Ces données fournissent une compression globalement NNW-SSE (fig. 108). Ces fractures ont été interprétées comme issues de la compression pyrénéenne. Le remplissage des fractures et des fentes tensions correspond à de la calcite géodique blanche localement en dent de chien, pour les remplissages les plus simples. Pour d'autres fractures ou fentes de tension nous avons une succession de cristallisation de calcite plus complexe. Par exemple au point YO-11, la fente de tension (ou faille ?) présente une première cristallisation de calcite finement laminée (concrétionnée) suivie d'une cristallisation de calcite blanche laiteuse, puis d'une calcite brune et pour finir une calcite géodique blanche translucide à habitus de dent de chien. Localement le vide résiduel de ces fractures géodique est colmaté par des sédiments très fins, lités, de couleur orange à lie de vin. La calcite précoce concrétionnée et le remplissage de sédiments lités orange à lie de vin, évoquent des structures formées en contexte vadose ou phréatique. Plusieurs échantillons ont été prélevés et 4 seront présentés (YLN07-06, YLN07-09, YLN07-11 et YLN07-13) pour cette carrière.

VII.1.2. Soyons

A environ 1 km plus au Nord, au niveau du village de Soyons (YO-14 et YO-15) l'affleurement de calcaire bioclastique (Barrémien) (Benkö *et al.*, 1977 - carte géologique, 1/50 000 de Valence) est recoupé par un grand plan de faille minéralisé. Les stries donnent des directions entre N002E à N028E et des mouvements sénestres qui montrent une compression globale de direction N-S. Pour cet affleurement les fractures ont aussi été interprétées comme issues de la compression pyrénéenne. Les minéralisations sont uniquement calcitiques et présentent un habitus de calcite en dent de chien. Ces calcites se mettent en place dans les zones abritées du plan de faille (fig. 109). Deux échantillons ont été prélevés, la calcite en dent de chien fissurale (YLN07-15) et la matrice encaissante (YLN07-16).

VII.1.3. Peyrus

Au Sud-est du Bassin de Valence, vers le village de Peyrus (YO-20), un travertin fossile a été échantillonné. Il forme actuellement un massif carbonaté implanté dans du calcaire crétacé. Il serait d'âge Quaternaire (Barféty *et al.*, 1968 - carte géologique, 1/50 000 de Charpey). Un échantillon a été prélevé (YLN07-22).

VII.1.4. Barbières

Plus au Nord, au village de Barbières (YO-22) au niveau du front externe du chevauchement du Vercors sur le Bassin de Valence, les calcaires de l'Urgonien (Barféty *et al.*, 1968 - carte

géologique, 1/50 000 de Charpey) sont redressés avec un pendage vertical (90 à 87W) selon une direction moyenne N030E. Ces calcaires présentent du glissement banc sur banc en mouvement inverse. Ces failles inverses sont associées dans le calcaire à des stylolithes verticaux et des fentes de tension de direction N110E-N120E et de pendage 50N-60N (fig. 109). Ces structures tectoniques sont liées à une compression globalement WNW-ESE à E-W. Le jeu de ces fractures a été interprété comme issu de la compression alpine. Les fentes de tensions syn-tectoniques montrent un colmatage par deux types de calcite, d'abord une calcite brunâtre puis blanche au centre. Une fente de tension a été échantillonnée (YLN07-25).

VII.1.5. Dent de Moirans

En bordure Est du Bassin de Valence, au pied de la Dent de Moirans, la carrière des Bains est implantée dans les calcaires coralligènes et les calcaires du Fontanil d'âge Valanginien (carte géologique, 1/50 000 de Grenoble, publié par le BRGM). L'affleurement (YO-37 à YO-38) se présente sous forme de fronts de taille de direction globalement NS (fig. 108 et 110). La stratification au pied du front est de direction entre N021E et N042E et de pendage compris entre 40SE et 76SE. Du glissement banc sur banc a été observé (N021E, 76SE, 90). L'ensemble des failles présente des directions entre N105E et N152E, des pendages entre 40 et 87° vers le NE et des pitch entre 30 et 67° vers le SE avec des mouvements sénestre/inverse. Trois fentes de tensions ont été mesurées et présentent des directions entre N072E et N091E avec des pendages compris entre 45 et 57° vers le N. Les directions et les mouvements de l'ensemble de ces structures sont cohérents avec une compression globalement EW qui est interprétée comme liée à la compression alpine. Un échantillon de calcite syn-tectonique, en escalier a été prélevé (YLN-07-34).

VII.1.6. Loras

Au Nord du Bassin de Valence dans la zone de l'Île Crémieu, les calcaires oolithiques du Bajocien Supérieur (Boissier *et al.*, 1986 - carte géologique, 1/50 000 de Bourgoin-Jaillieu) de la carrière de Loras, présentent une stratification globalement horizontale (YO-43). Les fractures mesurées se divisent en deux groupes. Le premier groupe est composé de fractures à mouvement dextre de direction entre N008E et N011E. Dans le deuxième groupe le mouvement est sénestre et les directions entre N035E et N040E (fig. 108). L'ensemble de ces failles s'est mis en place au cours d'une compression de direction NNE-SSW interprétée comme pyrénéenne (Rocher *et al.*, 2004). Ces failles sont accompagnées dans les zones abritées, de cristallisation de calcite présentant un habitus trapus. Un échantillon de calcite syn-tectonique a été prélevé (YLN07-42).

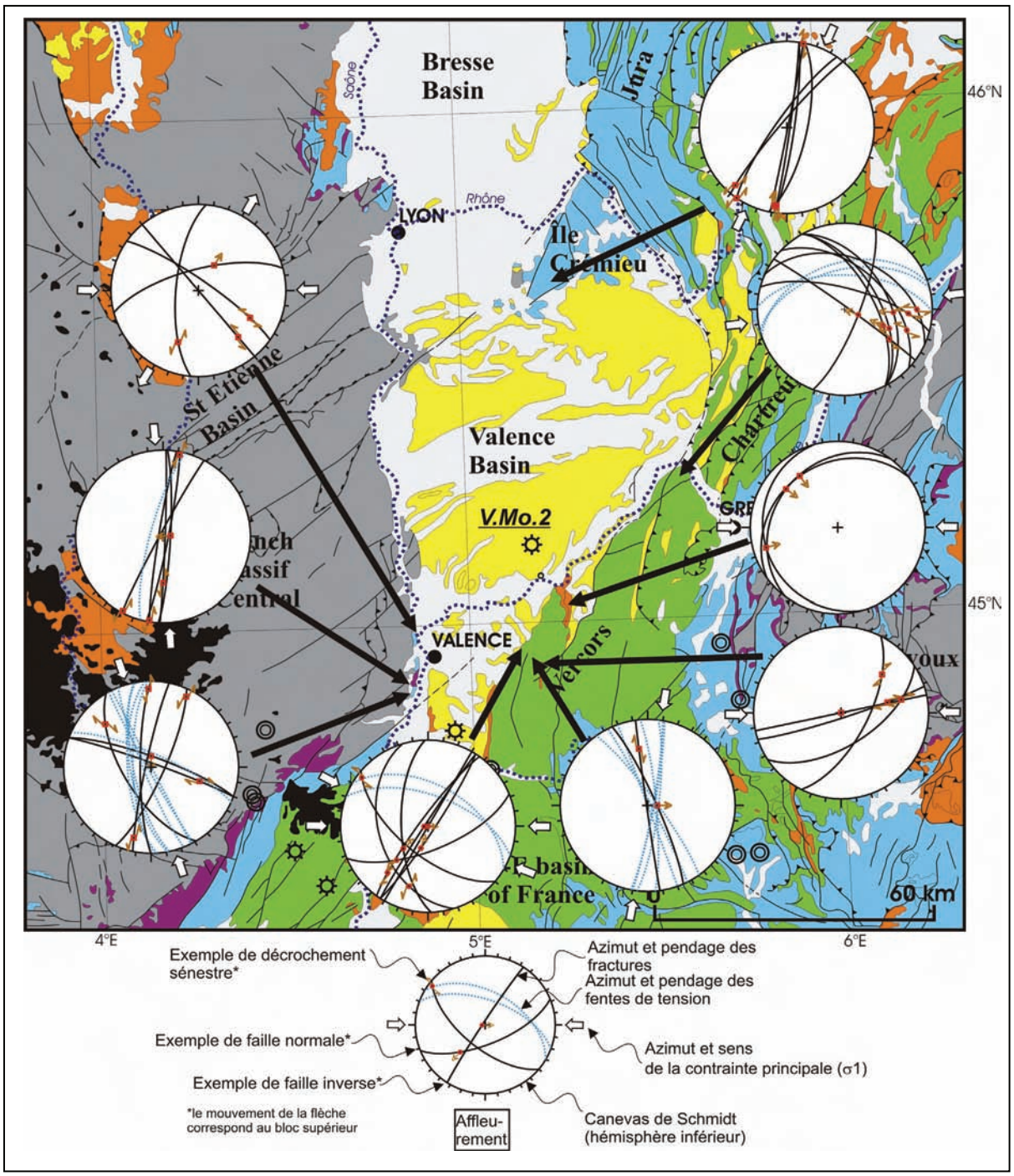


Figure 108 - Stéréogrammes des mesures structurales des différents affleurements du Bassin de Valence

Carte géologique à partir de BRGM (2003)
Stéréogrammes réalisés à partir du logiciel Stress 3.33 développé par Guillemin T., Charlesworth H. et Jahans P.

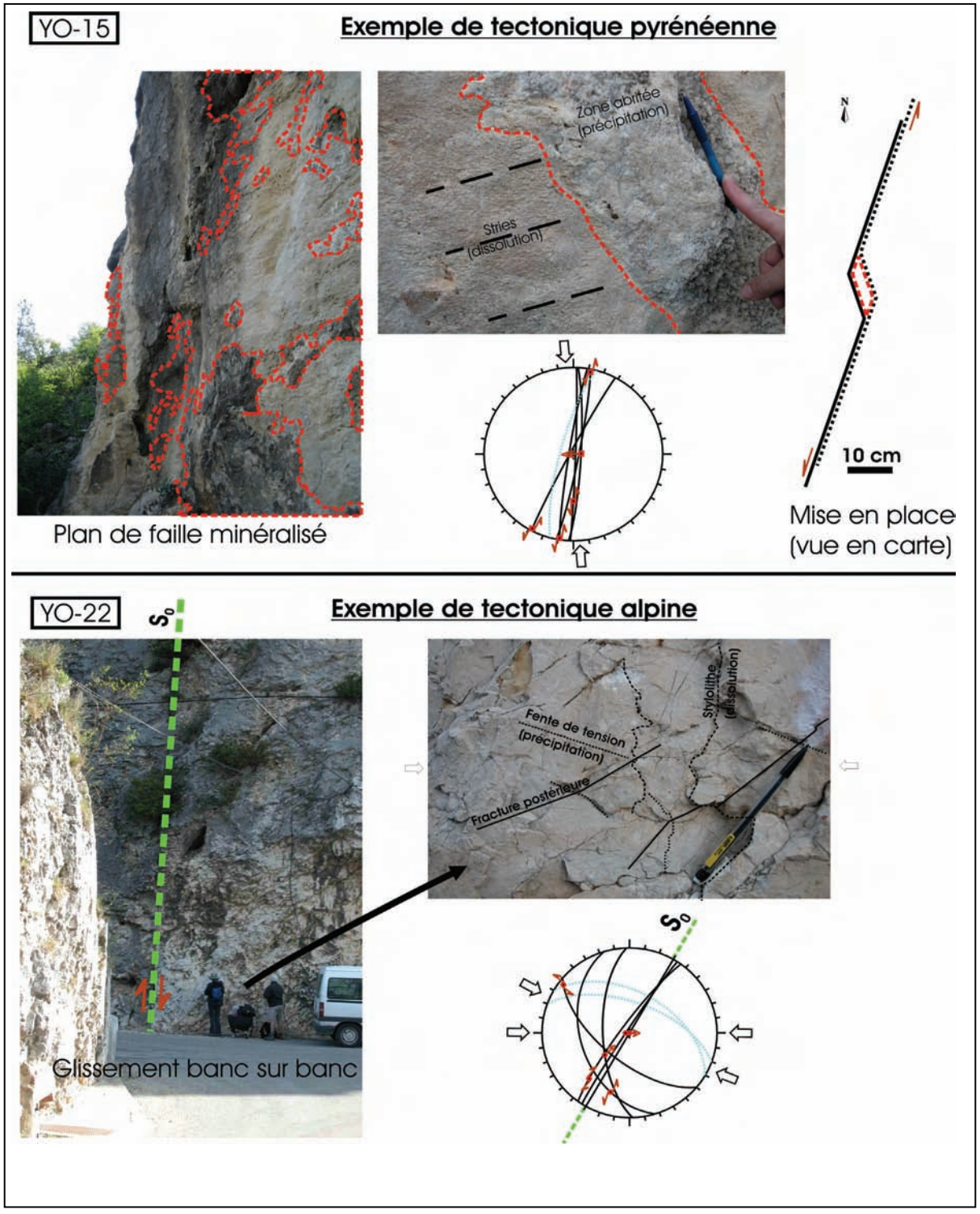


Figure 109 – Terrain :exemples de tectonique pyrénéenne et alpine
Affleurement YO-15 dans la carrière au-dessus de Soyons (localisation fig. 108) : les calcaires Barrémien sont recoupés par un grand plan de failles de direction N002E à N028E, à stries sub-horizontales montrant des mouvements sénestres. Les zones abritées de la faille sont minéralisées par de la calcite en dent de chien. Affleurement YO-22 dans la cluse de Barbières (localisation fig. 108) : les séries barrémiennes sont redressées et l'orogenèse alpine a entrainé des glissements banc sur banc, accompagnés de stylolithes sub-verticaux et des fentes de tension.

L'étude structurale des formations sédimentaires jurassiques et crétacées bordant le Bassin de Valence présente deux contextes tectoniques principaux :

- une compression NO-SE à NE-SO interprétée comme étant liée à la compression pyrénéenne ;

- une compression ONO-ESE à E-O interprétées comme étant associée à la compression alpine.

Macroscopiquement les phases minérales colmatant ces fractures semblent uniquement calcitiques. Pour un affleurement (Montplaisir) des structures macroscopiques semblent montrer une fracturation pyrénéenne en contexte météorique, phéatique et/ou vadose.

En complément de l'échantillonnage des fractures, des calcaires ont également été prélevés sur des travertins quaternaires.

VII.2. PETROGRAPHIE

Sur le terrain, les phases minérales colmatant les fractures d'âge pyrénéen et alpin semblent uniquement calcitiques. Afin de confirmer cette observation une coloration à l'alizarine a été appliquée à toutes les lames minces des échantillons prélevés sur le terrain. Dans l'ensemble des lames minces, la couleur obtenue après traitement à l'alizarine est rouge-rose, confirmant ainsi les premières observations concluant que les minéralisations colmatant les fractures sont uniquement calcitiques.

Pour certains affleurements clés, une étude plus détaillée des minéralisations fissurales et des inclusions fluides à été réalisée à partir du microscope optique, de la cathodoluminescence et de la fluorescence.

Aucun échantillon n'a présenté d'inclusion fluide à hydrocarbures fluorescentes. La description des carbonates fissuraux est donnée en annexe 4.

VII.2.1. Montplaisir

Pour les affleurements YO-10 à YO-13 (Kimméridgien) les calcites à habitus en dent de chien dans les fentes de tension associées aux failles pyrénéennes, présentent pour certaines une non-luminescence (fig. 110). L'échantillon YLN07-11 correspondant à une calcite concrétionnée à la base d'un remplissage de fracture, est également non luminescente (fig. 110) et montre localement des amas d'oxydes à l'intergrain. Les zonations de croissance de cette calcite sont marquées par de nombreuses inclusions brûnes à rougeâtres qui pourraient correspondre à de la matière organique. L'échantillon YLN07-06 présente au contraire des luminescences variées et complexes montrant une multitude d'épisode de précipitation (fig. 110). En fluorescence ces calcites ne présentent aucune fluorescence.

VII.2.2. Soyons

Pour l'affleurement YO-15 (Barrémien) la calcite à habitus de calcite en dent de chien dans les zones abritées du grand plan de faille, présente des zonations de luminescences variées. Une première génération luminescence dans l'orange suivie par une calcite non luminescente. Ensuite la luminescence devient orange vif. L'ensemble de ces bandes étant plus ou moins finement zonées (cf. fig. 110 échantillon YLN07-15). L'observation des inclusions fluides dans cette lame mince n'a pas permis de détecter des inclusions à caractères primaires. Le cristal est recoupé par des microcracks secondaires présentant des inclusions fluides soit monophasées soit biphasées à remplissage vapeur inférieur à 5% volume. D'autres microcracks présentent des inclusions biphasées à remplissage vapeur variable.

VII.2.3. Peyrus

L'échantillon de travertin (YLN07-22) correspond à de la calcite concrétionnée avec les zonations de croissance fortement marquées par des inclusions. En cathodoluminescence aucune luminescence n'est visible. En fluorescence par contre nous avons une fluorescence vert clair en masse dans les zones turbides ou par zonations (fig. 111).

VII.2.4. Barbières

L'échantillon de fente de tension associée à la tectonique alpine (YLN07-25) dans les calcaires barrémiens, présente plusieurs générations de calcite de luminescence différente. Une première génération est globalement non luminescente avec des liserets orange clair s'intercalant. Ensuite la calcite présente des zonations de luminescence orange et orange clair. Ces deux générations continues, sont recoupées par une troisième génération de luminescence orange (fig. 110). La pétrographie des inclusions fluides a permis de détecter à la fois dans la calcite non luminescente et dans la calcite tardive, des inclusions à caractère primaire de type monophasé de taille inférieure à 5 µm (fig. 113).

VII.2.5. Dent de Moirans

L'échantillon de calcite syn-tectonique prélevé dans la carrière des Bains (YLN-07-34), présente en lumière naturelle, une importante déformation cristalline avec de nombreux macles et clivages (fig. 110). En cathodoluminescence elle présente des zones de luminescence orange sombre et des zones de luminescence orange foncé sans zonation particulièrement bien définissable. Comme dit précédemment aucune inclusion fluorescente n'a été détectée ainsi qu'aucune zonation de fluorescence, particulière.

VII.2.6. Loras

A l'Île Crémieu, la calcite associée à une tectonique pyrénéenne (YLN07-42) présente des zonations de croissance marquées par des luminescences différentes (fig. 112). La base des cristaux est finement zonée avec une luminescence orange plus ou moins foncée. Ensuite les cristaux présentent une large bande de non luminescence. L'extrémité des cristaux est marquée par un fin liseré orange puis orange vif. Cet échantillon présente sur la patine de l'échantillon et dans la calcite syn-tectonique, des filaments mesurant 200 µm maximum de longueur et 10 µm maximum de largeur (fig. 112). Des observations en fluorescence, au MEB et un traitement à l'acridine (qui permet de détecter la présence d'un certain type de

protéines) semblent démontrer une origine bactérienne pour certains de ces filaments (P.Gautret, communication personnelle).

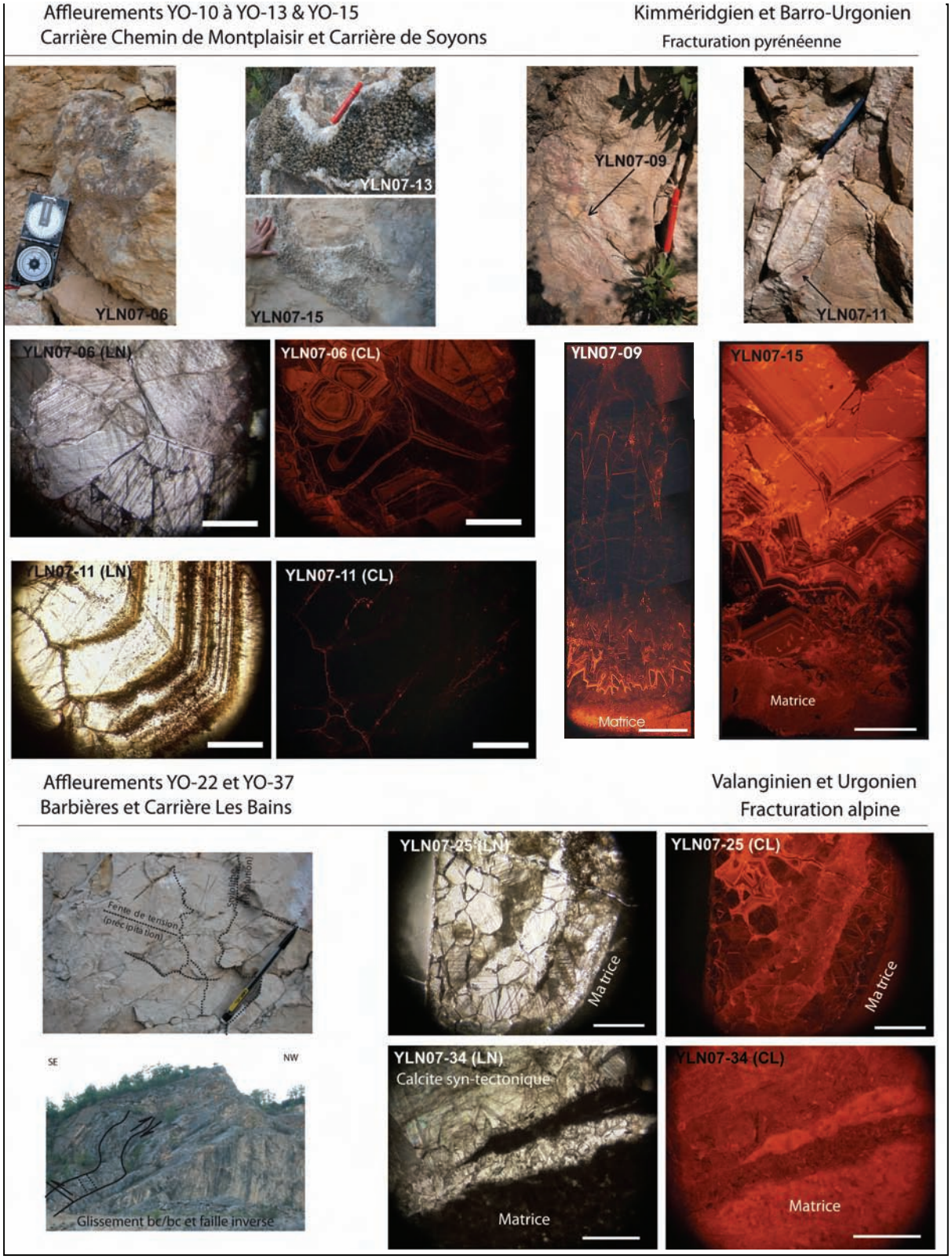


Figure 110 – Pétrographie (macro et microscopie) des calcites fissurales du terrain
Barre d'échelle de 1 mm. LN correspond à lumière naturelle, CL correspond à la même photo, mais en cathodoluminescence.

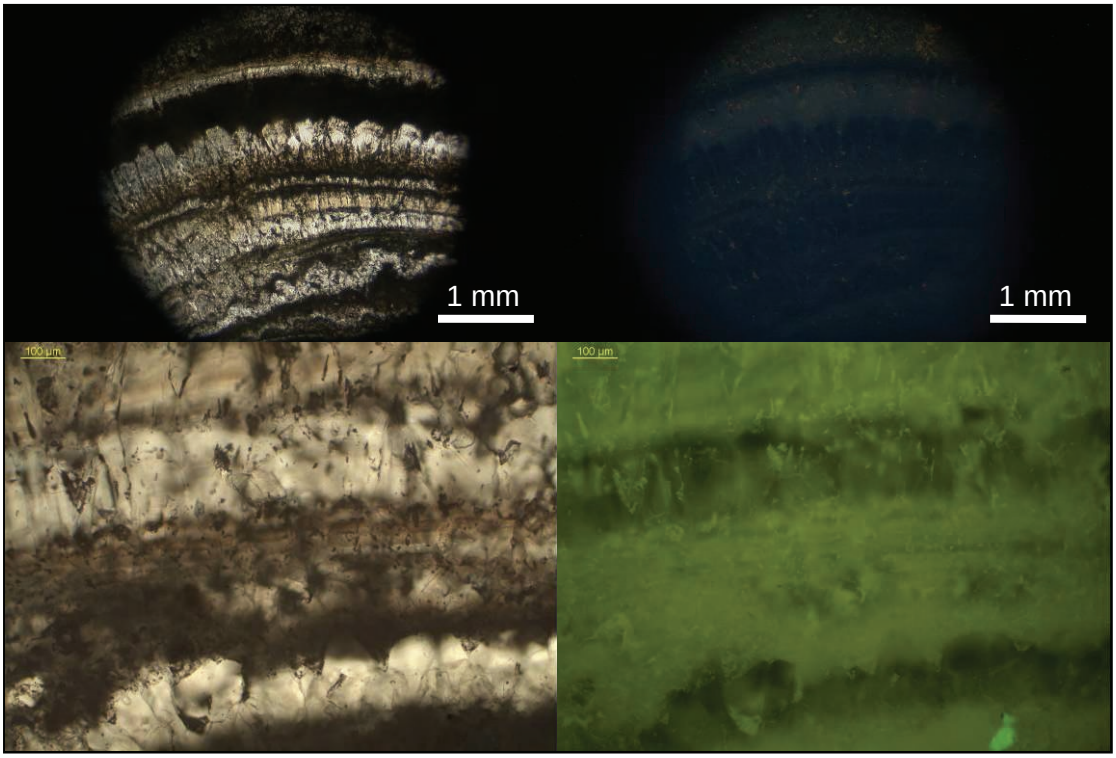


Figure 111 – Photographies en cathodoluminescence (en haut) et en fluorescence (en bas) du travertin Quaternaire YLN07-22 (Peyrus)
A gauche photo en lumière naturelle.

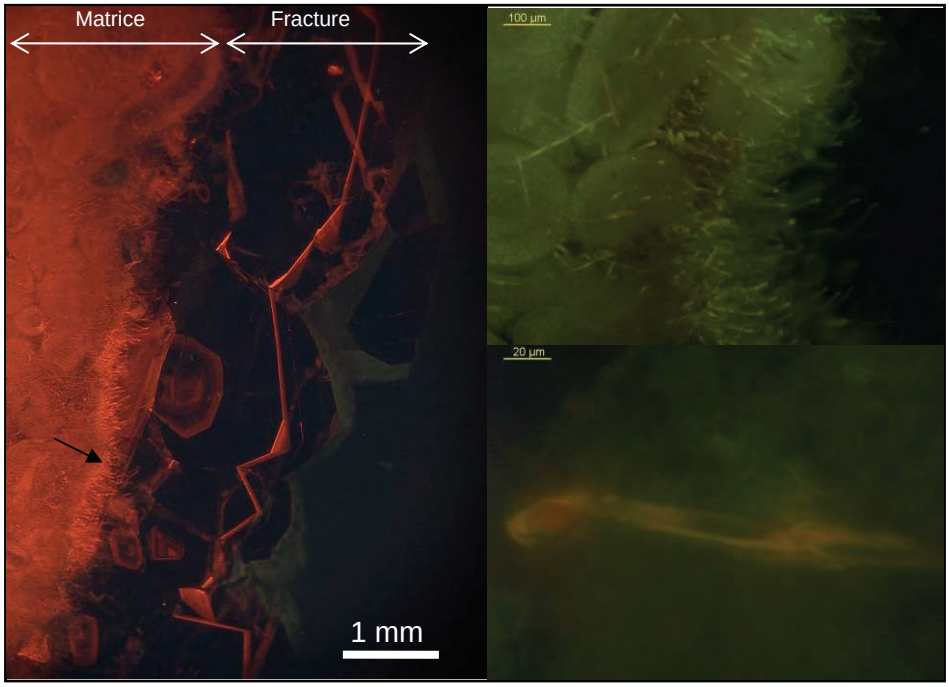


Figure 112 – Photographies en cathodoluminescence (à gauche) et en fluorescence (à droite) de l'échantillon YLN07-42 (Loras), montrant des filaments à l'interface entre la roche encaissante et la calcite fissurale

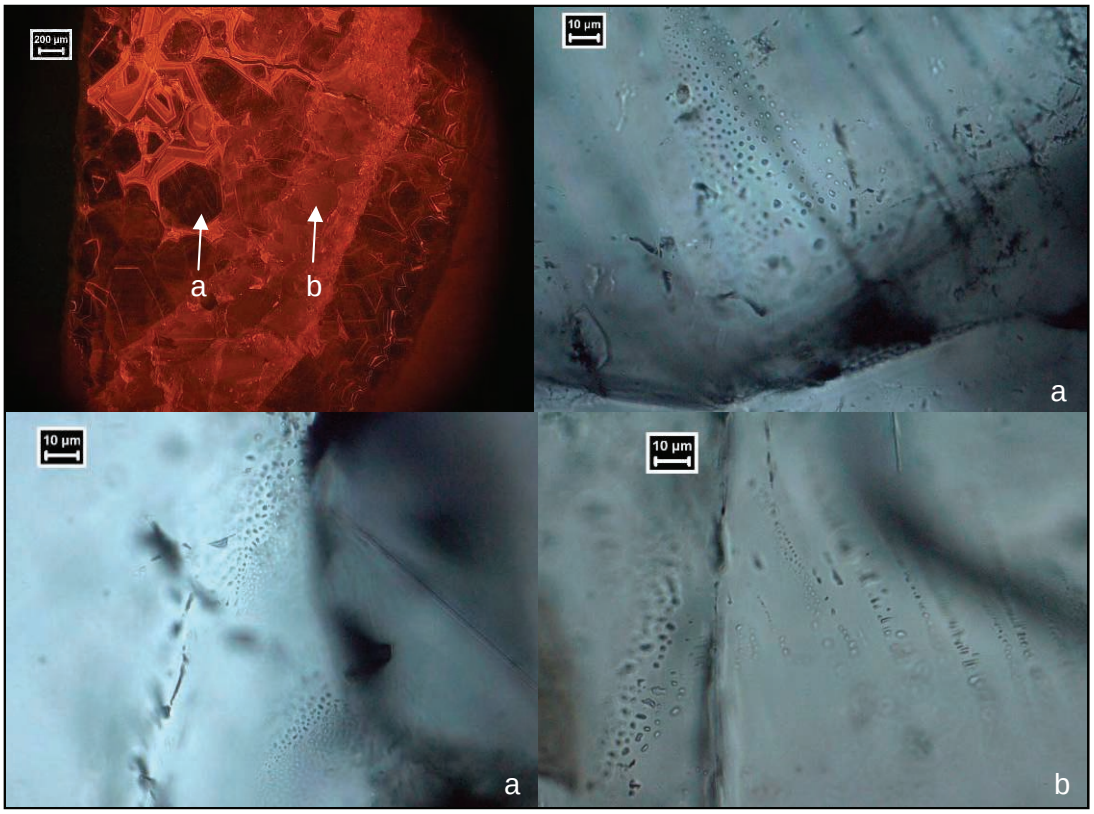


Figure 113 – Photographies des inclusions fluides primaires monophasées aqueuses, dans la calcite fissurale de l'échantillon YLN07-25 (Barbières)
Des inclusions primaires monophasées, ont été observées à la fois dans la génération de calcite non luminescente et dans la dernière génération luminesçant dans l'orange.

VII.3. ECRASEMENT

Huit échantillons ont été utilisés pour les écrasements dans la glycérine anhydre afin de détecter la présence d'inclusions fluides primaires ou secondaires autres qu'aqueuses (CO_2, CH_4 hydrocarbures gazeux). Les fragments corrrespondent à de la calcite fissurale mise en place dans des fractures soient pyrénéennes (YLN07-06, YLN07-13, YLN07-14, YLN07-15, YLN07-29), soit alpines (YLN07-25, YLN07-26, YLN07-34). Pour chaque échantillon, 10 à 16 écrasements ont été effectués et aucun n'a présenté de dégazage. Les calcites fissurales pyrénéennes et alpines ne contiennent pas d'inclusion à gaz ou à hydrocarbures et contiennent uniquement des inclusions aqueuses.

Les observations microscopiques confirment les observations macroscopiques montrant la présence unique de calcite dans les fractures. Localement des oxydes ont précipité à l'intergrain de certaines générations de calcite non luminescentes.

Pour la fracturation étudiée sur le terrain, plusieurs indices macro et microscopiques tendent à montrer la mise en place des fractures dans un système de circulation de fluides de surfaces, météoriques, dans un environnement de type vadose et/ou phéatique :

- le colmatage précoce de certaines fractures par de la calcite finement concrétionnée, rappelant les faciès de calcite observée dans les travertins. Cette calcite est non luminescente, comme le travertin ;

- la présence de calcite non luminescente (Emery et Dickson, 1989, Richard et *al*., 1999, Chapoulie et *al.*, 2005), associée localement à des oxydes;

- le remplissage local par des sédiments très fins lités, de couleur orange ou lie de vin ;

- la présence d'inclusions fluides monophasées montrant la circulation de fluides de température inférieure à 50 °C (Goldstein et Reynolds, 1994).

- des zonations en fluorescence de la calcite. Malgrè l'aspect énigmatique de cette zonation, elle est également observée dans le travertin quaternaire.

Les écrasements dans la glycérine anhydre de huits échantillons à la fois prélevés en contexte alpin et pyrénéen, prouvent la présence unique d'inclusions aqueuses (primaires ou secondaires).

VII.4. ISOTOPIE

Deux échantillons de calcite fissurale ont été choisis, l'un correspondant à un contexte structural pyrénéen, l'autre à un contexte alpin. Les isotopes stables renseignent sur l'origine des fluides ayant précipité les phases minérales.

VII.4.1. Résultats

Deux échantillons de calcite fissurales ainsi que leur matrice ont été analysés en isotopie du carbone et de l'oxygène. L'échantillon YLN07-15 correspond à de la calcite associée à une faille formée en contexte pyrénéen, en bordure ouest du Bassin de Valence, dans une formation barrémienne. La matrice encaissante fournit un $\delta^{13}C$ de -1,3‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ de 24,5‰$_{SMOW}$. La calcite fissurale présente un $\delta^{13}C$ de -3,2‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ de 18,7‰$_{SMOW}$.

L'échantillon YLN07-25 correspond à une fente de tension formée pendant l'orogénèse alpine dans un calcaire urgonien en bordure est du Bassin de Valence. La roche encaissante donne des valeurs de -1,3‰$_{PDB}$ en $\delta^{13}C$ et 24,2‰$_{SMOW}$ en $\delta^{18}O$. La calcite fissurale présente un $\delta^{13}C$ de -2,6‰$_{PDB}$ et un $\delta^{18}O$ de 18,4‰$_{SMOW}$. Malgré leur éloignement géographique (environ 20 km) (cf. fig. 108) et leur contexte tectonique différent, ces deux calcites fissurales et leur matrice présente des compositions isotopiques étonnamment similaires (fig. 114).

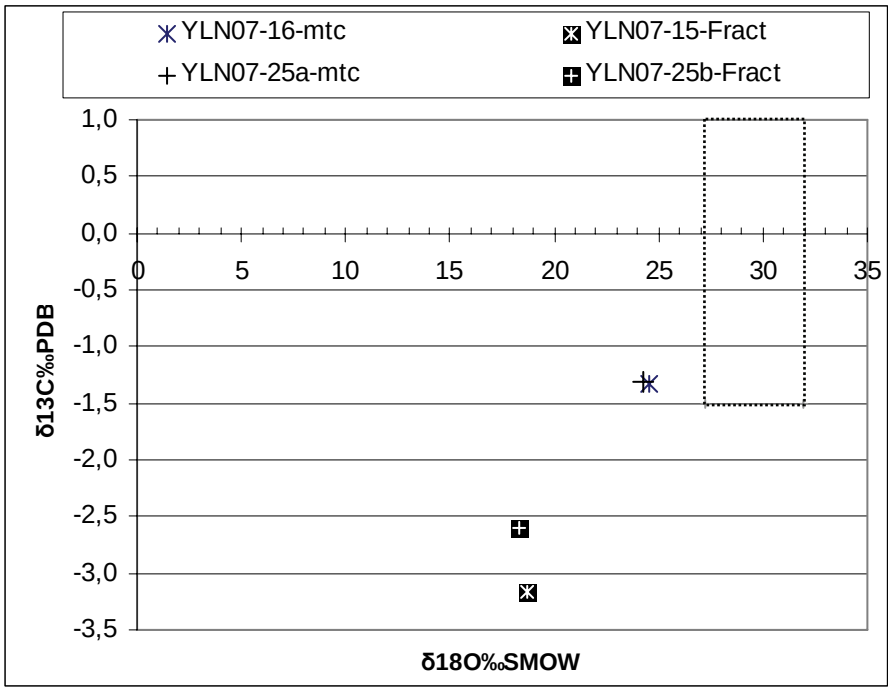


Figure 114 – Diagramme $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ des calcites matricielles et fissurales des affleurements en bordure du Bassin de Valence
YLN07-15 et 16, bordure ouest du Bassin de Valence, contexte pyrénéen. YLN07-25, bordure est du Bassin de Valence, contexte alpin. L'encadré en pointillés correspond aux carbonates marins du Barrémien-Urgonien (Veizer *et al.*, 1999).

VII.4.2. Interprétation

1) Encaissant

Les deux carbonates matriciels analysés sont d'âge Barrémien-Urgonien. Ils présentent des valeurs en carbone tombant dans la gamme des carbonates d'origine marine du Barrémien-Urgonien (Veizer *et al.*, 1999). Par contre les $\delta^{18}O$ sont plus légers (fig. 114) et pourrait marquer la circulation d'un fluide plus léger en ^{18}O.

2) Calcite fissurale

Pour les calcites fissurales, les $\delta^{13}C$ et des $\delta^{18}O$ sont plus légers par rapport aux matrices encaissantes et au réservoir de carbonate marin du Barrémien (Veizer *et al.*, 1999). Cette évolution et ces compositions sont similaires aux échantillons du Crétacé (VMO2-51 et VMO2-46) du forage, pour lesquels une origine météorique des fluides à été avancée, avec une mis en place lors de la surrection liée à l'orogène pyrénéen.

Pour l'échantillon YLN07-25 du terrain, des inclusions fluides primaires monophasées ont été observées dans la calcite remplissant une fente de tension, ce qui signifie une température de précipitation inférieure à 50 °C (Goldstein & Reynolds, 1994). Si l'on est réellement en présence d'un contexte phréatico-vadose les températures de précipitation peuvent être 20 °C, puisque nous sommes proches de la surface. Pour cette gamme de température (20-50°C) le fluide à l'équilibre avec cette calcite présenterait donc un $\delta^{18}O$ compris entre -11,1 et -5,3‰$_{SMOW}$ (O'Neil *et al.*, 1969). Cette valeur démontre que le fluide à l'équilibre avec la

calcite remplissant une fente de tension d'âge alpin, est clairement d'origine météorique (Sheppard, 1986, Craig, 1961).

Pour l'échantillon YLN07-15, aucune inclusion primaire ne permet d'avoir une idée de la température. Cependant dans l'hypothèse d'une mise en place en contexte de type vadose (non luminescence) à phréatique (luminescence orange) (Emery et Dickson, 1989) similaire à l'échantillon YLN07-25, les températures de cristallisation de cette calcite pourraient également être inférieures à 50°C. A cette température le fluide à l'équilibre avec la calcite fissurale de YLN07-15 présente un $\delta^{18}O$ de -5,0‰$_{SMOW}$, ce qui montrerait là aussi une origine clairement météorique du fluide (Sheppard, 1986, Craig, 1961).

Les analyses en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$ ont été réalisées sur deux échantillons de calcite fissurale, un côté Ouest du bassin en contexte tectonique pyrénéen et un deuxième, côté Est en contexte tectonique alpin. Ces deux échantillons présentent des valeurs isotopiques curieusement similaires malgrè leur contexte différent et la distance qui les sépare.

Le $\delta^{13}C$ et le $\delta^{18}O$ des carbonates encaissants tombent dans la gamme de valeurs des carbonates d'origine marine.

Pour la calcite fissurale en contexte alpin des inclusions primaires monophasées aqueuses ont permis de calculer un $\delta^{18}O$ pour le fluide à l'équilibre qui serait de type météorique.

Pour la calcite fissurale en contexte pyrénéen, si l'on pose l'hypothèse d'une précipitation en contexte de surface (phréatique ou vadose), préalablement émise à partir des observations macro et microscopiques, le $\delta^{18}O$ du fluide à l'équilibre présente également des valeurs dans la gamme des fluides météoriques.

VII.5. CONCLUSIONS DE L'ETUDE STRUCTURALE ET ANALYTIQUE SUR LES ECHANTILLONS DU TERRAIN

Les fractures interprétées sur le terrain comme étant liées aux orogenèses pyrénéenne et alpine, sont colmatées uniquement par de la calcite (coloration à l'alizarine). Les fluides associés à ces calcites fissurales sont uniquement aqueux (écrasements).

Dans la partie ouest du Bassin les fractures en contexte pyrénéen semblent montrer une mise en place en contexte oxydant de type météorique vadose à phréatique:

- la présence dans une fracture, d'une première phase de cristallisation de calcite concrétionnée dont l'habitus rappelle celui observé dans le travertin; cette calcite fissurale présente d'ailleurs une fluorescence dans la masse plus faible mais néanmoins similaire à celle observée dans le travertin ;
- la présence de calcite présentant non luminescente (Emery et Dickson, 1989, Richard et *al.*, 1999), cette non-luminescence étant d'ailleurs observée dans le travertin à Peyrus;
- la présence locale d'oxydes associés à la calcite non luminescente ;
- la présence de remplissage sédimentaire finement laminé et de couleur orange à lie de vin, couleur qui marque généralement un dépôt en environnement oxydant de type continental ;

Dans la partie Est du bassin au niveau de Barbières, la calcite colmatant les fentes de tensions associées à une fracturation de type alpin présente trois générations de calcite de luminescence différente, notamment une génération non luminescente. L'observation des inclusions fluides a permis de détecter dans la calcite non luminescente et dans la calcite tardive de luminescence orange, des inclusions primaires aqueuses monophasées. Ceci démontrent la précipitation de ces calcites syn-tectoniques à partir de fluides de faible température (<50°C).

L'isotopie de l'oxygène permet d'avancer l'hypothèse de fluides météoriques à l'origine de ces calcites fissurales. Ceci confirme le caractère phréatico-vadose de la mise en place de ces fractures, à la fois pyrénéenne et alpine, au moins pour les affleurements étudiés.

Dans ces fractures pyrénéennes observées sur le terrain, la calcite à remplissage géodique, avec un habitus en dent de chien, présentant une non luminescence, et associées à des fluides météoriques, a également été observée dans le Crétacé Inférieur du forage V.Mo.2 (cf. chapitre VI). Le Crétacé Inférieur du forage, avant la mise en place du fossé Oligocène, devait se situer à l'affleurement, dans un contexte similaire aux calcaires crétacés étudiés sur le terrain (cf. fig.15 dans Deville et Sassi, 2006). L'étude sur le forage et sur le terrain confirme donc une mise en place des fractures pyrénéennes dans un contexte de type phréatique à vadose déjà en place. Une conclusion identique avait était émise pour les carbonates fissuraux colmatant des fractures pyrénéennes recoupant les formations triasico-liasique, de la bordure cévennole (Sureau et Le Nindre, 1987).

Par rapport à la base du forage sous le seal marneux, il est également possible d'émettre une hypothèse sur l'analogie des calcites fissurales en dent de chien vues sur le terrain et dans les niveaux crétacés et celles affectant les calcaires rhéto-sinémuriens. En effet nous avons un habitus identique et un fluide similairement d'origine météorique. Cette hypothèse serait en accord avec les résultats de Pearce et. al (2003) qui replace cette génération de calcite pendant le Tertiaire. L'incertitude sur la mise en place de cette génération de calcite par l'étude microthermométrique des inclusions fluides pourrait dans ce cas être levée. En effet dans la partie VI, les inclusions fluides primaires de la calcite III en dent de chien fracturant le Sinémurien amenaient à interpréter la mise en place de la fracturation soit pendant le Malm, soit pendant l'Eocène. Dans l'hypothèse d'une analogie avec les calcites fissurales du terrain et selon l'hypothèse de Pearce et *al.* (2003), les inclusions fluides dans ces calcites III marqueraient une fracturation pendant la compression pyrénéenne éocène.

Il semblerait donc qu'à l'échelle de la Marge Cévenole jusqu'au Bassin de Valence, l'orogénèse pyrénéenne soit marquée par des circulations de fluides superficiels de types météoriques. Ces fluides météoriques se retrouvent à la fois dans les niveaux stratigraphiques de la base du bassin sous le seal marneux (Sureau et Le Nindre, 1987) et dans les niveaux plus superficiels au dessus du seal marneux (présente étude). Ce raisonnement contredit l'étude réalisée sur le paléomagnétisme des minéralisations « cévenoles » (à sulfures, sulfates…) (Rouvier *et al.*, 2001). En effet une étude paléomagnétique a été réalisée sur deux sites (Largentière et La Croix de Pallières) localisés sur la bordure Cévenole, dans des zones à la fois minéralisées et non minéralisées. Les résultats montreraient que ces minéralisations cévenoles se mettent en place lors des premiers stades de la compression pyrénéenne, pendant l'Eocène Inférieur à Moyen.

Des datations sont également disponibles et les résultats là-aussi se contredisent. Des datations K-Ar sur argiles au niveau de la faille d'Uzer dans le forage Balazuc ont permis de détecter deux périodes de fonctionnement de la faille : i) à 190 +/-20Ma ; ii) après l'enfouissement maximal qui se situe autour de 110Ma (Clauer et *al.* 1997). D'un autre côté des datations Sm-Nd, U-Pb et Th-Pb ont été effectuées sur la fluorite des minéralisations

dites cévenoles et les âges sont compris entre 80 et 25 Ma (Leach et *al.* 2001). Or comme nous venons de le voir, les fractures structuralement mises en place dans un contexte compressif pyrénéen, observées à la fois dans le Bassin de Valence (présente étude) et sur la bordure cévenole (Sureau et Le Nindre, 1987), sont uniquement colmatées par de la calcite ayant précipité à partir de fluides météoriques (~-5‰$_{SMOW}$) relativement froids. Les minéralisations dites cévenoles liées à l'extension téthysienne et au fonctionnement des failles, ont précipité à partir de fluides plus chauds de type eaux de formation ayant fortement interagit avec l'encaissant sédimentaire (0 à +8‰$_{SMOW}$) (Clauer *et al.*, 1997, Charef et Sheppard, 1988). Dans tous les cas, il semblerait qu'au niveau de la Marge Cévenole les épisodes de circulations de fluides soient complexes et soient liés à la fois au rifting téthysien et aux orogénèses pyrénéenne et alpine, et se mettent en place dans des formations variées. Il serait nécessaire d'effectuer des études supplémentaires afin de bien caractériser les épisodes de circulations de fluides à la fois «géographiquement» (paléogéographie, stratigraphie) et temporellement (datation).

Nous avons vu par contre en pétrographie, que les calcites IIIb en dent de chien à signature météorique à la base de V.Mo.2, étaient localement associées à de la dolomite intersticielle postérieure et de la barytine. La dolomite présente une signature isotopique identique à la calcite. Il peut paraître curieux d'avoir de la dolomite associée à cette calcite en dent de chien « météorique » à la base du forage, et de ne pas la retrouver au-dessus du seal marneux et sur le terrain. Ceci pourrait être dû dans le cas de la base du forage, à une précipitation de dolomite tardive à des températures de précipitation plus importantes que pour la calcite. En effet au-dessus d'une certaine température, un fluide peut devenir dolomitisant et entrainer une cristallisation préférentielle de dolomite, sans qu'il y ait obligatoirement changements dans la chimie du fluide (c. à d. Ca/Mg) (Hardie, 1987). Par contre la présence de barytine anhédrale reste problématique et le peu de données ne permet pas de conclure sur les modalités de sa précipitation.

VIII. Discussion générale

La présente étude a pour objectifs principaux d'établir les conditions de remplissage du CO_2 dans les niveaux réservoirs du Trias au Rhétien du forage V.Mo.2, situé dans le Bassin de Valence. Il s'agit aussi de détecter les possibles migrations du CO_2 à travers les séries sus-jacentes aux formations réservoir, et notamment de déterminer si l'écran marneux (Domérien-Oxfordien Moyen) est resté étanche au cours de l'histoire géologique. Le premier objectif a été abordé en étudiant le socle Paléozoïque en se basant sur l'origine profonde de ce CO_2 établie par des études antérieures (Blavoux et Dazy, 1990 ; Pauwels et *al.* non publié). Pour répondre au deuxième objectif, une étude a été réalisée à la fois sur les carottes des niveaux supérieurs du forage et sur plusieurs affleurements du Bassin de Valence. Les méthodes utilisées (pétrographie, analyses compositionnelles, inclusions fluides, et géochimie isotopique) dans le socle et la couverture sédimentaire de V.Mo.2 permettent d'apporter des informations sur les circulations du CO_2 à travers les différentes formations.

VIII.1. REMPLISSAGE DU RESERVOIR CARBONIQUE DE V.MO.2 ET PENETRATION DES FLUIDES MESOZOÏQUES DANS LE SOCLE

L'étude pétrographique du socle Paléozoïque a permis de mettre en évidence deux premiers stades de déformation liés à l'évolution hercynienne, suivi par un stade de fracturation et d'altération pervasive de la roche (à feldspath K-fluorapatite-muscovite puis illite-ankérite/sidérite-pyrite). Enfin la roche a subit une phase fracturation et de cristallisation d'ankérite d'anhydrite et de barytine. Les inclusions à CO_2-H_2O ont été piégées tout au long de la paragenèse minérale, dans des microcracks sub-verticaux recoupant l'exsudat de quartz dans l'échantillon VMO2-96, dans la fluorapatite associée au feldspath potassique et dans les veines tardives de barytine.

L'étude des inclusions fluides a permis de détecter le passage du CO_2 que nous supposons correspondre au CO_2 actuellement dans les réservoirs Triasico-Rhétiens (Shepherd, 2003). La mise en place du CO_2 dans les niveaux sédimentaires réservoirs semble s'être réalisée par remontée profonde d'un fluide initial à H_2O-CO_2 et démixtion de ce fluide avec séparation de la phase carbonique plus légère et migration ascendante du CO_2 dans les séries sédimentaires sus-jacentes. Pour confirmer/infirmer cette hypothèse il serait utile de faire des analyses des éléments en traces du CO_2 dans ces inclusions et les comparer au CO_2 du réservoir.

Les modalités de cette démixtion dans des conditions de forte pression (~550-600 bars), de type géostatique et entre 325°et 290°C sont clairement établies.

Les textures observées dans le socle (microcracks en mode I, puis fractures hybrides dilatantes-cisaillantes, mouvements cisaillants) démontrent un contrôle tectonique de leur mise en place, localement de type extensif. Ces textures montrent également une formation sous fortes pressions fluides. La formation de ces structures nécessite donc la présence de barrières imperméables aux circulations de fluides ascendantes et latérales. Les marnes du Domérien à l'Oxfordien atteignant une épaisseur de 575 m d'épaisseur peuvent jouer le rôle de barrière pour les fluides ascendants. Il est également possible que les minces niveaux évaporitiques du Trias aient pu jouer la rôle de barrière.

En ce qui concerne les barrières latérales, il est vraisemblable que les couloirs de failles limitant les différents blocs du substratum et les formations mésozoïques aient bloqué (momentanément) les circulations de fluides (Lienhardt et Pachoud, 1974 ; Le Nindre et *al.*, 2006). La remontée de CO_2 à travers le socle et dans les séries sédimentaires s'est donc réalisée dans un bloc isolé au moins de façon temporaire.

Les pressions déterminées par les inclusions carboniques (550-600 bar) et les micro-structures marquent de fortes pressions fluides et nécessitent une épaisse couverture pour atteindre ces deux conditions. Il semblerait donc que l'arrivée du fluide profond se soit effectuée pendant la fin du Crétacé Inférieur et/ou au Paléogène, périodes pendant lesquelles le substratum a été enfoui à des profondeurs de 2000 m, si l'on se réfère aux courbes de subsidences établies précédemment pour le forage V.Mo.2.

Une étude géochimique a été effectuée sur les différentes phases d'altération du socle paléozoïque, altération pervasive à ankérite/sidérite et pyrite et veines tardives à ankérite et barytine. Les résultats des compositions en $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ de ces diverses phases ainsi que le calcul des compositions en $\delta^{18}O$ des fluides montrent deux générations de circulations de fluides. L'altération à illite-ankérite/sidérite-pyrite se serait mise en place à partir de fluides de bassin ($-4,5 < \delta^{18}O_{fluide} < +2,5$), ce qui est en accord avec les salinités et Th déterminées par la microthermométrie (6 à 26% poids éq. NaCl ; Th~100-130°C). La barytine tardive présente des températures de piégeage élevées (T>220°C) et a précipité à partir d'un fluide dont la signature est profonde ($+7,5 < \delta^{18}O_{fluide} < +9,5$) et de salinité plus faible (~10% poids éq. NaCl). Ceci est en accord avec la présence d'inclusions fluide aquo-carboniques primaires.

Nous avons observé dans les lames minces du substratum de Saint-Lattier et de V.Mo.2, des veinules à ankérite, anhydrite et barytine. Cette paragenèse est similaire à la paragenèse fissurale observée dans la couverture Rhéto-Sinémurienne dont l'âge de mise en place a été déterminé comme anté-Callovien (cf. chapitre V). Or dans le Paléozoïque (chapitre IV), les veinules de barytine sont associées à l'évènement de démixtion du fluide à CO_2-H_2O, replacé pendant la période Crétacé Terminal-Paléogène. Ces phases minérales sont cependant ubiquistes dans les domaines sédimentaires et il est donc possible que ce ne soit pas les mêmes générations et que nous ayons eu deux évènements à carbonate-sulfates. Shepherd (2003) avait détecté à SL2 des inclusions secondaires à CO_2-H_2O dans de l'anhydrite placée précocement dans la séquence diagénétique, synchrone de l'extension téthysienne. Par contre, ce même auteur avait détecté des inclusions primaires à CO_2 dans la calcite en dent de chien et cette phase avait été replacée pendant le Tertiaire. Ceci conforte donc l'hypothèse de la postériorité de l'évènement à CO_2 par rapport aux fractures dites téthysiennes et la possibilité que les minéralisations du socle, soient diachrones par rapport à des paragenèses identiques observées dans la couverture.

En résumé, les analyses pétrographiques, microthermométriques et géochimiques du substratum du Bassin de Valence semblent démontrer un remplissage du réservoir de Montmiral par démixtion d'un fluide carbonique chaud et profond. Ces données confortent l'hypothèse d'une migration ascendante de la phase supercritique démixtée enrichie en CO_2. Les conditions barométriques induites de la microthermométrie replacent cet évènement pendant le Crétacé Inférieur-Paléocène.

VIII.2. DETECTION DES MIGRATIONS DE CO_2 DANS LES SERIES SEDIMENTAIRES

Des différences entre la base et le sommet du forage ont été révélées grâce aux différentes techniques utilisées. Elles concernent les niveaux du Rhétien au Sinémurien d'une part, et les niveaux de l'Oxfordien à l'Oligocène d'autre part. Ces deux unités sont séparées par les séries marneuses du Domérien à l'Oxfordien Moyen. Ces différences sont visibles au niveau des minéralisations fissurales, de la nature et de l'origine des fluides, et des conditions de circulations de ces fluides. Dans un premier temps, les différents arguments marquant cette déconnexion entre les deux unités sont exposés. Ensuite les circulations de fluides notamment carboniques à travers les formations sédimentaires au cours de l'évolution du Bassin de Valence seront abordées.

VIII.2.1. Déconnection des formations sédimentaires de part et d'autre du seal marneux

1) Arguments pétrographiques et chimiques

Les niveaux basals du Rhétien au Sinémurien, présentent des minéralisations fissurales variées en plus de la calcite, avec des carbonates (ankérite et dolomite), des sulfures (pyrite, sphalérite) et des sulfates (barytine). Pétrographiquement, les calcites sont généralement turbides par l'abondance d'inclusions présentes soit dans la totalité des cristaux soit dans le centre des cristaux. La cathodoluminescence ne montre aucune zonation particulière pour les générations les plus précoces. Des zonations sont visibles uniquement en bordure de cristal, pour les calcites les plus tardives. En fluorescence (irradiation en bleu), les calcites sont riches en inclusions fluides à hydrocarbures primaires ou secondaires, cette fluorescence étant généralement verte ou jaune. Les analyses à la microsonde électronique montrent des calcites riches en Fe et en Mn et dans une moindre mesure en Sr (fig.115, 116 et 118).

Les fractures des niveaux supérieurs du forage (Oxfordien Supérieur à l'Oligocène) sont minéralisées uniquement par de la calcite sauf dans le Tithonique inférieur où on trouve aussi de la dolomite fissurale. Microscopiquement, cette calcite est généralement limpide, bien que certains cristaux soient riches en inclusions. En cathodoluminescence, ces cristaux sont finement zonés, et certaines générations ou bandes de croissance sont complètement non luminescentes. Aucune inclusion fluide à hydrocarbures n'a été détectée par fluorescence. Par contre, certaines générations de cristaux de calcite présentent des zonations de fluorescence. En microsonde électronique, ces calcites fissurales sont dans l'ensemble plus pauvres en Fe et Mn que les calcites des niveaux de la base et, dans une moindre mesure, plus pauvres en Sr (fig.115, 116 et 118). La dolomite du Tithonique est également dépourvue de fer et de manganèse (fig. 117). Par leurs propriétés, y compris leurs $\delta^{18}O$ et leurs inclusions fluides, ces calcites sont reliées à une phase de diagénèse en domaine vadose ou phréatique pouvant expliquer ces faibles teneurs en Fe et Mn relativement aux niveaux de la base.

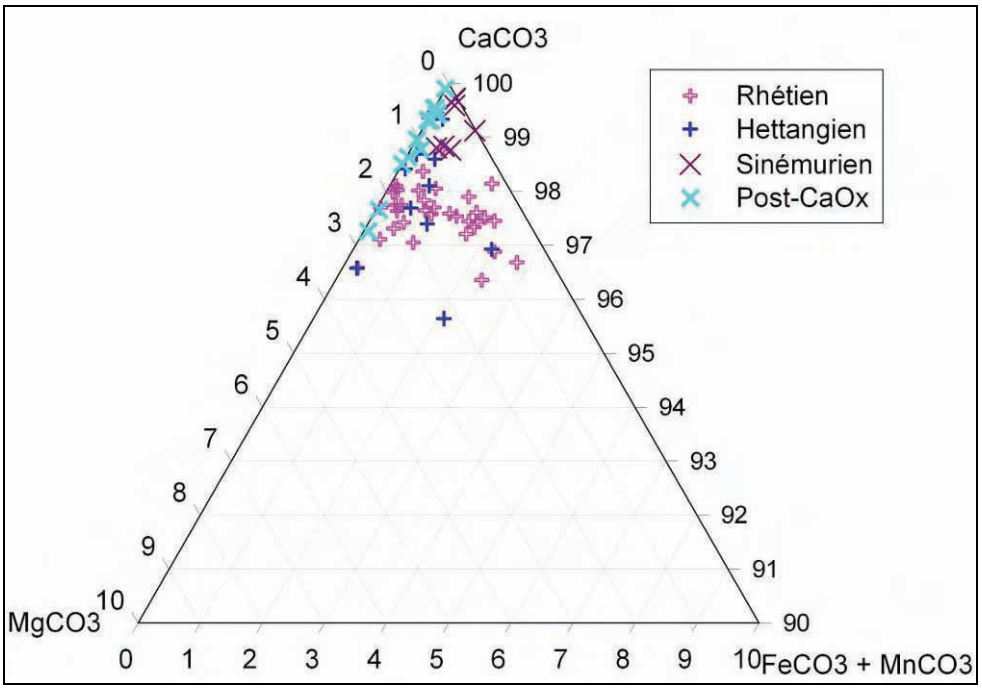


Figure 115 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) des analyses microsonde des matrices de tout le forage

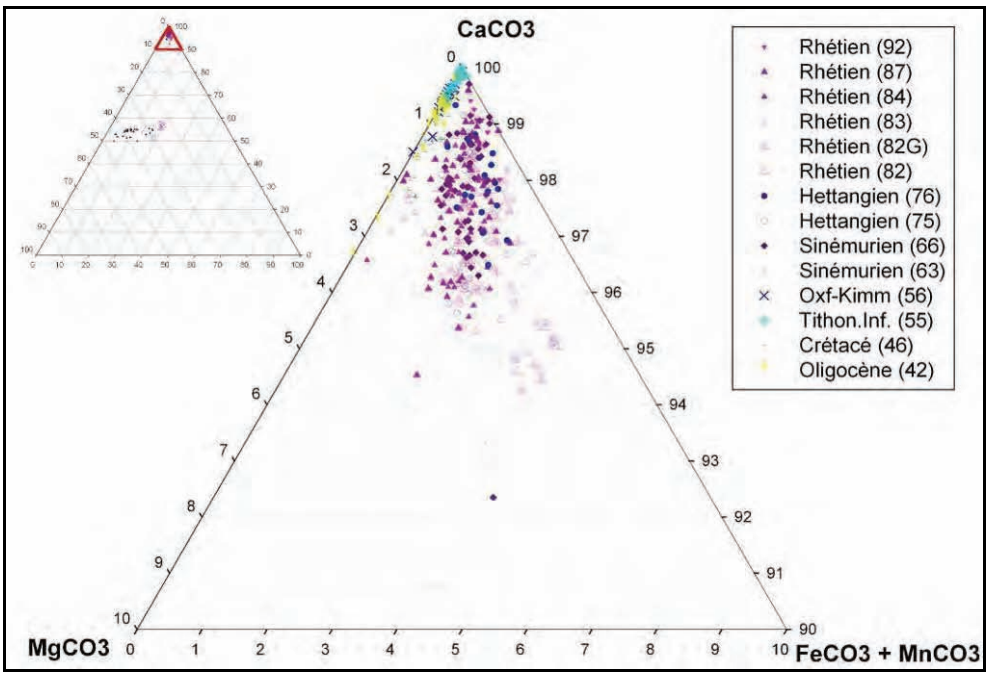


Figure 116 – Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) de toutes les calcites du forage, par âge et par lame mince

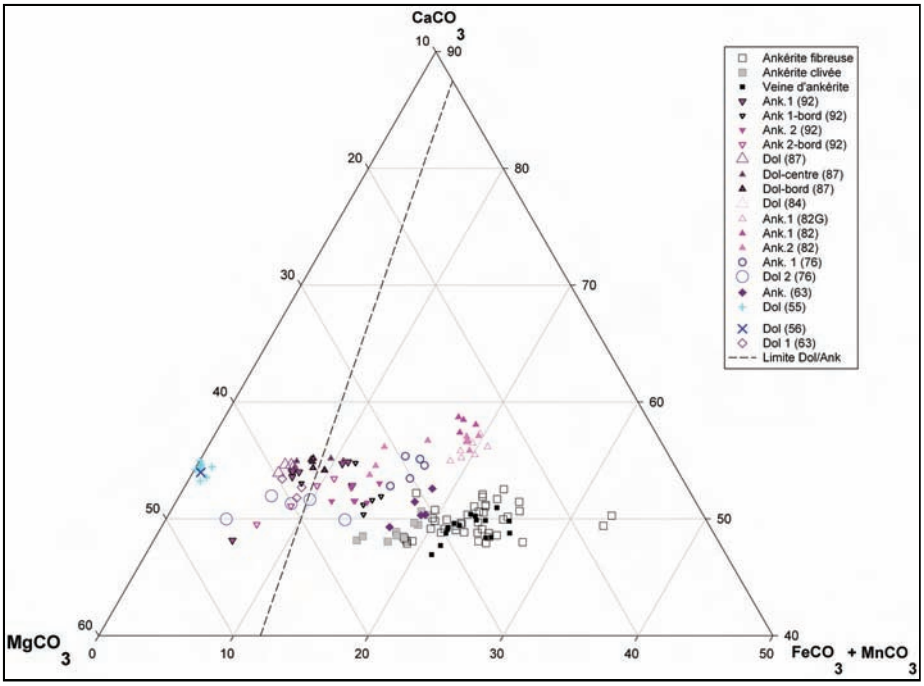


Figure 117 - Diagramme ternaire $CaCO_3$-$MgCO_3$-($FeCO_3$+$MnCO_3$) des dolomites/ankérites entre la base du forage et le sommet

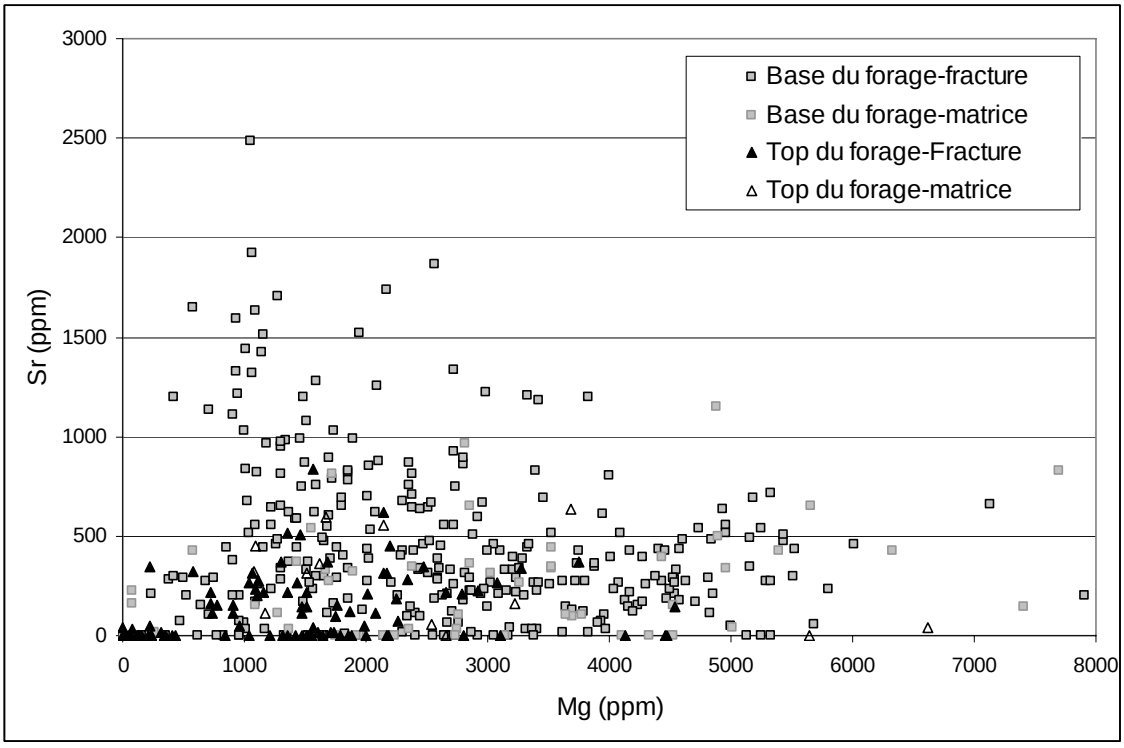


Figure 118 - Diagramme Sr-Mg (en ppm), des calcites matricielles et fissurales : comparaison entre la base et le top de V.Mo.2

2) Arguments par l'étude des inclusions fluides

Les écrasements de fragments de carbonates fissuraux dans la glycérine montrent clairement une différence dans les fluides piégés, primaires et secondaires, entre la base et le sommet du forage (fig. 119).

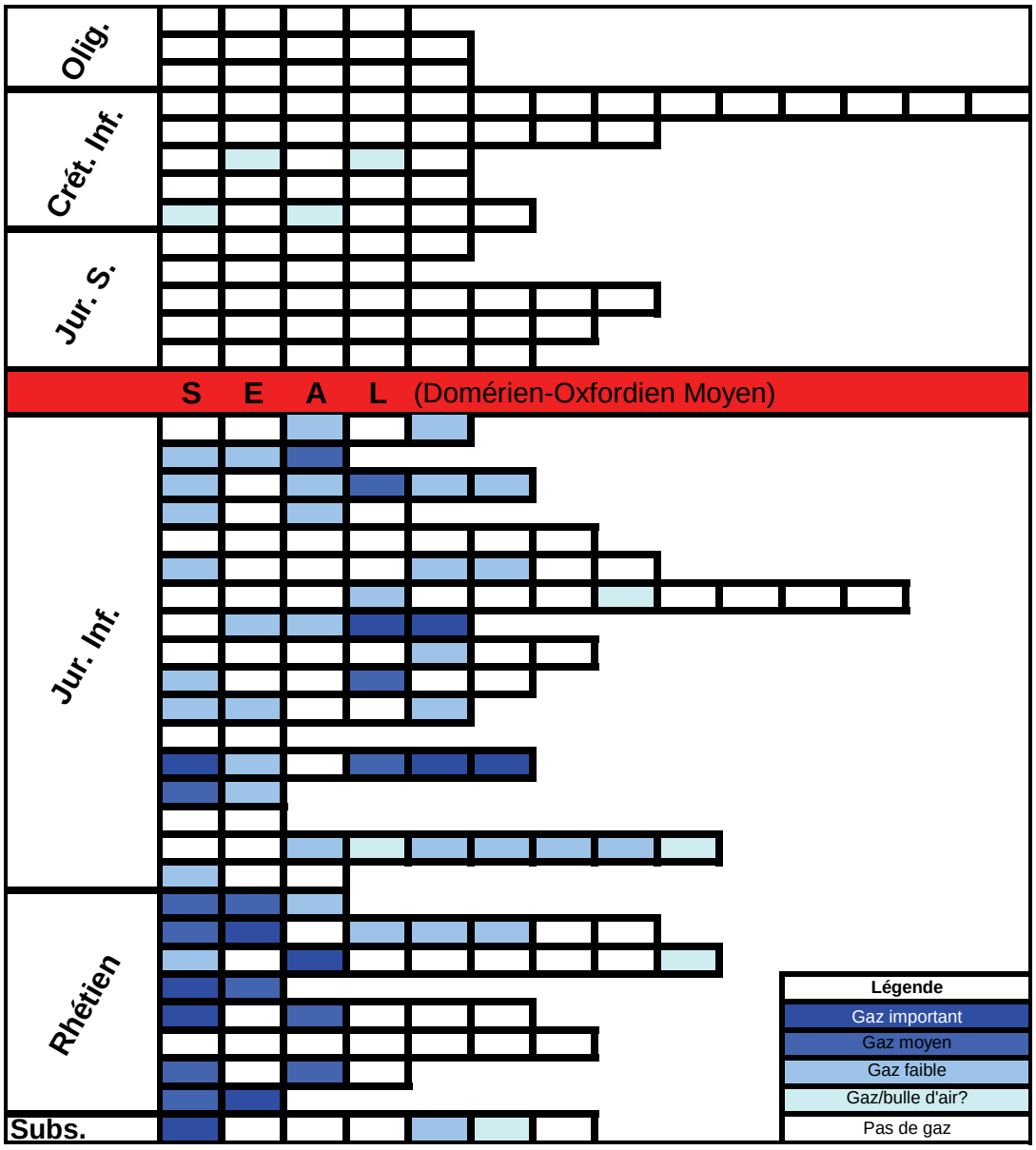


Figure 119 - Ecrasement des fragments de minéralisations fissurales: comparaison entre la base et le sommet du forage

Les observations et mesures ponctuelles des inclusions fluides confirment également la présence unique d'inclusions fluides aqueuses dans les niveaux supérieurs du forage ainsi que pour les calcites fissurales pyrénéennes et alpines du terrain. Par contre les niveaux du Rhétien au Sinémurien sont marqués par la circulation complexe de fluides à CO_2, à CH_4 et à hydrocarbures. Les mesures microthermométriques sur les carbonates fissuraux de part et d'autre de l'écran marneux montrent des circulations de fluides dont les températures sont plus importantes dans les unités inférieures.

3) Arguments géochimiques

L'isotopie de l'oxygène et du carbone sur les carbonates fissuraux du Rhétien au Sinémurien démontrent au moins deux circulations de fluides d'origine différente. Une première qui semble correspondre à des fluides de bassin ($\delta^{18}O_{fluide\ fluide}$ =+0,4‰$_{SMOW}$) dont le carbone a été rééquilibré avec les carbonates encaissants. La deuxième phase de circulation correspond à des fluides plus tardifs et d'origine météorique ($\delta^{18}O_{fluide}$=-7,0‰$_{SMOW}$) dont le carbone a été également rééquilibré avec les carbonates encaissants.

Pour les unités supérieures du forage, les analyses isotopiques démontrent la prépondérance d'une circulation de fluide d'origine météorique (-5,8<$\delta^{18}O_{fluide}$ ‰$_{SMOW}$< 0), non rééquilibrés avec les carbonates encaissants (-6<δ^{13}C‰$_{PDB}$< -2) entrainant des précipitations de carbonates et possiblement une altération en masse de la roche encaissante.

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des carbonates fissuraux présentent également des différences majeures de part et d'autre de l'écran marneux. Les carbonates des niveaux du Trias-Sinémurien fournissent des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0,709586 et 0.715367 marquant des fluides ayant réagit avec les minéraux encaissants riches en Rb et Sr. Les niveaux supérieurs présentent des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faibles (0,707420 à 0,709099) se rapprochant des valeurs des aquifères superficiels (0,708018-0,7100052) (Pauwels et *al.* non publié).

Que ce soit pour les isotopes stables ou les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$, les résultats de la base du forage montrent des fluides de bassin ou météoriques fortement rééquilibrés avec la roche, tandis les données sur les niveaux du sommet du forage montrent des fluides d'origine météorique présentant des interactions moins importantes (rapport eau/roche relativement plus élevé et/ou temps de percolation faible) avec l'encaissant et/ou pour le strontium, un fluide interagissant avec des carbonates moins riches en minéraux porteurs de Rb et de Sr.

4) Rôle du niveau marneux (Domérien-Oxfordien Moyen)

Les unités du Rhétien-Sinémurien et les niveaux de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène, apparaissent pétrographiquement et géochimiquement différents et sont séparés par les 575 m d'épaisseur de marnes du Domérien à l'Oxfordien. Ce niveau joue le rôle de barrière physique empêchant les fluides de traverser qu'ils soient ascendants ou descendants. Cette observation est également valable pour les circulations de CO_2 ascendantes.

VIII.2.2. Implications pour le CO_2

1) Possible paléo-fuite

Shepherd (2003) avait détecté des inclusions fluides carboniques dans la calcite fissurale en dent de chien recoupant l'Hettangien. Ces inclusions avaient été interprétées en partie comme la marque d'une paléo-fuite de CO_2 du réservoir dans les séries sus-jacentes. Cette fuite avait était replacée dans le contexte géologique, à la transition entre l'orogenèse pyrénéenne et l'extension oligocène.

2) Etanchéité du piège de Montmiral

Dans cette étude nous sommes partis de l'hypothèse que les migrations possibles de CO_2 se font à la faveur de fractures recoupant les différentes formations du bassin. Comme nous venons de le voir, les observations ponctuelles des inclusions fluides ou les écrasements montrent clairement l'absence de CO_2 dans les séries sus-jacentes aux unités marneuses d'âge Domérien à Oxfordien Moyen. L'étude des inclusions fluides carboniques dans le socle permet de situer le remplissage du réservoir pendant le Crétacé Terminal ou le Paléogène, avant le paroxysme de l'orogenèse pyrénéenne. Il semblerait donc que le piège de Montmiral n'ait pas subi de paléo-fuites à travers les unités marneuses (Domérien-Oxfordien Moyen) entre sa phase de remplissage et l'actuel. En revanche, la calcite en dent de chien associée à des inclusions à CO_2 primaires semble marquer une paléo-dysmigration pendant la phase pyrénenne à Oligocène mais celle-ci est restée confinée sous les marnes du Domérien-Oxfordien Moyen (Pearce et *al.*, 2003 ; Shepherd, 2003).

Les séries rhéto-sinémuriennes de la base du forage constituent donc un système fermé limité par des barrières imperméables. Les niveaux du Domérien à Oxfordien Moyen correspondent bien entendu à une barrière aux fluides ascendants et les barrières latérales peuvent correspondre aux failles compartimentant les dépôts mésozoïques (Compagnie Générale de Géophysique (C.G.G.), 1974 ; Le Nindre et *al.*, 2006). Le CO_2 de Montmiral est donc situé dans un piège stratigraphique et structural formé par le Môle de Montmiral, qui constitue un horst aligné globalement N-S. La présence de ces barrières semble encore jouer leur rôle puisqu'à l'actuel, la pression du réservoir à 2426 m de profondeur est suprahydrostatique (150 bar par km).

Dans le contexte du site de Montmiral, les facteurs qui auraient pu être défavorables à l'intégrité du piège et entrainer des fuites vers la surfaces sont multiples (Rochelle et *al.* 2004) :

- La mise en place de l'orogenèse alpine entrainant les circulations de fluides à travers les failles comme décrite dans le scénario proposé par Blavoux et Dazy (1990) pour expliquer la province carbo-gazeuse.
- La présence de failles : dans notre cas, ces failles semblent avoir joué au moins temporairement le rôle de barrière plutôt que de drain lors de la mise en place du réservoir.
- La fuite par diffusion ou gravité et migration de CO_2 dissous ou sous forme critique à travers la couverture. Pour une période aussi longue que ~110 Ma, il est possible d'envisager ce type de fuite par l'étude de différents scénarios mais le manque d'information sur la caractérisation précise de ces formations potentiellement traversées ne permettent pas de calculer de façon précise les modalités de ce type de migration (Kervévan, C. communication personnelle).
- Les remontées de CO_2 par des puits atteignant le réservoir. Dans le cas du site de Montmiral une campagne de mesure de gaz des sols a été entreprise dans le but d'observer des fuites de CO_2 en surface. Aucun flux anormal n'avait été observé au niveau du puits relativement aux zones plus éloignées (Gal, 2008).

Conclusions générales

Le stockage géologique du CO_2 industriel dans des pièges souterrains est un des enjeux scientifiques et technologiques de l'ère post-industrielle. Il permettrait de minimiser les rejets de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère et ainsi, de stabiliser le réchauffement climatique. Le stockage géologique en domaine sédiementaire, nécessite une bonne connaissance des facteurs entrainant la stabilité/instabilité d'un piège. Une des approches pour identifier ces facteurs est l'étude de réservoirs naturels analogues.

Le réservoir du site de Montmiral dans le Bassin de Valence (France), a été choisi comme analogue naturel au stockage souterrain (NASCENT project, 2005). Ce réservoir de CO_2 d'origine profonde, est situé à plus de 2400 mètres de profondeur et est actuellement exploité à des fins industrielles à partir du forage V.Mo.2. Des études antérieures réalisées sur ce site avaient permis d'estimer l'impact du CO_2 profond sur la roche réservoir et sur le cap-rock. L'étude des inclusions fluides avait permis de détecter une migration de CO_2 à une cinquantaine de mètres au-dessus du réservoir actuellement exploité. Cette migration avait été replacée par rapport à l'évolution du Bassin de Valence, pendant la phase extensive post-pyrénéenne (<33Ma) (Pearce et *al.* 2003 ; Shepherd, 2003).

Les objectifs principaux de ce travail étaient de détecter les possibles migrations de CO_2 dans les fractures recoupant les carottes du forage et de placer l'âge de remplissage du réservoir dans l'évolution du bassin. Les différentes méthodes utilisées dans cette étude et appliquées sur les carottes du forage V.Mo.2 et sur des échantillons de terrain (pétrographie, microsonde électronique, inclusions fluides, géochimie isotopique) ont permis d'apporter différents résultats.

L'étude des inclusions fluides carboniques du substratum Paléozoïque permet d'estimer un remplissage tardif dans l'évolution du Bassin de Valence, pendant le Crétacé-Paléogène. Le remplissage du réservoir de Montmiral semble s'être réalisé à partir de la migration sous contrainte tectonique d'un composant aquo-carbonique supercritique enrichi en CO_2 par démixtion et migration vers les séries sédimentaires sus-jacentes.

L'étude des unités sédimentaires du Rhétien au Sinémurien a permis de déterminer deux grands stades de circulation de fluides. Le premier se serait mis en place pendant la première phase de subsidence tectonique du bassin (anté-Callovien) et aurait entraîné la formation de fractures polyminérales à sulfures, carbonates, sulfates, accompagné d'une phase de maturation de la matière organique. Ces fluides seraient en déséquilibre thermique avec la roche encaissante et proviendraient de zones plus profondes du bassin. Le deuxième stade correspondrait à des circulations tardives météoriques ayant entrainé une paléo-fuite de CO_2 dans les niveaux proches du réservoir, au cours de l'orogenèse pyrénéenne (Pearce et *al.* 2003). Cet épisode de fracturation pourrait donc être relié aux fractures étudiées sur le terrain et d'âge pyrénéen mais ne contenant pas d'inclusions à CO_2.

L'étude des unités de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène montre l'absence de quantités significatives de gaz, notamment de CO_2, dans les fractures recoupant les carottes. Les fluides à l'origine des carbonates fissuraux signent un important épisode de circulation de fluides météoriques et interprétés comme témoignant d'un épisode de karstification ayant affecté les formations de l'Oxfordien Supérieur au Crétacé à la faveur de la tectonique compressive pyrénéenne, et synchrone de la surrection du bassin.

Les mesures structurales réalisées sur les affleurements autour du Bassin de Valence et les analyses isotopiques montrent que la fracturation, principalement liée à l'orogenèse

pyrénéenne et, dans une moindre mesure à l'orogenèse alpine, s'est mise en place dans un contexte météorique avec précipitation de calcite uniquement, semblable à ce qui a été observé au sommet du forage V.Mo.2. Cette étude structurale et géochimique remet en cause l'hypothèse émise par Rouvier et *al.* (2001) qui associent la mise en place des minéralisations complexes de la Marge Cévenole à l'orogenèse pyrénéenne. Dans le contexte actuel des études réalisées, il serait nécessaire d'en effectuer des nouvelles (stratigraphiques, datations, paléogéographiques) afin de lever les incertitudes sur les minéralisations dites cévenoles et de bien comprendre le système paléo-hydrogéologique de la région.

La comparaison des résultats entre les niveaux rhéto-sinémurien d'une part et les niveaux de l'Oxfordien Supérieur à l'Oligocène d'autre part, montre que les circulations de fluides affectant ces deux niveaux ne semblent pas s'être mélangées de part et d'autre des unités marneuses (Domérien-Oxfordien Moyen). Ces niveaux épais, atteignant une épaisseur de 575 mètres, ont constitué un écran de perméabilité efficace. Cette déconnexion physique des fluides est notamment valable pour les circulations de CO_2 malgré la détection d'une paléo-fuite Tertiaire qui semble être restée confinée dans les niveaux sous-jacents à l'écran marneux. Le réservoir de Montmiral semble donc étanche depuis son remplissage (c. à d. ~110 Ma). Les deux facteurs principaux à cette étanchéité sont l'écran marneux atteignant 575 m d'épaisseur et une compartimentalisation en blocs du substratum et des séries mésozoïques limités par des failles formant le Môle de Montmiral qui constitue un piège à la fois structural et stratigraphique.

La présente étude combinant les techniques pétrographique, chimique, microthermométrique, et géochimique montre la stabilité du réservoir sédimentaire de Montmiral grâce à la présence de barrières étanches telles que les marnes du Domérien-Oxfordien Moyen, qui ont permis la déconnexion des circulations de fluides de part et d'autre de cet écran de perméabilité. Ces niveaux réservoirs apparemment stables présentent pourtant des critères défavorables, tels que le contexte tectonique ou la présence de failles (Bachu, 2003). Il apparait donc nécessaire dans les bassins sédimentaires encore non explorés de procéder à des études combinées sur les carottes de forages disponibles, afin d'établir les circulations de fluides régionales (Gunter et *al.* 2004) et de déterminer les barrières potentiellement efficaces à la fois à l'actuel et dans l'ancien. En effet, la paléo-hydrogéologie d'un bassin influence l'évolution des propriétés réservoir des formations sédimentaires et comprendre l'ancien permet de déterminer l'intégrité de niveaux réservoirs à l'échelle des temps géologique, condition nécessaire au choix des futurs sites de stockage de CO_2 anthropique.

Références bibliographiques

Al-Aasm I. S., Taylor B. E., South B. (1990) - Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 80, p. 119-125.

Allard P., Dajlevic D., Delarue C. (1989) - Origin of carbon dioxide emanation from the 1979 Dieng eruption, Indonesia: implications for the origin of the 1986 Nyos catastrophe. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 39, p. 195-206.

Allen P.A. et Allen J.R. (2005) - Basin analysis: principles and applications. 2nd edition, Blackwell publishing, 549 p.

Arthaud F., Seguret M. (1981) - Les structures pyrénéennes du Languedoc et du Golfe du Lion (Sud de le France). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, p. 51-63.

Arthaud F., Dazy J. (1989) - Migration des saumures au front des chevauchements de l'arc alpin occidental. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, série II, p. 1425-1430.

Aubague M., Coumoul A., Lebas R. *et al.* (1988) - Gîtologie des minéralisations Fe-Zn-Pb de l'Hettangien du horst de Rochebelle-Fontanes (bordure cévenole, secteur Nord-Alès, Gard). *Chron. Rech. Min.*, 493, p. 5-32.

Bachu S. (2003) - Screening and ranking of sedimantary basins for sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44, p. 277-289.

Baker J. C., Bai G. P., Hamilton P. J. *et al.* (1995) - Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney Basin system, Eastern Australia. *Journal of Sedimentary Research*, A65, n°3, p. 522-530.

Bakker R. J. (2003) - Package *FLUIDS* 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194, p. 3-23.

Ballentine C. J., Schoell M., Coleman D. *et al.* (2001) - 300-Myr-old magmatic CO_2 in natural gas reservoirs of the west Texas Permian basin. *Nature (London)*, 409, p. 327-331.

Banner J. L. (1995) - Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, 42, p. 805-824.

Barbarand J., Lucazeau F., Pagel M. *et al.* (2001) - Burial and exhumation history of the south-eastern Massif Central (France) constrained by apatite fission-track thermochronology. *Tectonophysics*, 335, p. 275-290.

Barbarand J., Pagel M. (2001) - Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*, 86, p. 473-484.

Barbin V., Schvoerer M. (1997) - Cathodoluminescence et géosciences. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 325, p. 157-169.

Barféty J. C., Dasarathy N., Lepage A. *et al.* (1968) - Carte géologique de la France à 1/50 000, BRGM, Feuille de Charpey (819).

Barker C. E., Goldstein R. H. (1990) - Fluid inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology*, 18, p. 1003-1006.

Baudrimont A. F., Dubois P. (1977) - Un bassin mésogéen du domaine péri-alpin: le Sud-Est de le France. *Bull. Centres Rech. Explor. -Prod. Elf-Aquitaine*, 1, p. 261-308.

Benkö D., Gros J. J., Chenevoy M. *et al.* (1977) - Carte géologique de la France à 1/50 000, BRGM, feuille de Valence (818).

Bergerat F. (1987) - Stress fields in the European platform at the time of Africa-Eurasia collision. *Tectonics*, 6, p. 99-132.

Bergerat F. (1982) - Le couloir rhodanien au Paléogène: analyse de la fracturation et interprétation cinématique régionale. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, 23, fasc.5, p. 329-343.

Bergerat F., Martin P. (1993) - Mise en évidence d'une tectonique distensive synsédimentaire et caractérisation du champ de contraintes au Trias inférieur-moyen sur la bordure vivaro-cévenole du bassin du sud-est de la France; la région de Largentiere et le forage Balazuc-1 (programme Géologie Profonde de la France). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 316, p. 1279-1286.

Blavoux B., Dazy J. (1990) - Caractérisation d'une province à CO_2 dans le bassin du Sud-Est de la France. *Hydrogéologie*, 4, p. 241-252.

Blenkinsop T. (2000) - Deformation microstructures and mechanisms in minerals and rocks. Dordrecht, Netherland : Kluwer Academic Publishers. 150 p.

Blès J. L., Bonijoly C., Castaing C. *et al.* (1989) - Successive post-Variscan stress fields in the French Massif Central and its borders (Western European plate): comparison with geodynamic data. *Tectonophysics*, 169, p. 79-111.

Blès J. L., Gros Y. (1991) - Stress field changes in the Rhone Valley from the Miocene to the present. *Tectonophysics*, 194, p. 265-277.

Bodnar R. J. (2003) - Reequilibration of fluid inclusions. In : Fluid inclusions: analysis and interpretation. *Mineral. Assoc. Canada, Short Course* 32, p.213-231. Ed. by I. Samson, et al.

Bodnar R. J. (1994) - Synthetic fluid inclusions: XII. The system H_2O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a wt.% NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, p. 1053-1063.

Bodnar R. J. (1993) - Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p. 683-684.

Bodnar R. J.,Vityk M. O. (1994) - Interpretation of microthermometric data for H_2O-NaCl fluid inclusions. In : Fluid inclusions in minerals: Methods and Applications. *Short Course IMA*, p.117-130. Ed. by B. de Vivo, et al.

Boiron M.C., Cathelineau M., Banks D.A., Buschaert S., Fourcade S., Coulibaly Y., Michelot J.L., Boyce A. (2002) - Fluid transfers at a basement/cover interface. Part II Large-

scale introduction of chlorine into the basement by Mesozoic basinal brines. *Chem. Geol.,* vol. 192, p.121-140.

Boiron M. C., Cathelineau M., Banks D. A. *et al.* (2003) - Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 194, p. 119-141.

Boissier J., David L., Mongereau N. *et al.* (1986) - Carte géologique de la France à 1/50 00, BRGM, feuille de Bourgoin-Jaillieu (723).

Boles J. R., Franks S. G. (1979) - Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, n°1, p. 55-70.

Bonhomme M. G., Baubron J. -., Jebrack M. (1987) - Minéralogie, géochimie, Terres Rares et âges K-Ar des argiles associées aux minéralisations filoniennes. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 65, p. 321-339.

Bonijoly D., Perrin J., Roure F. *et al.* (1996) - The Ardèche palaeomargin of the South-East Basin of France: Mesozoic evolution of a part of the Tethyan continental margin (Géologie Profonde de la France programme). *Marine and Petroleum Geology*, 13, n°6, p. 607-623.

Bouchot V., Ledru P., Lerouge C. *et al.* (2005) - 5: Late Variscan mineralizing systems related to orogenic processes: The French Massif Central. *Ore Geology Reviews*, 27, p. 169-197.

BRGM (2003) - Carte géologique de la France au 1/1 000 000 (6ème édition révisée).

BRGM (1980) - Carte géologique de la France au 1/250000, feuille de Lyon (29).

BRGM (1978) - Carte des gîtes minéraux de la France au 1/500 000, feuille de Lyon.

Brousse R., Bellon H. (1983) - Reflexions chronologiques et petrologiques sur le volcanisme associe au developpement des rifts de France. *Bull. Centres Rech. Explor. - Prod. Elf-Aquitaine*, 7, p. 409-424.

Brunet M. F. (1989) – Méthode d'étude quantitative de la subsidence. In : Dynamique et méthodes d'étude des bassins sédimentaires, p.87-98. Ed. by B. H. Purser. Editions Technip

Burruss R. C. (1987) - Diagenetic palaeotemperatures from aqueous fluid inclusions: re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. *Mineralogical Magazine*, 51, p. 477-481.

Cathelineau M., Boiron M. C., Holliger P. *et al.* (1990) - Metallogenesis in the French part of the Variscan orogen. Part II: Time-space relationships between U, Au, and Sn-W ore deposition and geodynamic events, mineralogical and U-Pb data. In : Terranes in the Variscan Belt of Europe and Circum-Atlantic Paleozoic Orogens, p.59-79. Ed. by Matte, P. - Tectonophysics, 177, p. 59-79.

Chapoulie R., Cazenave S., Cerepi A. (2005) - Apport de la cathodoluminescence à haute résolution à l'étude de la diagenèse météorique dans les formations sédimentaires carbonatées. *C. R. Géosciences*, 337, p. 337-346.

Charef A., Sheppard S. M. F. (1988) - The Malines Cambrian carbonated-shale-hosted Pb-Zn deposit, France: thermometric and istotopic (H. O) evidence for pulsating hydrothermal mineralization. *Mineralium Deposita*, 23, p. 86-95.

Chauduri S. C., N. (1993) - Strontium isotopic compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: clues to the origin of the solutes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, p. 429-437.

Chiron J., Kerrien Y. (1979) - Colored geologic map of Lyon, 1:250 000.

Choukroune P., Le Pichon X., Seguret M. (1973) - Bay of Biscay and Pyrenees. *Earth and Planetary Science Letters*, 18, p. 109-118.

Ciesielski H., Steckerman T. (17) - Determination of exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie,* p. 1-7.

Clark I. D., Fritz P. (1997) - Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers. USA, 328 p.

Clauer N., Weber F., Gauthier-Lafaye F. *et al.* (1997) - Mineralogical, geochemical (REE), and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, $d^{18}O$) evolution of the clay minerals from faulted, carbonate-rich, passive paleomargin of Southeastern Massif Central, France. *Journal of Sedimentary Research*, 67,n °5, p. 923-934.

Claypool G. E., Holser W. T., Kaplan I. R. *et al.* (1980) - The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 2, p. 199-260.

Clayton C. J., Hay S. J., Baylis S. A. *et al.* (1997) - Alteration of natural gas during leakage from a North Sea salt diapir field. *Marine Geology*, 137, p. 69-80.

Clayton J. L., Spencer C. W., Koncz I. *et al.* (1990) - Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Bekes Basin, southeastern Hungary. *Organic Geochemistry*, 15, p. 233-247.

Cocherie A., Albarede F. (2001) - An improved U-Th-Pb age calculation for electron microprobe dating of monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, p. 4509-4522.

Colleau A., Lenôtre N. (1991) - A new digital method for analysis of neotectonics applied to the Bonnevaux-Chambaran area, France. *Tectonophysics*, 194, p. 295-305.

Combes P. J. (1990) - Typologie, cadre géodynamique et genèse des bauxites françaises. *Geodinamica Acta*, 4, p. 91-109.

Compagnie Générale de Géophysique (C.G.G.) (1974) - Gaz de France - Rapport d'interprétation, étude sismique "Montmiral". 11 p., 11 pl., 3 fig. p. (Mission C.G.G. 100.36.20, Rapport n° 3502).

Craig H. (1961) - Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, p. 1702-1703.

Cuney M., Friedrich M., Blumenfeld P. *et al.* (1990) - Metallogenesis in the French part of the Variscan orogen. Part I: U preconcentrations in pre-Variscan and Variscan formations, a

comparison with Sn, W and Au. In : Terranes in the Variscan Belt of Europe and Circum-Atlantic Paleozoic Orogens., p.39-57. Ed. by Matte, P. - Tectonophysics, 177, p. 39-57.

Darling W. G., Griesshaber E., Andrews J. N. *et al.* (1995) - The origin of hydrothermal and other gases in the Kenya Rift Valley. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, p. 2501-2512.

Debrand-Passard S., Courbouleix S., Lienhardt M. J. (1984) - Synthèse géologique du Sud-Est de la France - Mémoire du BRGM, n°125, 615 p.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1992) - An introduction to the rock-forming minerals - 2nd edition. Longman Scientific & Technical, New York, 696 p.

Deines P., Gold D. P. (1973) - The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, p. 1709-1733.

Della Ventura G., Mottana A., Parodi G. C., Raudsepp M., Bellatreccia F., Caprilli E., Rossi P., Fiori S. (1996) - Monazite-huttonite solid-solutions from the Vico Volcanic Complex, Latium, Italy. *Mineralogical Magazine,* 60, p. 751-758

Delhaye M., Cornu A., Baudin G. (1971) - Emplois des lasers en analyse chimique. Azoulay, Paris, 121 p.

Dercourt J., Ricou L. E., Vrielynck B. (1993) - Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps. Paris, Gauthier-Villars, 307, 14 maps, 1 pl.

Deville E., Chauvière A. (2000) - Thrust tectonics at the front of the western Alps: constraints provided by the processing of seismic reflection data along the Chambéry transect. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 331, p. 725-732.

Deville E., Mascle A., Lamiraux C. *et al.* (1994) - Tectonic styles, reevaluation of plays in southeastern France. *Oil & Gas Journal*, 92, n°44, p. 53-58.

Deville E., Sassi W. (2006) - Contrasting thermal evolution of thrust systems: an analytical and modelling approach in the front of the western Alps. *AAPG*, 90, n°6, p. 887-907.

Diamond L. W. (2001) - Review of the systematics of CO_2-H_2O fluid inclusions. *Lithos*, 55, p. 69-99.

Dickson J. A. D. (1965) - A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature*, n°4971, p. 587.

Dorange G., Marchand A., Le Guyader M. (1990) - Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de $CaHCO_3^+$ et $CaCO_3^0$ entre 5 et 75°C. *Revue des sciences de l'eau, vol. 3, p. 267-275.*

Downes H., Duthou J. L. (1988) - Isotopic and trace-element arguments for the lower-crustal origin of hercynian granitoïds and pre-hercynian orthogneisses, Mssif Central (France). *Chem. Geol.*, 68, p. 291-308.

Dromgoole E. L., Walter L. M. (1990) - Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chem. Geol.*, 81, p. 311-336.

Duan Z., Sun R. (2003) - An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.*, 193, p. 257-271.

Dumas D. (1986) - La sédimentation paléogène dans le fossé salifère de Valence: Géométrie des dépôts et aperçu des mécanismes sédimentaires. *Géologie de la France*, 4, p. 399-416.

Eberhart J. -. (1976) - Methodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin, Paris (France), 507 p.

Edon M., Ramboz C., Guilhaumou N. (1994) - Three-stage decompression-related halokinesis in the Subalpine Range (SE France): fluid-inclusion evidence in rock salt. *Eur. J. Mineral.*, 6, p. 855-871.

Ellis A.J., Golding R.M. (1963) – The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *American Journal of Science,* 261, p. 47-60.

Emery D., Dickson J. A. D. (1989) - A syndepositional meteoric phreatic lens in the Middle Jurassic Lincolnshire Limestone, England, U.K. *Sedimentary Geology*, 65, p. 273-284.

Faure M., Ballèvre M., Bouchot V. *et al.* (2008) - La Chaîne Varisque. *Géochronique*, 105, p. 37-43.

Faure M., Leloix C., Roig J. Y. (1997) - L'évolution polycyclique de la chaîne hercynienne. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 168, n°6, p. 695-705.

Faure M., Mézème E. B., Duguet M. *et al.* (2005) - Paleozoic tectonic evolution of media-europa from the example of the French Massif Central and massif armoricain. *Journal of the Virtual Explorer*, 19, paper 5, p. 22.

Faure M., Monié P., Pin C. *et al.* (2002) - Late Visean thermal event in the northern part of the French Massif Central: new $^{40}Ar/^{39}Ar$ and Rb-Sr isotopic constraints on the Hercynian syn-orogenic extension. *Int. J. Earth Sciences*, 91, p. 53-75.

Fein J.B., Walther J.V. (1987) - Calcite solubility in supercritical CO_2-H_2O fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, p. 1665-1673.

Fernandez A., Guillot S., Ménot R. P. *et al.* (2002) - Late Paleozoic polyphased tectonics in the SW Belledone massif (external crystalline massifs, French Alps). *Geodinamica Acta*, 15, p. 127-139.

Fourcade S., Michelot J.L., Buschaert S., Cathelineau M., Freiberger R., Coulibaly Y., Aranyossy J.F. (2002) - Fluid transfers at the basement/cover interface. Part I Subsurface recycling of trace carbonate from granitoid basement rocks (France). *Chem. Geol.*, vol. 192, p. 99-119.

Friès G., Parize O. (2003) - Anatomy of ancient passive margin slope systems: Aptian gravity-driven deposition on the Vocontian palaeomargin,western Alps, south-east France. *Sedimentology*, 50, p. 1231-1270.

Friedman I. and O'Neil J.R . (1977) - Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *In: Data of Geochemistry. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap., 440-KK, 6th ed.*

Gal F. (2008) - Monitoring géochimique d'analogues naturels : Montmiral/Sainte Marguerite. , Séminaire CO_2, BRGM.

Gama S. (2000) - Evénements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal: apport d'une analyse multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman) des minéraux et des fluides occlus à l'identification des sources de fluides hydrothermaux. Thèse, Université d'Orléans. 228 p.

Garibaldi C., Guillou-Frottier L., Lardeaux J.M., Lopez S., Bonté D., Lucazeau F., Bourgine B., Bouchot V., Genter A., Ledru P. (2008) – Potentiel géothermique du Bassin du Sud-Est, premières interprétations des données thermiques, structurales et pétrophysiques. *22ème Réunion des Sciences de la Terre, 21-24 avril, Nancy.*

Garibaldi C., Guillou-Frottier L., Lardeaux J.-M., Bonté D., Lopez S., Bourgine B., Bouchot V., (submitted March 2009) - Relationship between thermal anomalies, geological structures and fluid flow: new evidences in application to the Provence basin (south-east France), *Bulletin de la Société Géologique de France*.

Gaus I., Azaroual M., Czernichowski-Lauriol I. (2005) - Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.*, 217, p. 319-337.

Gaus I., Le Guern C., Pearce J. *et al.* (2004) - Comparison of long-term geochemical interactions at two natural CO_2-analogues: Montmiral (Southeast basin, France) and Messokampos (Florina basin, Greece) case studies. 5-9 sept. 2004, GHGT7 - Vancouver, Canada., 9 p.

Géologie de la France (2007) - Mechanics of Variscan Orogeny: a modern view on orogenic research. Special meeting of French and Czech Geological Societies, september 13-15, 2007, Orléans, France. *Géologie de la France*, 2,

Goldstein R. H. (2001) - Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 55, p. 159-193.

Goldstein R. H. (1986) - Reequilibration of fluid inclusions in low-temperature calcium-carbonate cement. *Geology*, 14, p. 792-795.

Goldstein R. H.,Reynolds T. J. (1994) - Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM short course,* 31, 199 p.

Gorzawski H., Fontboté L., Sureau J. F. *et al.* (1989) - Strontium isotope trends during diagenesis in ore-bearing carbonate basins. *Geologische Rundschau*, 78/1, p. 269-290.

Grgic D., Homand F. (2008) - Influence de la percolation de CO2 sur les comportements mécaniques et physique des roches reservoirs. *Réunion des Sciences de la Terre, 21-24 avril, Nancy.*

Guilhaumou N., Touray J. C., Perthuisot V. *et al.* (1996) - Palaeocirculation in the basin of southeastern France sub-alpine range: a synthesis from fluid inclusions studies. *Marine and Petroleum Geology*, 13, n°6, p. 695-706.

Gunter W. D., Bachu S., Benson S. (2004) - The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. In :

Geological Storage of Carbon Dioxide, p.129-145. Ed. by S. J. Baines, et al. Geological Society of London, Special Publications 233

Hagedoorn S. (2007) - Transportation of CO_2. In : *International interdisciplinary summer school 2007 on Carbon Capture and Storage* (IEA GHG R&D Programme and Forschungszentrum Jülich), 19th-25th august 2007, Kloster Seeon, Germany.

Hanor J. S. (2000) - Barite-celestine geochemistry and environments of formation. In : *Sulfate minerals - Crystallography, geochemistry and Environmental Significance.* Reviews in Mineralogy & Geochemistry - volume 40, p.608. Ed. by C. N. Alpers, et al. Mineralogical society of America & the Geochemical Society

Hao F., Li S., Gong Z. *et al.* (2000) - Thermal regime, interreservoir compositional heterogeneities, and reservoir-filling history of the Dongfang gas field, Yinggehai basin, South China Sea: evidence for episodic fluid injections in overpressured basins? *AAPG*, 84, n°5, p. 607-626.

Hardenbol J., Thierry J., Farley M. B. *et al.* (1998) - Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European basins. In : *Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of European basins*, p.3-13. Ed. by P. C. De Graciansky, et al. SEPM Spec. Publ. n° 60.

Hardie L. A. (1987) - Perspectives dolomitization: a critical view of some current views. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, n°1, p. 166-183.

Harrison W. J., Wendlandt R. F. (1995) - Geochemical interactions resulting from carbon dioxide disposal on the seaflor. *Applied Geochemistry*, 10, p. 461-475.

Haugan P. M., Drange H. (1992) - Sequestration of CO_2 in the deep ocean by shallow injection. *Nature*, 357, p. 318-320.

Herzberg G. (1945) - Molecular spectra and molecular structure - II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand reinhold Company Regional Offices. New York.

Hildebrand A., Schlömer S., Krooss B. M. *et al.* (2004) - Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: comparative study with N_2, CO_2, CH_4. *Geofluids*, 4, p. 61-80.

Hoefs J. (1980) - Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, 208 p.

Holland H.D., Malinin S.D. (1979) - The solubility and occurrence of non-ore minerals. In : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, p.461-508. Ed. by H. L. Barnes. John Wiley & Sons

Holloway S. (1996) - An overview of the Joule II project 'the underground disposal of carbon dioxide'. *Energy Convers. Management.*, 37, n° 6-8, p. 1149-1154.

Holloway S., van der Straaten R. (1995) - The Joule II project 'The underground disposal of carbon dioxide'. *Energy Convers. Management*, 36, p. 519-522.

Huang B., Xiao X., Zhu W. (2004) - Geochemistry, origin and accumulation of CO_2 in natural gases of the Yinggehai basin, offshore South Chine Sea. *AAPG*, 88, n°9, p. 1277-1293.

Hutcheon I. (1980) - Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern Bristish Columbia) and Mt Allan (southwestern Alberta). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, p. 1425-1435.

IPCC (2005) - IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage. Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.C.; Loos, M.; Meyer, L.A. (eds). 442 p.

IPCC (2001) - Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 881 p.

Irwin H., Curtis C., Coleman M. (1977) - Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, p. 209-213.

Irwin W. P., Barnes I., King C. Y. (1980) - Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes; Geochemical measurements pertinent to earthquake prediction. *Journal of Geophysical Research*, 85, p. 3115-3121.

Jenden P. D., Kaplan I. R. (1986) - Comparison of microbial gases from the Middle America Trench and Scripps Submarine Canyon: implications for the origin of natural gas. *Applied Geochemistry*, 1, p. 631-646.

Jouanne F., Genaudeau N., Ménard G. *et al.* (1998) - Estimating present-day displacement fields and tectonic deformation in active mountain belts: an example from the Chartreuse Massif and the southern Jura Mountains, western Alps. *Tectonophysics*, 296, p. 403-419.

Kaldi J. (2007) - Screening projects: criteria for site characterisation and storage capacity estimation. In : *International interdisciplinary summer school 2007 on Carbon Capture and Storage* (IEA GHG R&D Programme and Forschungszentrum Jülich), 19th-25th august 2007, Kloster Seeon, Germany.

Kharaka Y. K., Cole D. R., Hovorka S. D. *et al.* (2006) - Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO_2 injection: implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geol. Soc. of Am.*, 34, n°7, p. 577-580.

Knight C. L., Bodnar R. J. (1989) - Synthetic fluid inclusions: IX. Critical PVTX properties of NaCl-H_2O solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 3-8.

Koide H., Tazaki Y., Noguchi Y., Iijima M., Ito K., Shindo Y. (1993) – Underground storage of carbon dioxide in depleted natural gas reservoirs and in useless aquifers. *Engineering Geology,* 34, p. 175-179.

Kranz R. L. (1983) - Microcracks in rocks: a review. *Tectonophysics*, 100, p. 449-480.

Kusakabe M., Robinson B. W. (1977) - Oxygen and sulfur isotope equilibria in the $BaSO_4$ - HSO_4^- - H_2O system from 110 to 350°C and applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 1033-1040.

Lancelot J., Briqueu L., Respaut J. P. *et al.* (1995) - Géochimie isotopique des systèmes U-Pb/Pb-Pb et évolution polyphasée des gîtes d'uranium du Lodévois et du sud du Massif Central. *Chron. Rech. Min.*, 521, p. 3-18.

Latreille G. (1969) - La sédimentation détritique au Tertiaire dans le Bas-Dauphiné et les régions limitrophes. *Docum. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon*, 33, p. 254.

Le Nindre Y. M., Pauwels H., Rubert Y. *et al.* (2006) - CO_2 trapping at geological time scale: geohistory of a natural analogue for long term storage. In : *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8)*, 19-22 june, Trondheim, Norway.

Leach D. L., Premo W., Lewchuk M. T. *et al.* (2001) - Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cévennes region, Southern France, during Pyrénées orogeny. In : *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*, 26-29 august, Krakow (Poland). Ed. by A. et al Piestrzynski. , p.157-160.

Ledru P., Courrioux G., Dallain C. *et al.* (2001) - The Velay dome (French Massif Central): melt generation and granite emplacement during orogenic evolution. *Tectonophysics*, 342, p. 207-237.

Lemoine M., Arnaud-Vanneau A., Arnaud H. *et al.* (1986a) - Etapes et modalités de la subsidence d'une paléo-marge passive: les Alpes occidentales au Mésozoïque. *Soc. Nat. Elf Aquitaine (Production)* p. 143-149.

Lemoine M., Bas T., Arnaud-Vanneau A. *et al.* (1986b) - The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. *Marine and Petroleum Geology*, 3, n°3, p. 179-199.

Lenoir X., Dautria J. M., Briqueu L. *et al.* (2000) - Nouvelles donnees geochronologiques, geochimiques et isotopiques sur le volcanisme du Forez : relation avec l'evolution cenozoique du manteaudu Massif central. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 330, p. 201-207.

Léost I., Renac C., Ramboz C. *et al.* (1999) - Circulations hydrothermales diachrones et régimes de pression contrastés sur la marge ardéchoise de part et d'autre de la faille d'Uzer (forages de Balazuc et Morte Mérie). Mise en évidence par l'étude des inclusions fluides dans leur contexte pétrostructural. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 170, n°3, p. 379-390.

Lerouge C., Bouchot V., Guerrot C. (2000) - Fluids and the W (±As, Au) ore deposits of the Enguialès-Leucamp District, La Châtaigneraie, French Massif Central. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, p. 343-347.

Lescuyer J. L., Leistel J. M., Marcoux E. *et al.* (1998) - Late Devonian-Early Carboniferous peak sulphide mineralization in the Western Hercynides. *Mineralium Deposita*, 33, p. 208-220.

Lhégu J., Jébrack M., Touray J. C. *et al.* (1982) - Les filons de fluorine et de barytine du Massif Central français. *Bull. BRGM*, section II n°2, p. 165-177.

Lienhardt M. J., Pachoud A. (1974) - Synthèse géologique du Bassin de Valence (26) - Rapport BRGM. Lyon : Service géologique régional Jura-Alpes. 92 p. (74 SGN 397 JAL).

Ludwig K. R. (1999) - Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Spec. Pub. 1a.

Lüttge A., Metz P., Walther J. *et al.* (1996) - CO_2-H_2O fluid inclusions in forsterite: an experimental study. *Eur. J. Mineral.*, 8, p. 997-1014.

Machel H. G.,Burton E. A. (1991) - Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implications for studies of carbonate diagenesis. In : *Luminescence Microscopy and Spectroscopy. Qualitative and quantitative applications*. S.E.P.M. short course, vol. 25, p.37-57. Ed. by C. E. Baker, et al. Dallas, Texas

Machel H. G., Mason R. A., Mariano A. N. *et al.* (1991) - Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In : Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects, p.9-25. Ed. by C. E. Baker, et al. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists

Machel H. G., Krouse H. R., Sassen R. (1995) - Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10, p. 373-389.

Mac Crea J. M. (1950) - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18, p. 849-857.

Macquar J. C., Rouvier H., Thibieroz J. (1990) - Les minéralisations Zn, Pb, Fe, Ba, F péri-cévenoles: cadre structuro-sédimentaire et distribution spatio-temporelle. In : *Mobilité et concentration des métaux de base dans les couvertures sédiementaires: manifestations, mécanismes, prospection*, march 1988, Orléans. Ed. by H. Pélissonnier et al., Mémoire du BRGM, n°183, p.143-158.

Maisonneuve J., Risler J. J. (1979) - La ceinture péri-alpine "carbo-gazeuse" de l'Europe occidentale. *Bull. BRGM*, 2, sect.III, p. 109-120.

Malone M. J., Baker P. A. (1999) - Temperature dependence of the strontium distribution coefficient in calcite: an experimental study from 40° to 200°C and application to natural diagenetic calcites. *Journal of Sedimentary Research*, 69, p. 216-223.

Mao S., Duan Z. (2008) - The P,V,T,x properties of binary aqueous chloride solutions up to T=573 K and 100 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 40, p. 1046-1063.

Mariano A. N., Ring P. J. (1975) - Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, p. 649-660.

Markham A. E., Kobe K. A. (1941) - The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, p. 449-454.

Marshall D. J., with a chapter contributed by Mariano A.N. (1988) - Cathodoluminescence of geological materials. Unwin & Hyman ed. Boston : 146 p.

Maxwell J. A., Campbell J.L. Teesdale W. J. (1989) - The guelph PIXE software package. *Nucl. Instr. and Meth.*, B43, p. 218-230.

Ménard G., Molnar P. (1988) - Collapse of a Hercynian Tibetan plateau into a late Paleozoic European Basin and Range province. *Nature*, 334, p. 235-237.

Merle O., Michon L. (2001) - The formation of the West European rift: a new model as exemplified by the Massif Central area. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 172, p. 213-221.

Michard A. G., Jebrack M., Lhegu J. (1990) - Métallogénie et hydrothermalisme tardi-hercyniens pour les métaux autres que l'uranium. *Chron. Rech. Min.*, 499, p. 3-7.

Michon L., Merle O. (2001) - The evolution of the Massif Central rift: spatio-temporal distribution of the volcanism. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 172, n°2, p. 201-211.

Mitchell R. H., Xiong J., Mariano A. N. *et al.* (1997) - Rare-earth-element-activated cathodoluminescence in apatite. *Canadian Mineralogist*, 35, p. 979-998.

Montjuvent G., Arnaud H., Arnaud-Vanneau A. (1975) - Carte géologique de la France à 1/50 000, BRGM, feuille de Romans-sur-Isère, (795).

Moore J., Adams M., Allis R. *et al.* (2005) - Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO2 in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology*, 217, p. 365-385.

NASCENT project Final report (2005) - Natural analogues for the geological storage of CO_2. 92 p.

Oberhänsli H., Allen P. A. (1987) - Stable isotopic signatures of tertiarylake carbonates, eastern Ebro Basin, Spain. *Palaeogeogr. , Palaeoclimatol. , Palaeoecol.*, 60, p. 59-75.

Ohmoto H. (1986) - Stable isotope geochemistry of ore deposits - Reviews in Mineralogy volume 16. In : *Stable isotopes in high temperature geological processes*, p.491-559. Ed. by J. W. Valley, et al. Chelsea, Michigan : Mineralogical Society of America

Ohmoto H. (1972) - Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67, n° 5, p. 551-578.

Ohmoto H.,Rye R. O. (1979) - Isotopes of sulfur and carbon. In : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, p.509-567. Ed. by H. L. Barnes. John Wiley & Sons.

O'Neil J. R., Clayton R. N., Mayeda T. K. (1969) - Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Geophysical Research*, 51, p. 5547-5558.

Osborne M. J., Swarbrick R. E. (1996) - Mechanisms for generating overpressure in sedimentary basins: a reevaluation. *AAPG*, 81, n°6, p. 1023-1041.

Pagel M., Barbin V., Blanc P. *et al.* (2000) - Cathodoluminescence in Geosciences. Springer Verlag. 514 p.

Pagel M., Braun J. J., Disnar J. R. *et al.* (1997) - Thermal history constraints from studies of organic matter, clay minerals, fluid inclusions, and apatite fission tracks at the ardeche paleo-margin (BA1 drill hole, GPF Program), France. *Journal of Sedimentary Research*, 67, p. 235-245.

Palandri J. L., Kharaka Y. K. (2005) - Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO_2 sequestration: iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chem. Geol.*, 217, p. 351-364.

Paquette J., Reeder R. J. (1990) - New type of compositional zoning in calcite: insights into crystal-growth mechanisms. *Geol.*, 18, p. 1244-1247.

Parris W.T. (1998) - Fault-fluid compositions from fluid-inclusion observations and solubilities of fracture-sealing minerals. *Tectonophysics*, vol. 290, p. 1-26.

Pauwels H., Gaus I., Le Nindre Y. M. *et al.* (2007) - Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO_2 storage site (Montmiral, France): Lessons for CO_2-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied Geochemistry*, 22, p. 2817-2833.

Pauwels H., Le Nindre Y. M., Petelet-Giraud E. *et al.* (non publié) - NASCENT Project, WorkPackage 2, The Montmiral site and carbo-gaseous province of France.

Pearce J., Shepherd T. J., Girard J. P. *et al.* (2003a) - CO_2-pore water-rock interactions from natural CO_2 gas pools - A case history from the Southeast Basin of France. *In : AAPG Conference, 11th-14th may, Salt Lake City, Utah, USA.*

Pearce J. M., Shepherd T. J., Kemp S. J. *et al.* (2003b) - A petrographic, fluid inclusion and mineralogical study of Jurassic limestones and Triassic sandstones from the Montmiral area of the Southeast Basin of France, *British Geological Survey External Report*, n°CR/03/144, 76 p.

Philippe Y., Deville E., Mascle A. (1998) - Thin-skinned inversion tectonics at oblique basin margins: example of the western Vercors and Chartreuse Subalpine massifs (Se France). *In : Cenozoic Foreland Basins of Western Europe,* p.239-262. Ed. by A. Mascle, et al. Geological Society Special Publications.

Pin C., Bassin C. (1992) - Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Analytica Chimica Acta*, 269, n°2, p. 249-255.

Pironon J., Pagel M., Lévêque M. H. *et al.* (1995) - Organic inclusions in salt. Part I: solid and liquid organic matter, carbon dioxide and nitrogen species in fluid inclusions from the Bresse Basin (France). *Organic Geochemistry*, 23, n° 5, p. 391-402.

Pironon J., Sterpenich J., Géhin A., Perfetti E., Sausse J., Hubert G., Grgic D. (2007) - Réactivité d'un calcaire oolithique en présence de CO_2 aqueux et supercritique avec et sans gradient thermique. *Séminaire captage et stockage du CO_2, 12-13 décembre, Pau.*

Placzek G. (1934) - Rayleigh-Streuung und Raman effekt. In : *Handbuch der Radiologie*, v.6, pt. 2, p.205-374. Ed. by E. Marx.

Polliand M., Moritz R. (1999) - Basement-hosted quartz-barite sulfide veins in the French Alps: a record of Alpine tectonic fluid expulsion in the external crystalline massifs - Structural, fluid inclusion, and isotope (S and Sr) evidences. *Economic Geology*, 94, p. 37-56.

Pommier A., Cocherie A., Legendre O. (2002) - EPMA dating user's manual: age calculation from electron probe microanalyser measurements of U-Th-Pb. BRGM Documents, 9 p.

Pouchou J. L., Pichoir F. (1984) - Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayon X: Partie 1. Applications à l'analyse d'échantillons homogènes. *Recherche Aerospatiale*, 3, p. 167-192.

Prezbindowski D. R., Larese R. E. (1987) - Experimental stretching of fluid inclusions in calcite - Implications for diagenetic studies. *Geology*, 15, p. 333-336.

Ramboz C., Charef A. (1988) - Temperature, pressure, burial history and paleohydrology of the Les Malines Pb-Zn deposit: reconstruction from aqueous inclusions in barite. *Economic Geology*, 83, p. 784-800.

Ramboz C., Pichavant M., Weisbrod A. (1982) - Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. *Chem. Geol.*, 37, p. 29-48.

Ramboz C., Schnapper D., Dubessy J. (1985) - The P-V-T-X-f_{O2} evolution of H_2O-CO_2-CH_4-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, p. 205-219.

Razin P., Bonijoly D., Le Strat P. *et al.* (1996) - Stratigraphic record of the strcutural evolution of the western extensional margin of the Subalpine Basin during the Triassic and Jurassic, Ardèche, France. *Marine and Petroleum Geology*, 13, n°6, p. 625-652.

Richard J., Barbin V., Ramseyer K. *et al.* (1999) - Les ciments syntectoniques: des enregistrements complexes de la diagenèse liée aux déformations tectoniques cassantes. Exemple des ciments des craies hydrofracturées de l'Est du bassin de Paris. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 170, n°5, p. 719-731.

Riemer P. (1996) - Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO_2 capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme. *Energy Convers. Mgmt.*, 37, n° 6-8, p. 665-670.

Riemer P. W. F., Ormerod W. G. (1995) - International perspectives and the results of carbon dioxyde capture disposal and utilisation studies. *Energy Convers. Mgmt.*, 36, p. 813-818.

Robert P. (1985) - Histoire géothermique et diagenèse organique. *Bulletin des Centre de Recherche exploration-production, Elf-Aquitaine*, Mémoire n°8, Pau, 345 p.

Rochelle C., Czernichowski-Lauriol I., Milodowski A. E. (2004) - The impact of chemical reactions on CO_2 storage in geological formations : a brief review. In : *Geological Storage of Carbon Dioxide,* p.87-106. Ed. by S. J. Baines, et al. Geological Society of London, Special Publications 233

Rocher M., Cushing M., Lemeille F. *et al.* (2004) - L'Île Crémieu (Jura, France), un plateau calcaire épargné par la tectonique? *C. R. Géosciences*, 336, p. 1209-1218.

Roedder E. (1984) - Fluid inclusions. Mineralogical Society of America - Reviews in Mineralogy vol. 12. Ribbe, P.H. 646 p.

Roedder E. (1970) - Application of an improved crushing microscope stage to studies of the gases in fluid inclusions. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 50, p. 41-58.

Roeder P. R., MacArthur D., Ma X. P. *et al.* (1987) - Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72, p. 801-811.

Rollinson H. (1994) - Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical. 352 p.

Rosenbaum J.,Sheppard S. M. F. (1986) - An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 1147-1150.

Roure F., Brun J. P., Colleta B. *et al.* (1992) - Geometry and kinematics of extensionnal structures in the Alpine Foreland Basin of southeastern France. *Journal of Structural Geology*, 14, n°5, p. 503-519.

Roure F., Brun J. P., Colleta B. *et al.* (1994) - Multiphase extensional structures, fault reactivation, and petroleum plays in the alpine foreland basin of Southeastern France. *AAPG, Special Publication*, 4, p. 245-268.

Rouvier H., Henry B., Macquar J. C. *et al.* (2001) - Réaimentation régionale éocène, migration de fluides et minéralisations sur la bordure cévenole (France). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 172, n°4, p. 503-516.

S.N.P.A. - Pochitaloff A. (1962) - Rapport de fin de sondage de Montmiral 2 - V.MO.2. (F.S.N. n° 472).

S.P.V. (Soc. Pétroles de Valence) - Sourisse, G. (1962) - Direction Exploration et Production, Centre de recherche - Pau. Note R/ACS/IN n°4.313., p. 10 p.

S.P.V. (Soc.Pétroles de Valence) (1957a) - Rapport de fin de sondage - Montmiral n°1 (Mo.1).

S.P.V. (Soc.Pétroles de Valence) (1957b) - Rapport de fin de sondage, Saint Lattier n°1 (SL.1).

Santrock J., Studley S.A., Hayes J. M. (1985) - Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide. *Analytical Chemistry*, 57, p. 1444-1448.

Schoell M. (1980) - The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, p. 649-661.

Segnit E.R., Holland H.D., Biscardi C.J. (1962) – The solubility of calcite in aqueous solutions – I The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO_2 pressures up to 60 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 26, p. 1301-1331.

Shepherd T. J. (2003) - Fluid inclusion investigation of a natural CO_2 gas reservoir, Montmiral, France, with reference to sites in Greece and Germany. *British Geological Survey External Report, n°* CR/03/144, 46 p.

Sheppard S. M. F. (1986) - Characterization and isotopic variations in natural waters. In : *Stable isotopes in hight temperature geological processes.* Reviews in mineralogy, volume 16, p.165-183. Ed. by J. W. Valley, et al. Mineralogical Society of America

Sibson R. H. (1990) - Rupture nucleation on unfavorably oriented faults. *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 80, n°6, p. 1580-1604.

Suess E., Whiticar M. J. (1989) - Methane-derived CO_2 in pore fluids expelled from the Oregon subduction zone. *Palaeogeogr. , Palaeoclimatol. , Palaeoecol.*, 71, p. 119-136.

Sureau J. F., Le Nindre Y. M. (1987) - Indicateur pétrographiques et géochimiques pour l'exploration de gîtes cachés en environnement sédimentaire - application à la bordure sous-cévenole (France) - Rapport Final, BRGM Orléans n°87 DAM 012 DEX.

Sureau J. F., Steinberg M. (1992) - Forages scientifiques de l'Ardèche: le forage de Balazuc I - synthèse des travaux à la fin 1992. Phase II - Les propositions de forage. Editions du BRGM, Document du BRGM n°218, 112 p.

Suzuki K., Adachi M. (1991) - Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochemical Journal*, 25, p. 357-376.

Tapponnier P. (1977) - Evolution tectonique du système alpin en Méditerranée: poinçonnement et écrasement rigide-plastique. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, série 7, tome XIX, fasc. 3, p. 437-460.

Thiéry R., van den Kerkhof A. M., Dubessy J. (1994) - vX properties of CH_4-CO_2 and CO_2-N_2 fluid inclusions: modelling for T<31 °C and P<400 bars. *Eur. J. Mineral.*, 6, p. 753-771.

Vandenbroucke M., Bordenave M. L., Durand B. (1993) - Transformation of organic matter with increasing burial of sediments and the formation of petroleum in source rocks. In : *Applied petroleum geochemistry*, p.101-121. Ed. by M. L. Bordenave. Technip.

Veizer J., Ala D., Azmy K. *et al.* (1999) - $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.*, 161, p. 59-88.

Vityk M. O., Bodnar R. J., Schmid C. S. (1994) - Fluid inclusions as tectonothermobarometers: relation between pressure-temperature history and reequilibration morphology during crustal thickening. *Geology*, 22, p. 731-734.

Watson M. N., Boreham C. J., Tingate P. R. (2004) - Carbon dioxide and carbonate cements in the Otway basin: implications for geological storage of carbon dioxide. *APPEA journal,* p. 703-720.

Werre R. W. J., Bodnar R. J., Bethke P. M. *et al.* (1979) - A novel gas-flow fluid inclusion heating/freezing stage. San Diego, California, Geol. Soc. Am. Abstr. Prog., 11, p.539.

Wilkinson J. J. (2001) - Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55, p. 229-272.

Wycherley H., Fleet A., Shaw H. (1999) - Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology*, 16, p. 489-494.

Yongchang X., Ping S., Mingliang S. *et al.* (1991) - Non-hydrocarbon and noble gas geochemistry. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 5, p. 327-332.

Zheng Y. F. (1999) - Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33, p. 109-126.

Zheng L., Wang S., Liao Y. *et al.* (2001) - CO_2 gas pools in Jiyang sag, China. *Applied Geochemistry*, 16, p. 1033-1039.

Ziegler P. A. (1992) - European Cenozoic rift system. *Tectonophysics*, 208, p. 91-111.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE ISTO

THÈSE présentée par :

Yolaine RUBERT

soutenue le : **27 mars 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Géologie et géochimie sédimentaire

Contribution à la connaissance des migrations de CO_2 naturel dans le Bassin du S-E de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO_2 dans les réservoirs sédimentaires

Annexes

Annexe 1 Logs lithostratigraphiques des forages du Bassin de Valence 1

Annexe 2 Localisation des forages et légende des logs 27

Annexe 3 Données utilisées dans Aquasub (Le Nindre Y.M., 1998) 31

Annexe 4 Fiches de diagenèse des lames minces 33

Annexe 5 Analyses à la microsonde électronique (micas) 137

Annexe 6 Analyses à la microsonde électronique (carbonates) 141

Annexe 7 Analyses à la microsonde électronique (sulfures) 159

Annexe 8 Analyses à la microsonde électronique (sulfates) 161

Annexe 9 Mesures microthermométriques (socle) 165

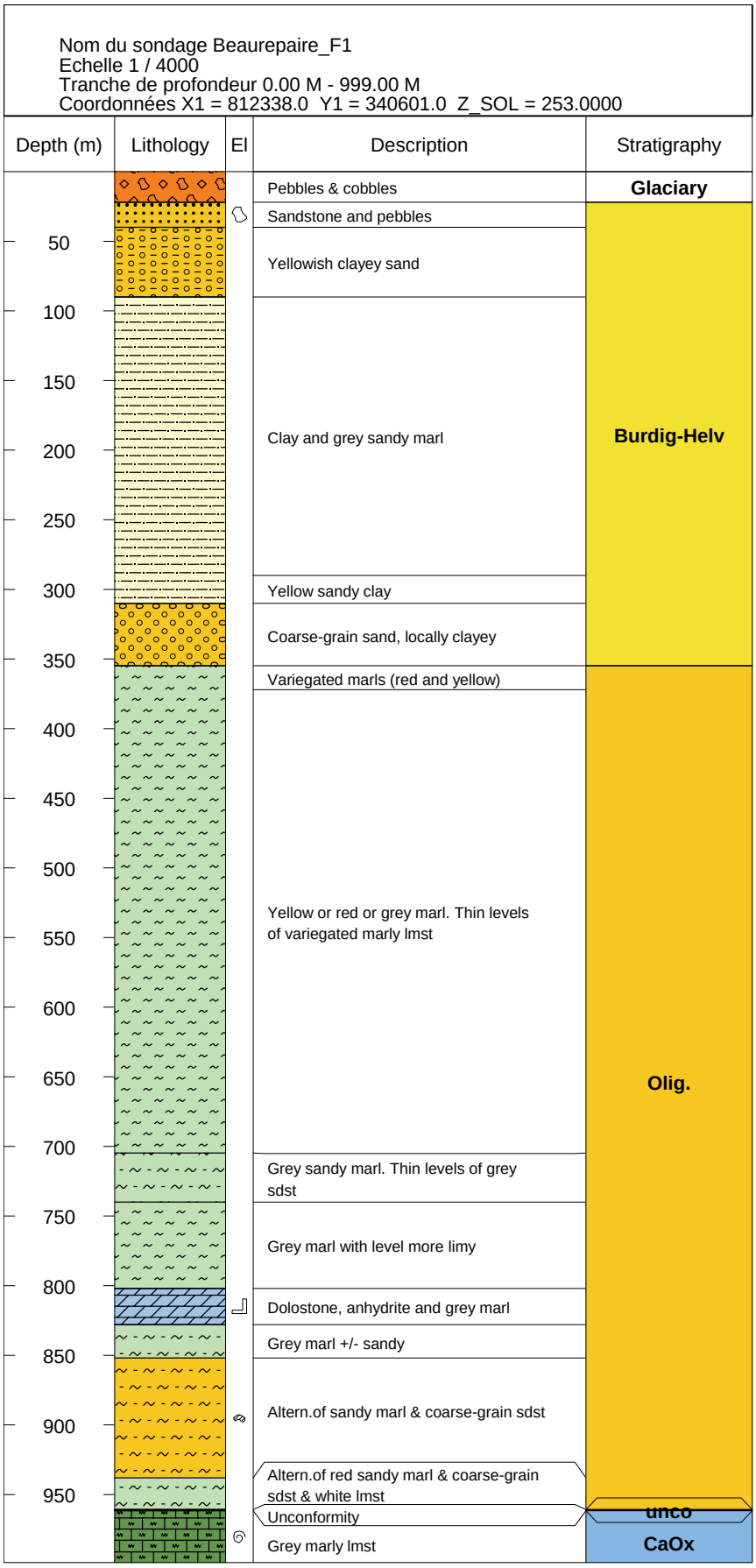
Annexe 10 Mesures microthermométriques (bassin) 173

Annexe 11 Mesures structurales et échantillonage lors de la mission de terrain 181

Annexe 1

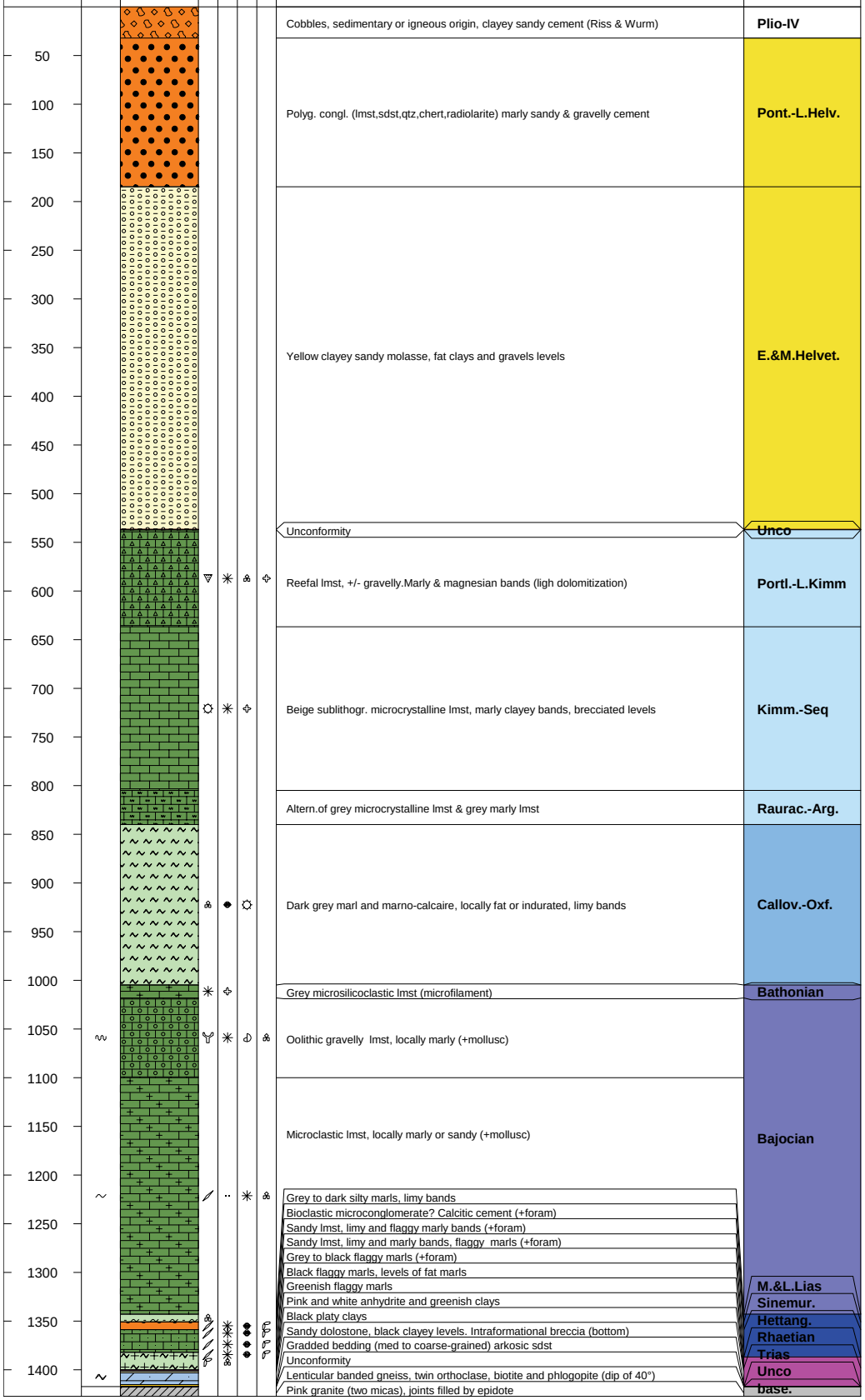
Logs lithostratigraphiques des forages du Bassin de Valence

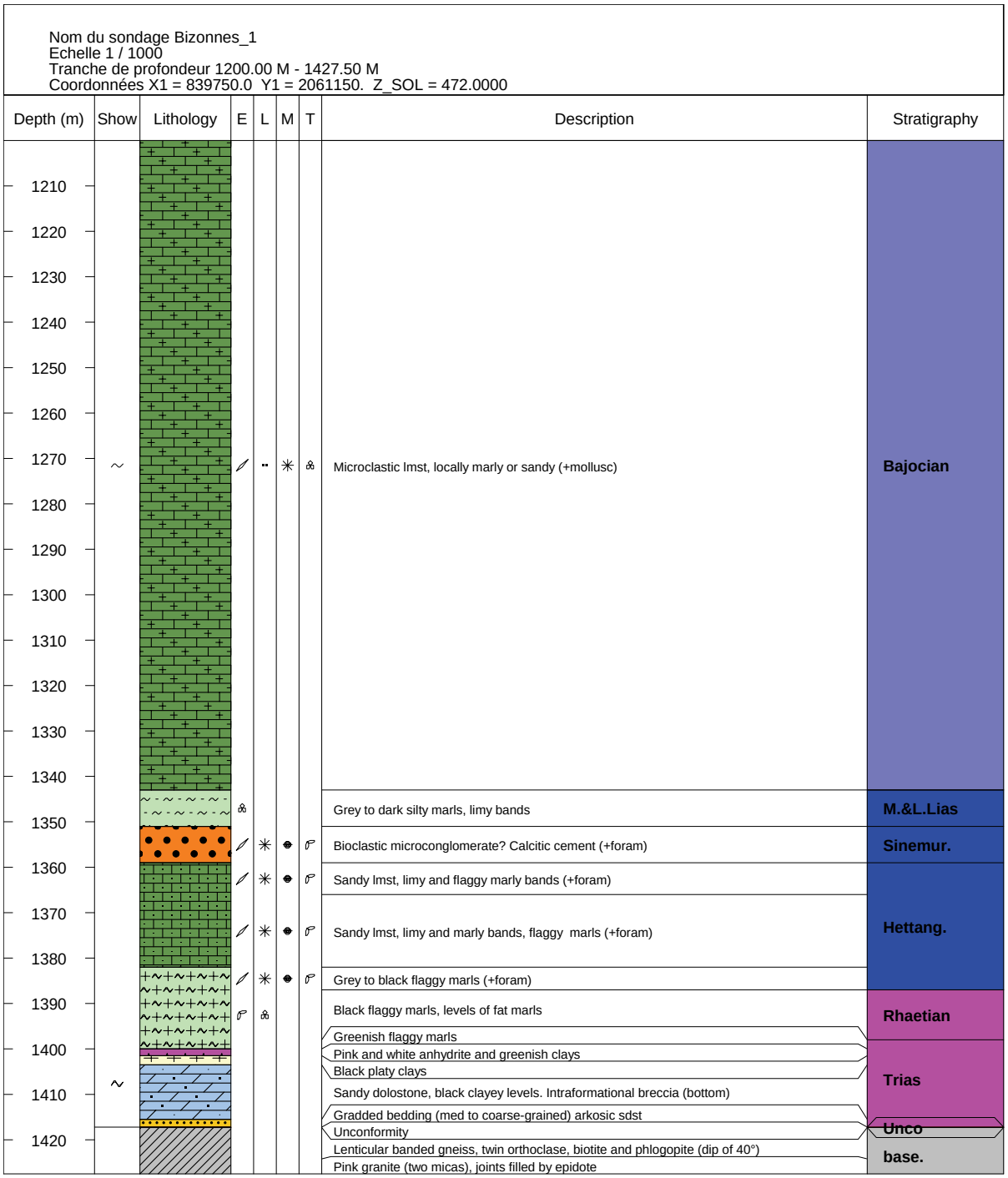
La localisation des forages et la légende des logs lithostratigraphiques sont en annexe 2.



S.P.V. (1958) – Campagne de core-drills, 1957-1958, Bassin de Valence, réf. 41.10V.1264

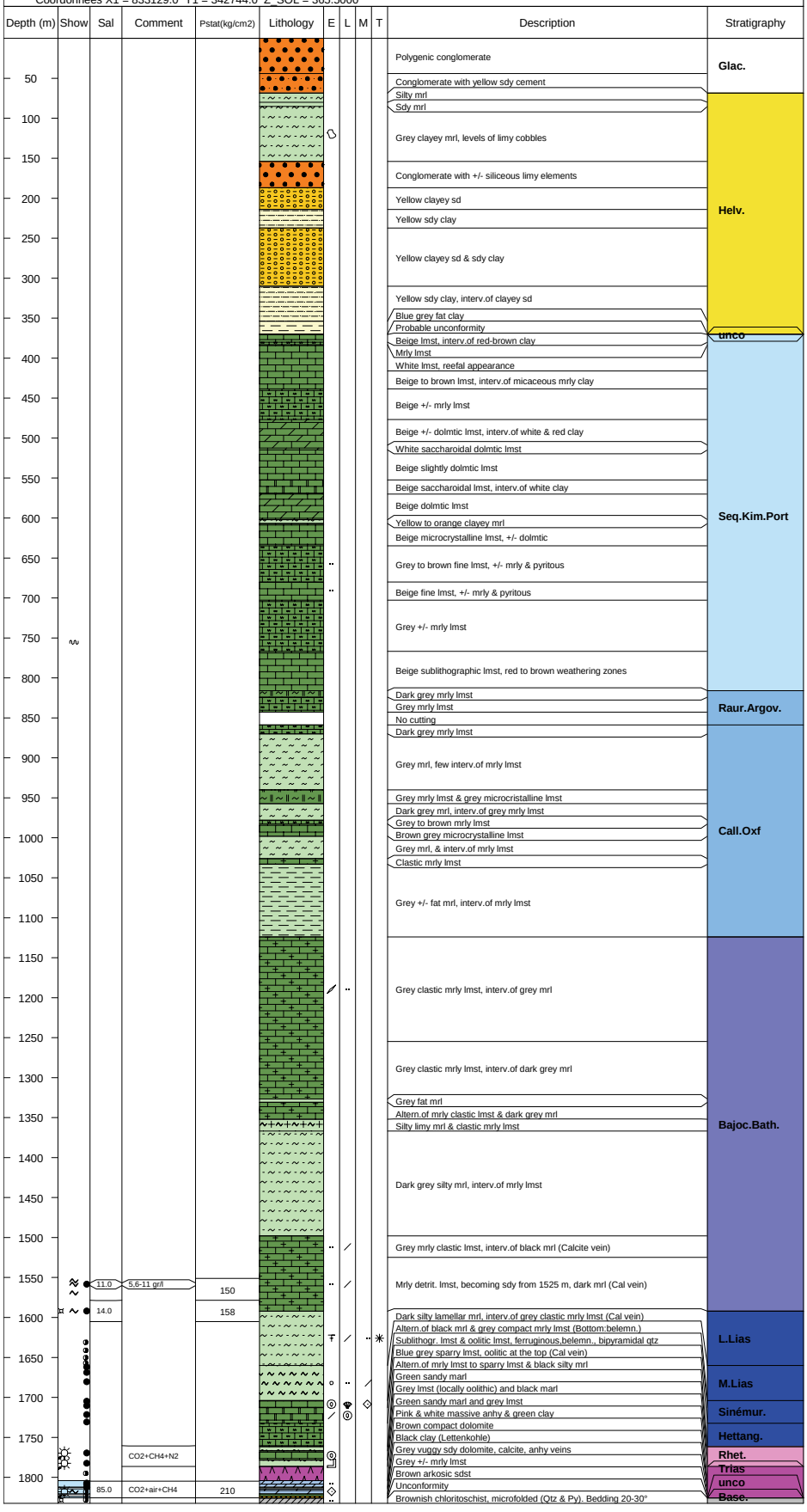
Nom du sondage Bizonnes_1
Echelle 1 / 4000
Tranche de profondeur 0.00 M - 1427.50 M
Coordonnées X1 = 839750.0 Y1 = 2061150. Z_SOL = 472.0000

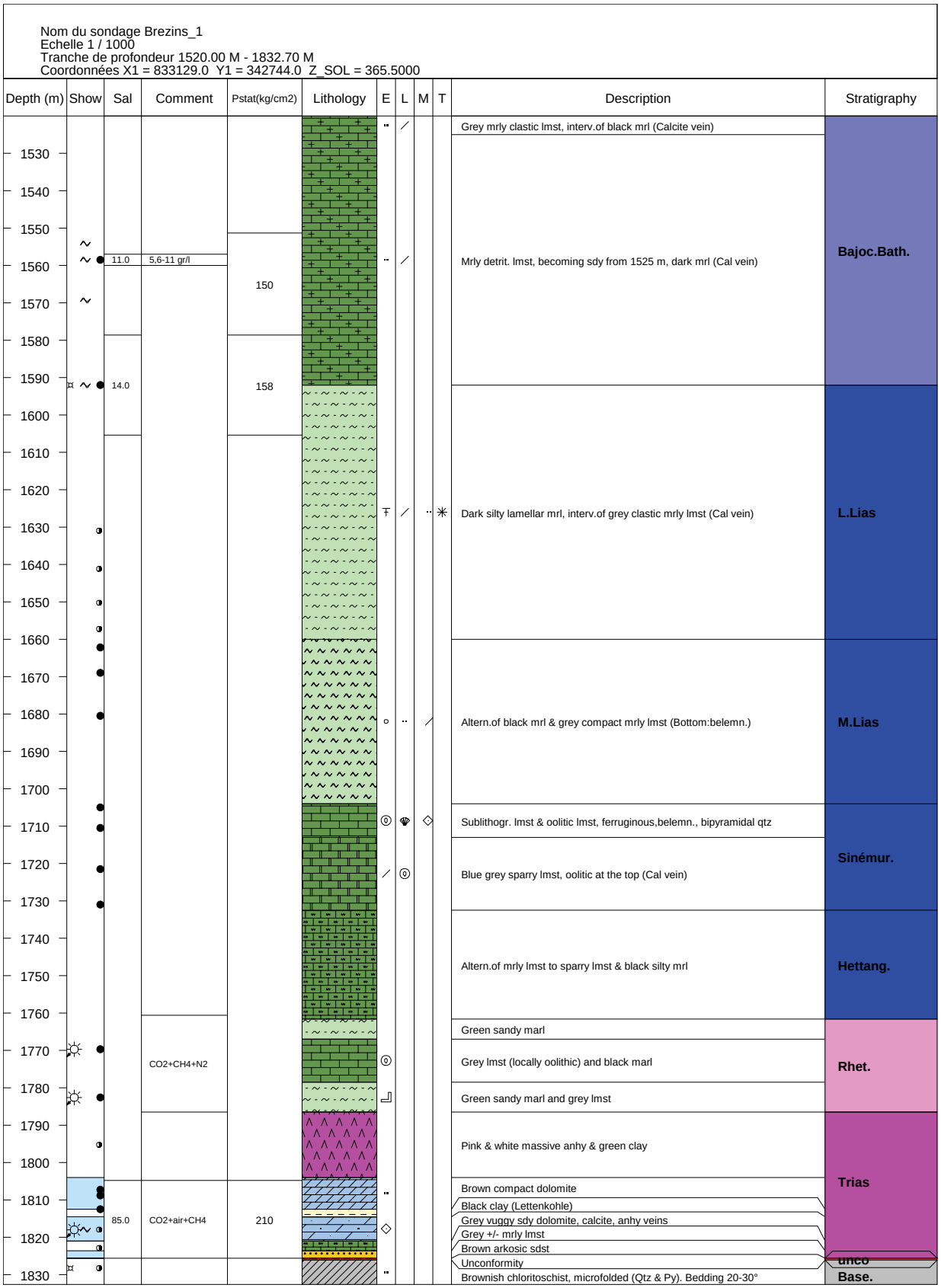




S.P.V. (1958) – Rapport de fin de sondage, Bizonnes n°1, BI.1

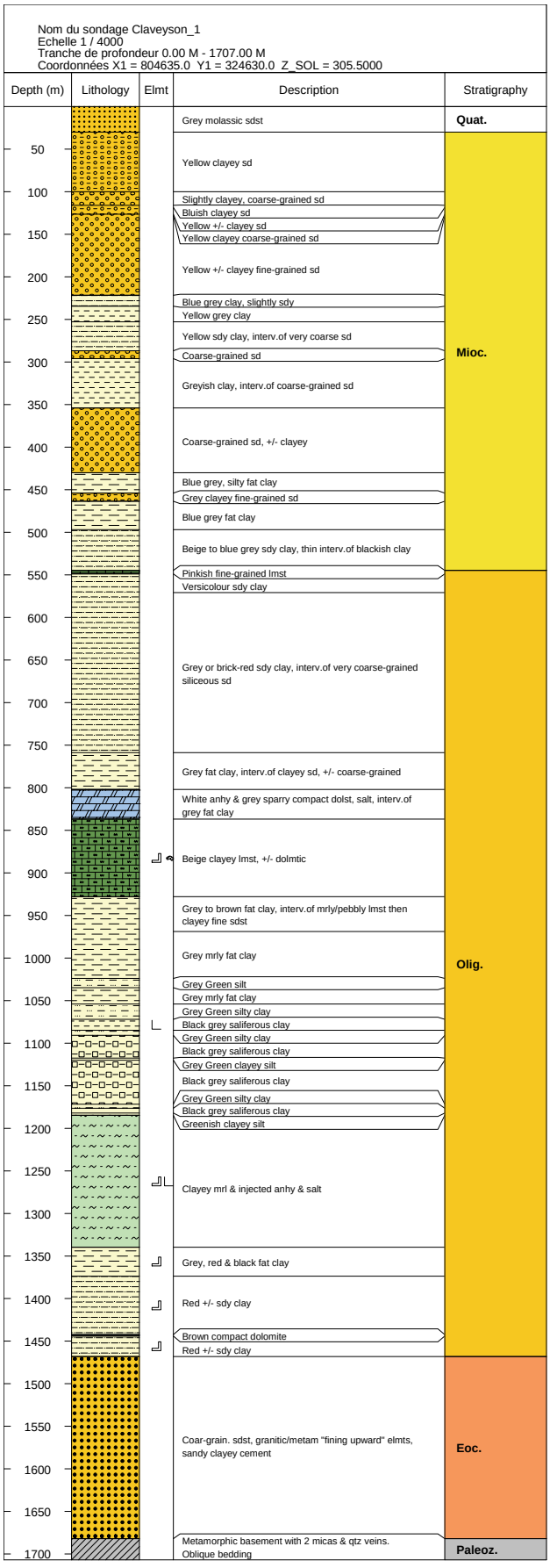
Nom du sondage Brezins_1
Echelle 1 / 4000
Tranche de profondeur 0.00 M - 1832.70 M
Coordonnées X1 = 833129.0 Y1 = 342744.0 Z_SOL = 365.5000



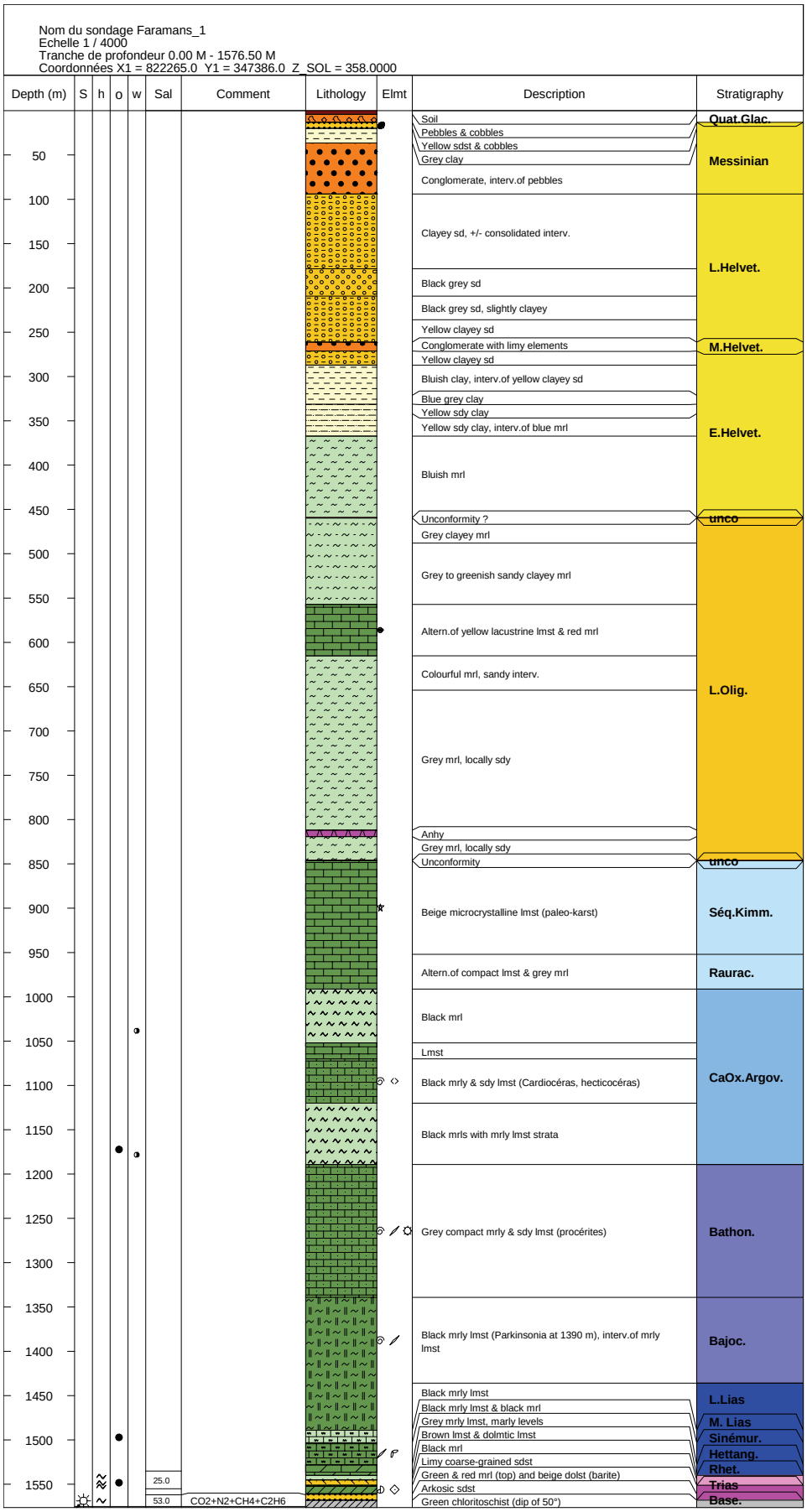


S.P.V. (1959) – Rapport de fin de sondage BREZINS, Br.1

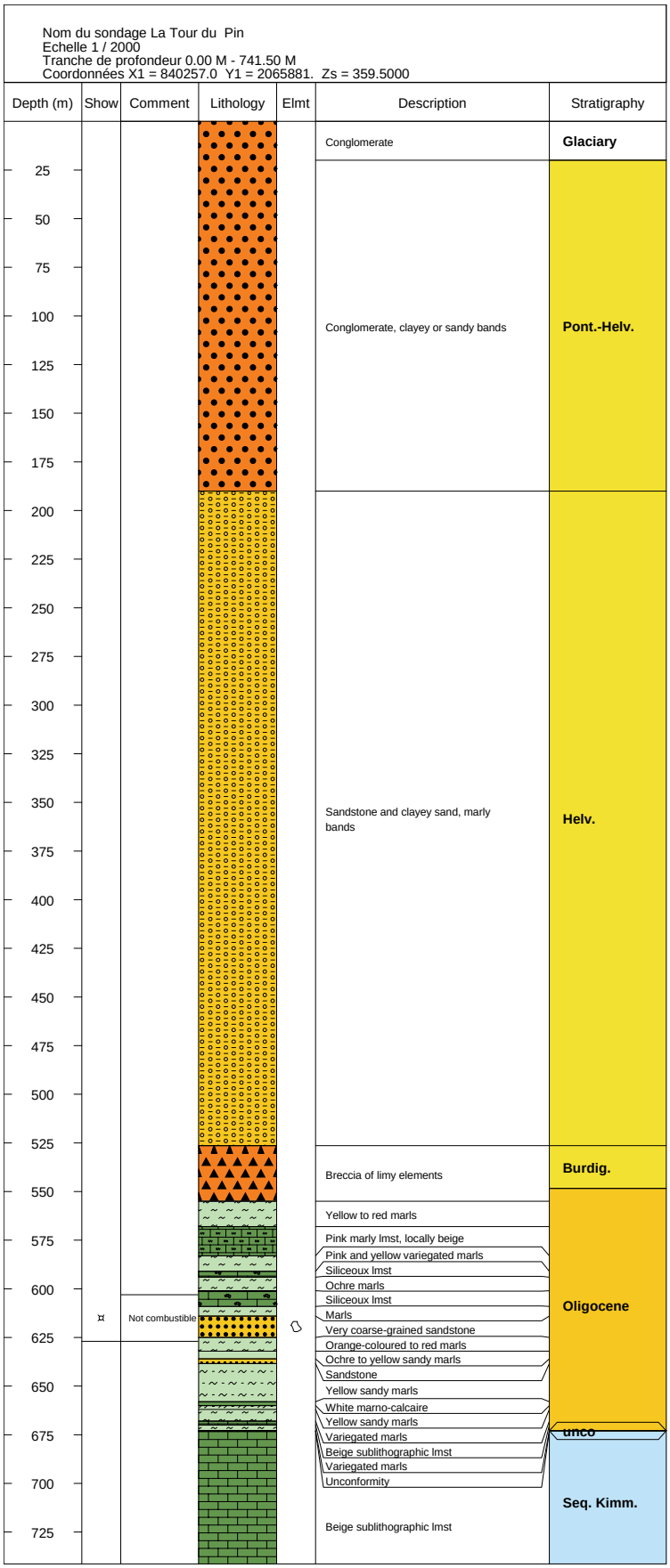
Schlumberger, S.P.V. - Log électrique Champier 1



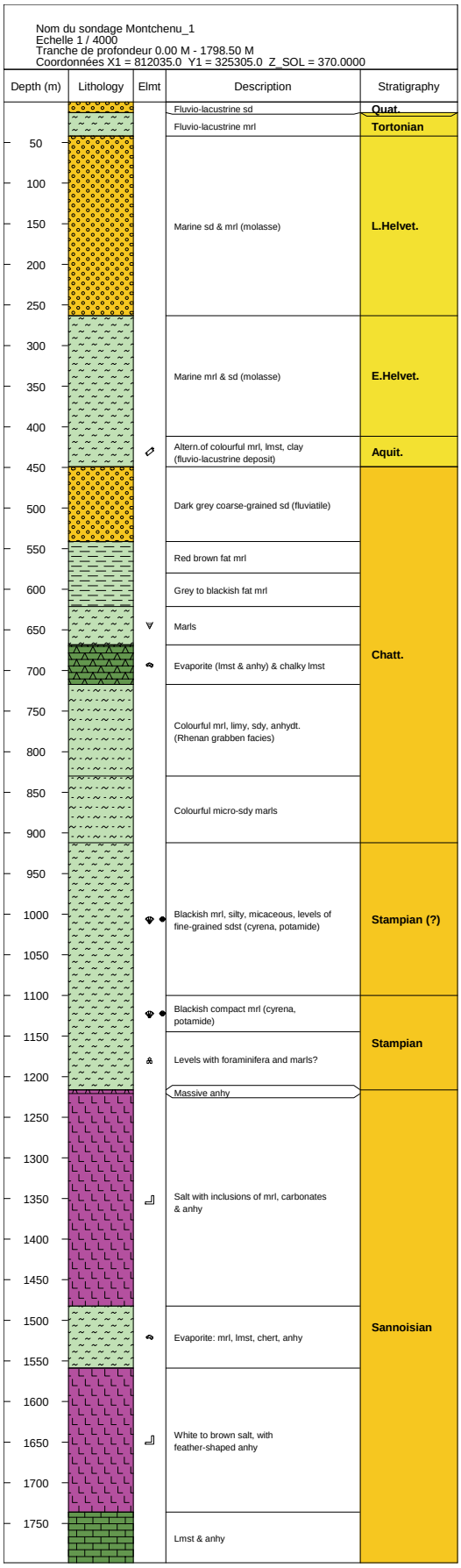
S.P.V. (1959) - Log de fin de sondage Claveyson, CL.1



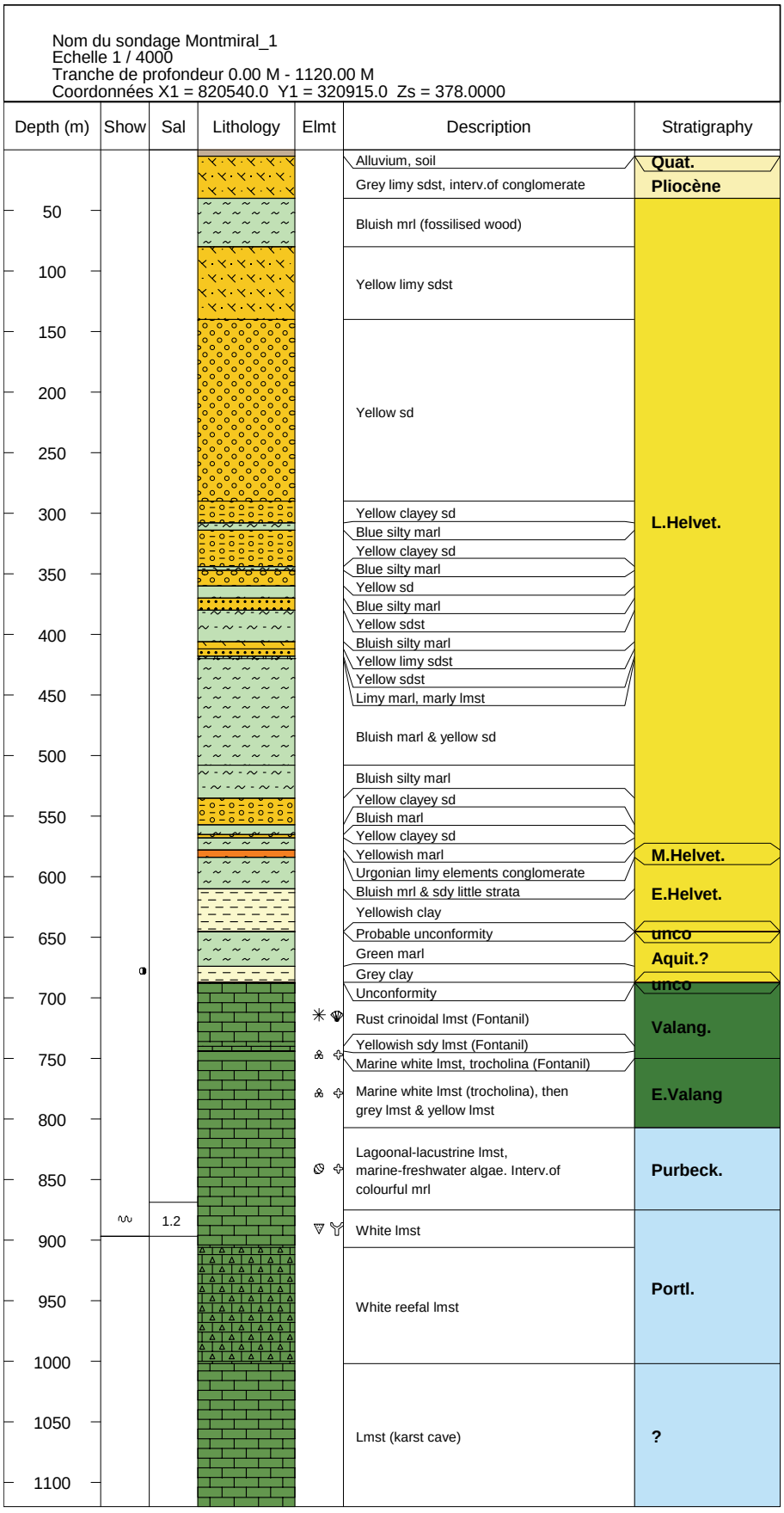
S.P.V. (1957) - Rapport de fin de sondage Faramans n°1, Fa.1



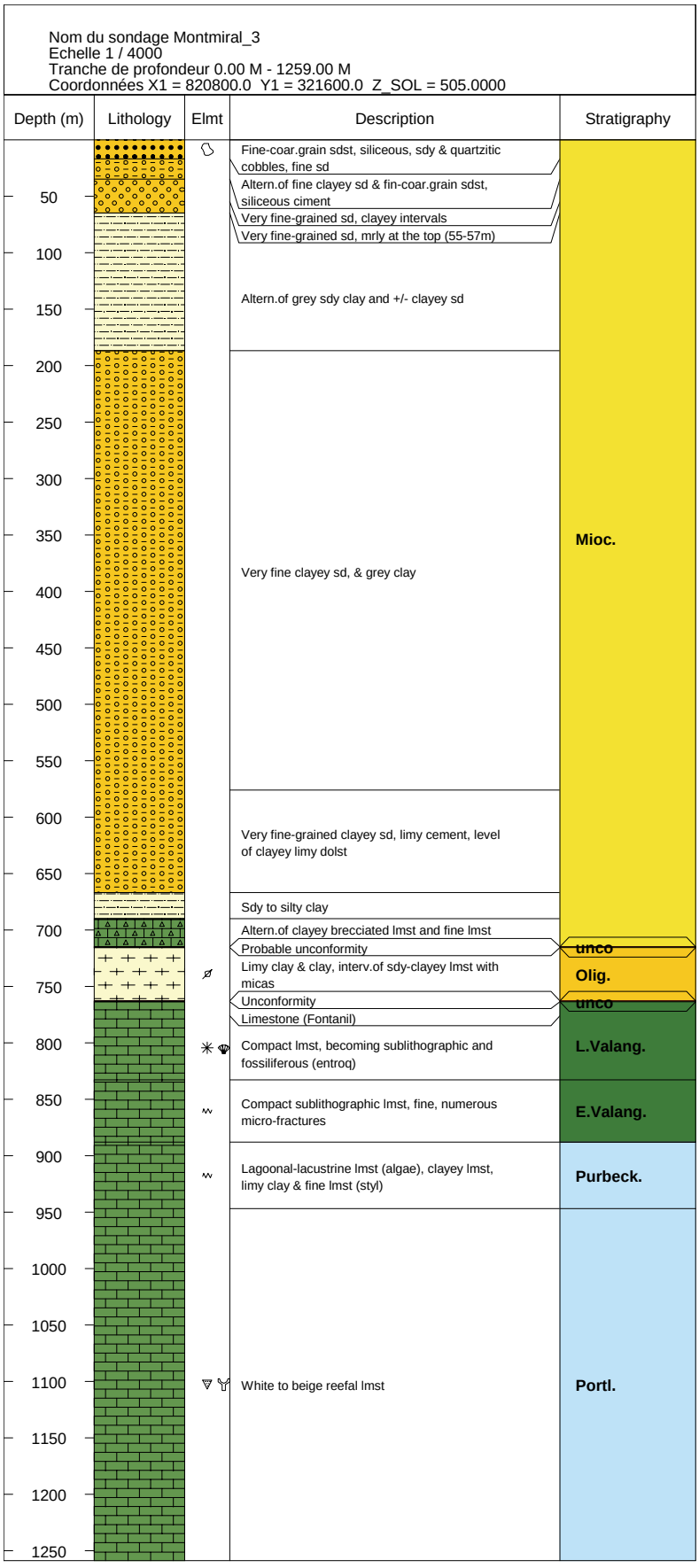
S.N.P.A. (1958) - Fiche subsurface LTP.F.1



Log de référence, source inconnue

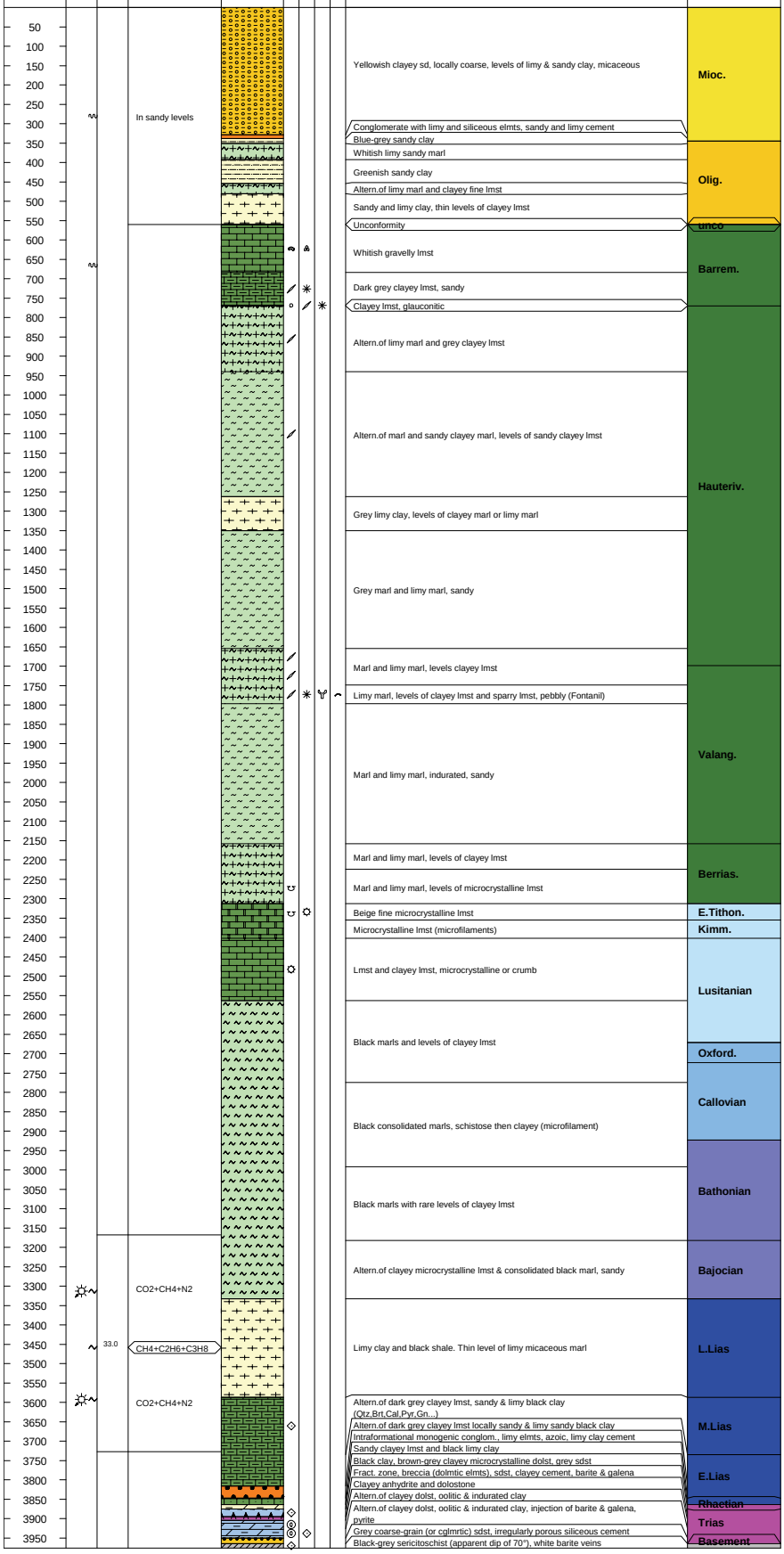


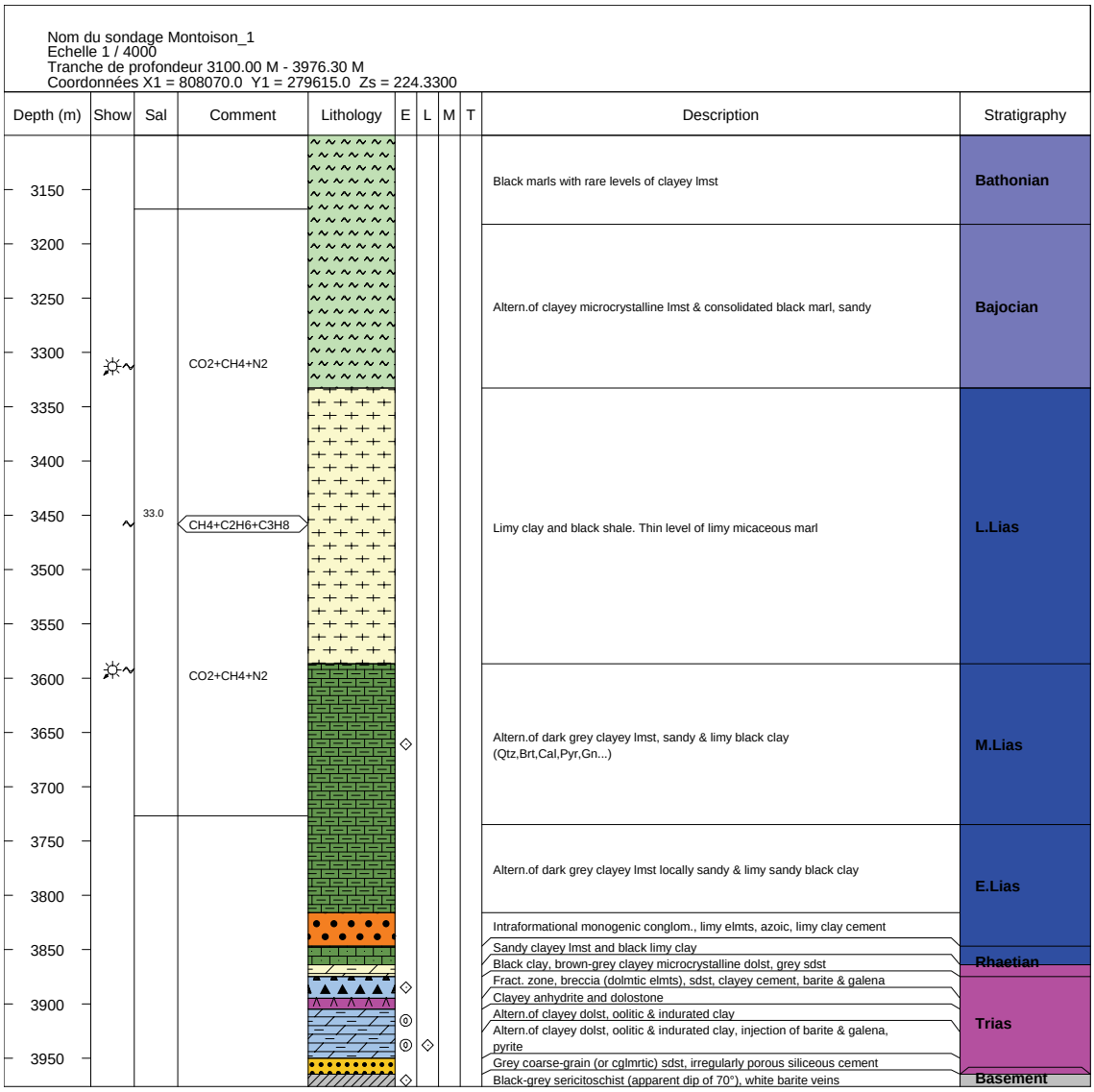
S.P.V. (1957) - Rapport de fin de sondage Montmiral n°1, Mo.1



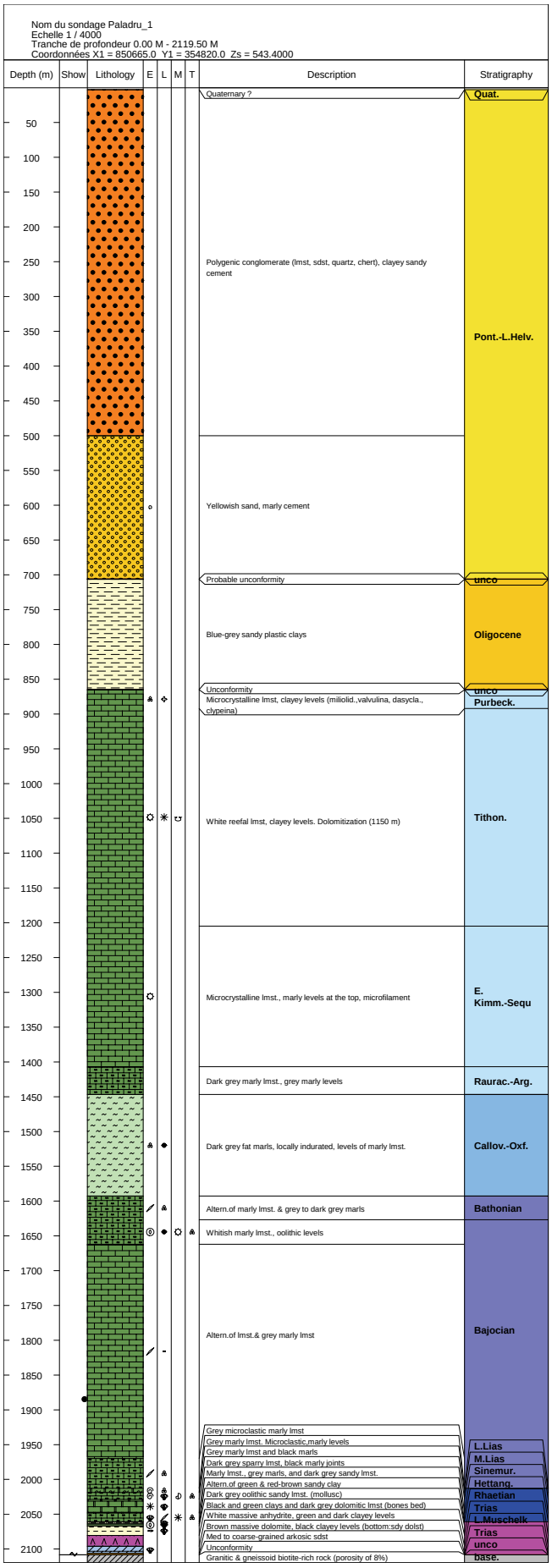
Gaz de France (1974) Log de fin de sondage Montmiral n°3, Mo.3

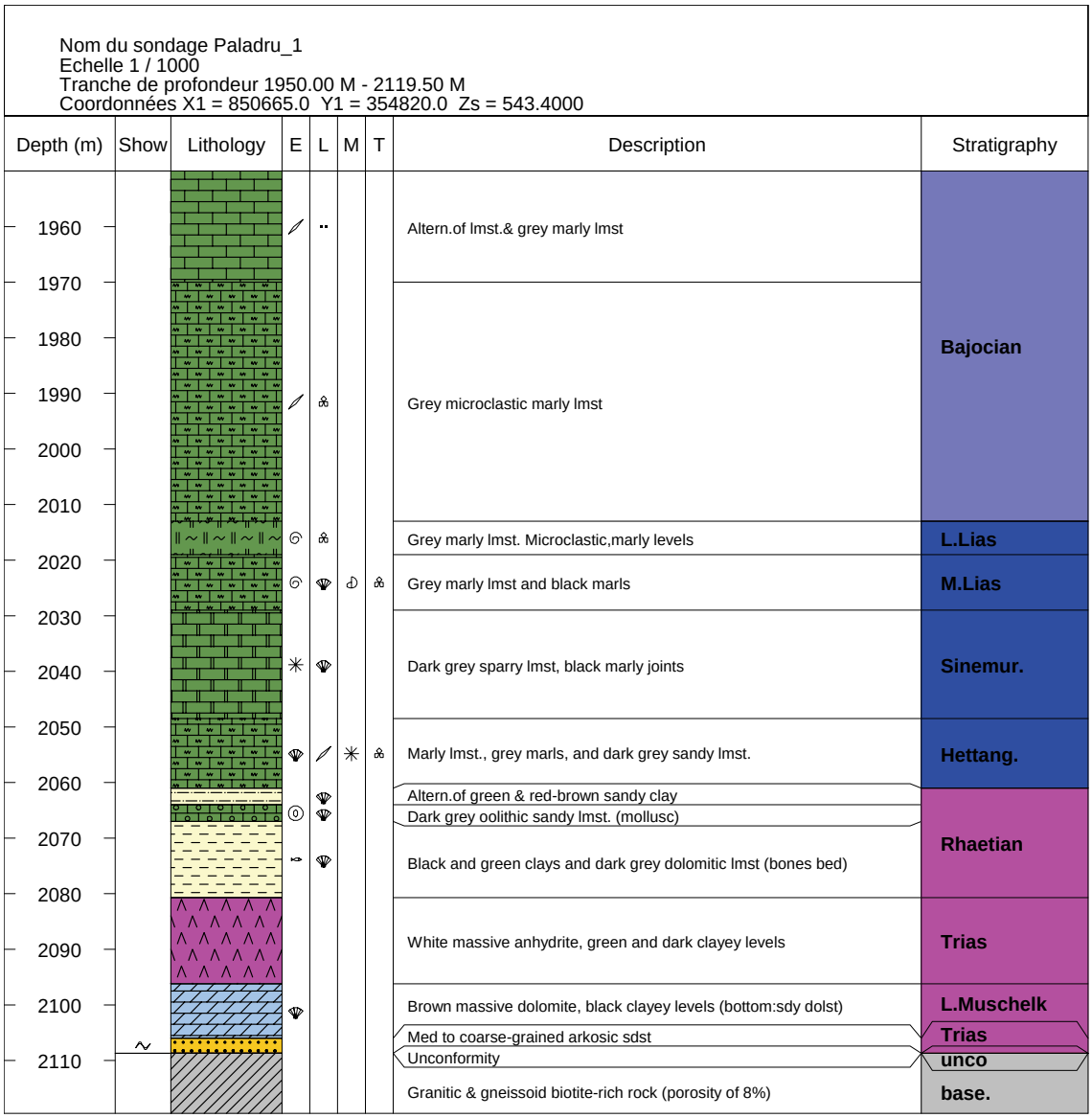
Nom du sondage Montoison_1
Echelle 1 / 8000
Tranche de profondeur 0.00 M - 3976.30 M
Coordonnées X1 = 808070.0 Y1 = 279615.0 Zs = 224.3300



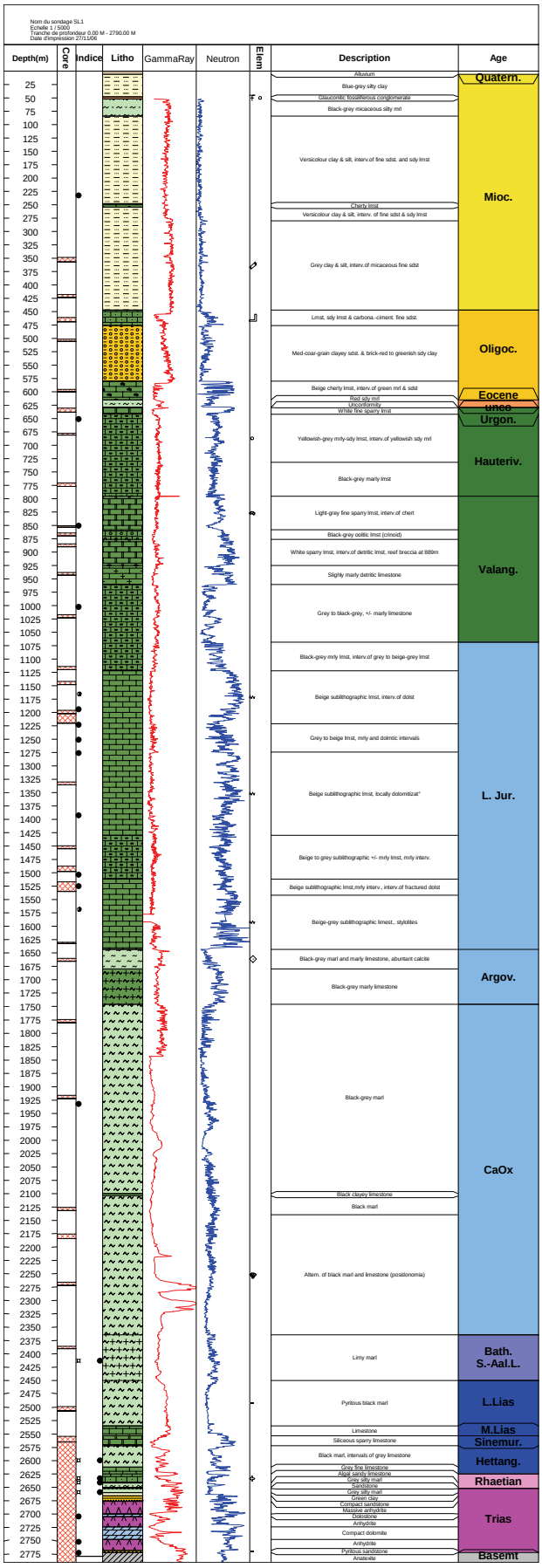


S.N.P.A., Division Métropole France Sud, Pochitaloff A. (1962) - Rapport de fin de sondage de Montoison 1/B.Mt.1

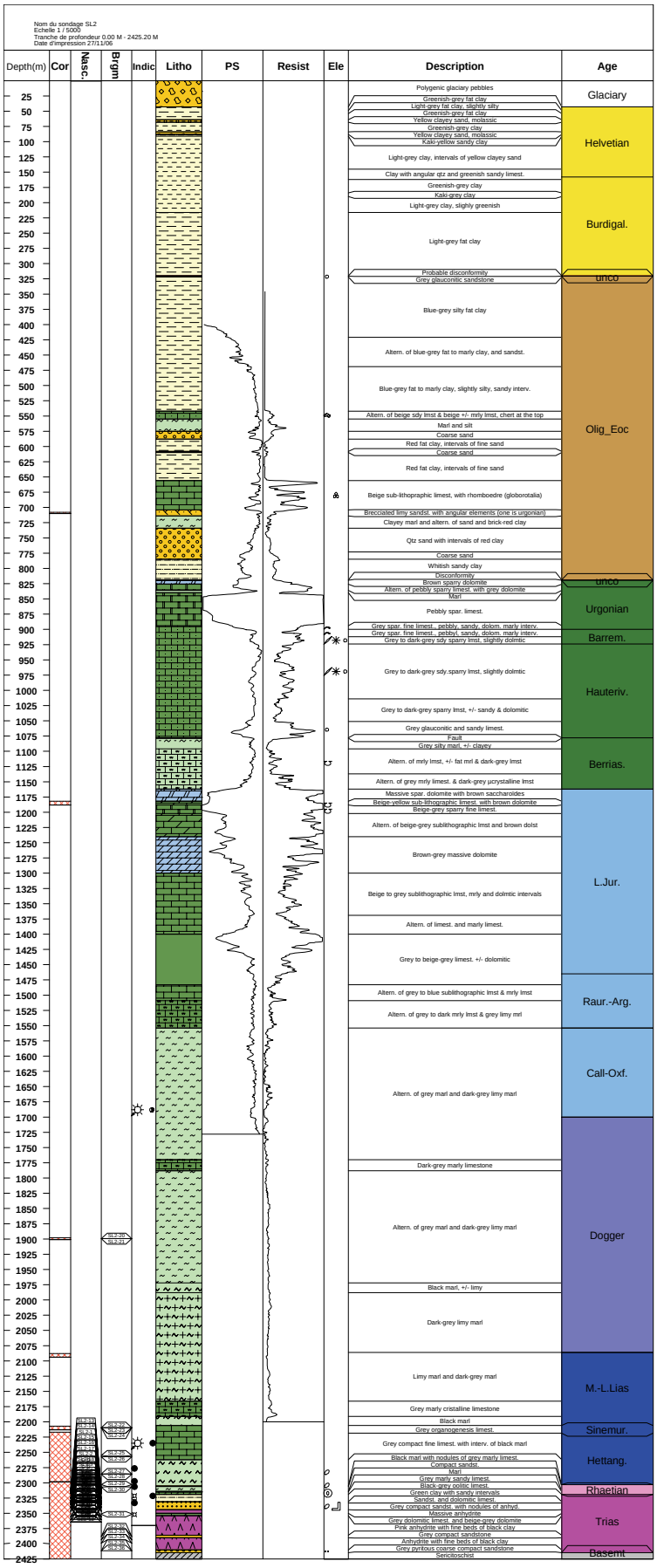

Nom du sondage Paladru_1
Echelle 1 / 4000
Tranche de profondeur 0.00 M - 2119.50 M
Coordonnées X1 = 850665.0 Y1 = 354820.0 Zs = 543.4000
Depth (m)
Show
Lithology
E
L
M
T
Description
Stratigraphy
Quaternary ?
Quat.
Polygenic conglomerate (lmst, sdst, quartz, chert), clayey sandy cement
Pont.-L.Helv.
Yellowish sand, marly cement
Probable unconformity
unco
Blue-grey sandy plastic clays
Oligocene
Unconformity
unco
Microcrystalline lmst, clayey levels (miliolid.,valvulina, dasycla., clypeina)
Purbeck.
White reefal lmst, clayey levels. Dolomitization (1150 m)
Tithon.
Microcrystalline lmst., marly levels at the top, microfilament
E. Kimm.-Sequ
Dark grey marly lmst., grey marly levels
Raurac.-Arg.
Dark grey fat marls, locally indurated, levels of marly lmst.
Callov.-Oxf.
Altern.of marly lmst. & grey to dark grey marls
Bathonian
Whitish marly lmst., oolithic levels
Altern.of lmst.& grey marly lmst
Bajocian
Grey microclastic marly lmst
Grey marly lmst. Microclastic,marly levels
Grey marly lmst and black marls
Dark grey sparry lmst, black marly joints
Marly lmst., grey marls, and dark grey sandy lmst.
Altern.of green & red-brown sandy clay
Dark grey oolithic sandy lmst. (mollusc)
Black and green clays and dark grey dolomitic lmst (bones bed)
White massive anhydrite, green and dark clayey levels
Brown massive dolomite, black clayey levels (bottom:sdy dolst)
Med to coarse-grained arkosic sdst
Unconformity
Granitic & gneissoid biotite-rich rock (porosity of 8%)
L.Lias
M.Lias
Sinemur.
Hettang.
Rhaetian
Trias
L.Muschelk.
Trias
unco
base.



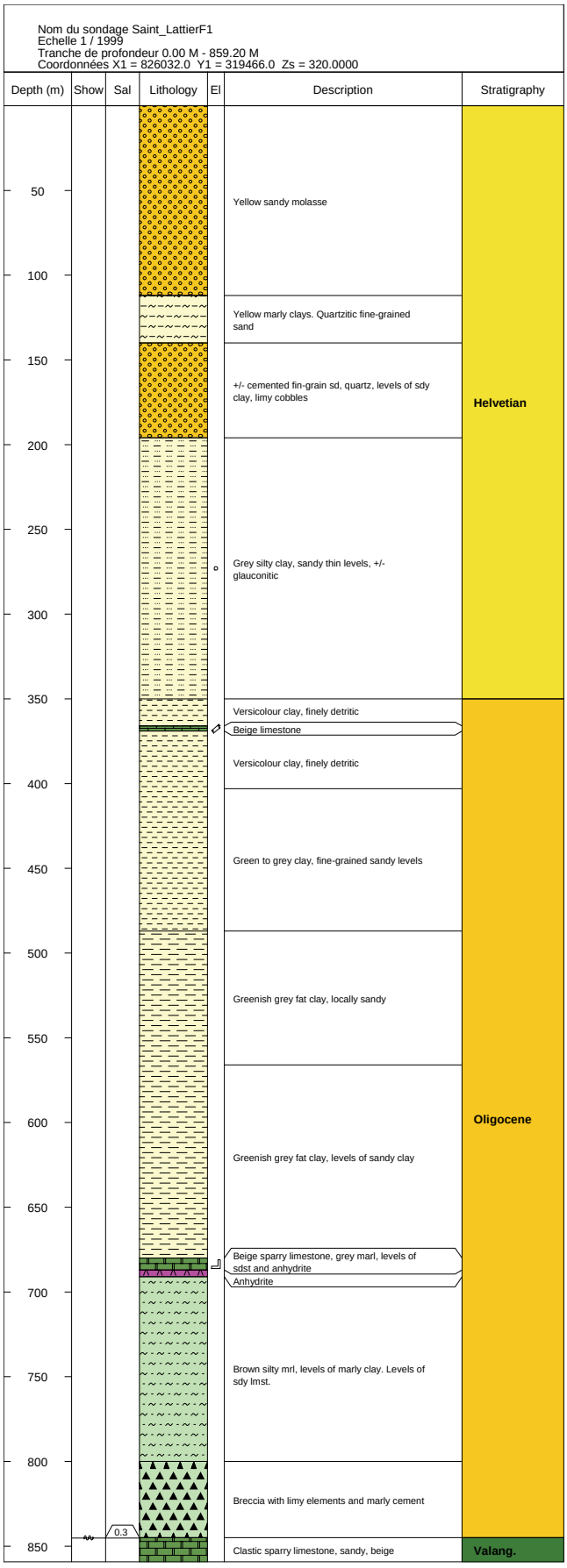
S.P.V. (1959) - Rapport de fin de sondage Paladru n°1, PA.1



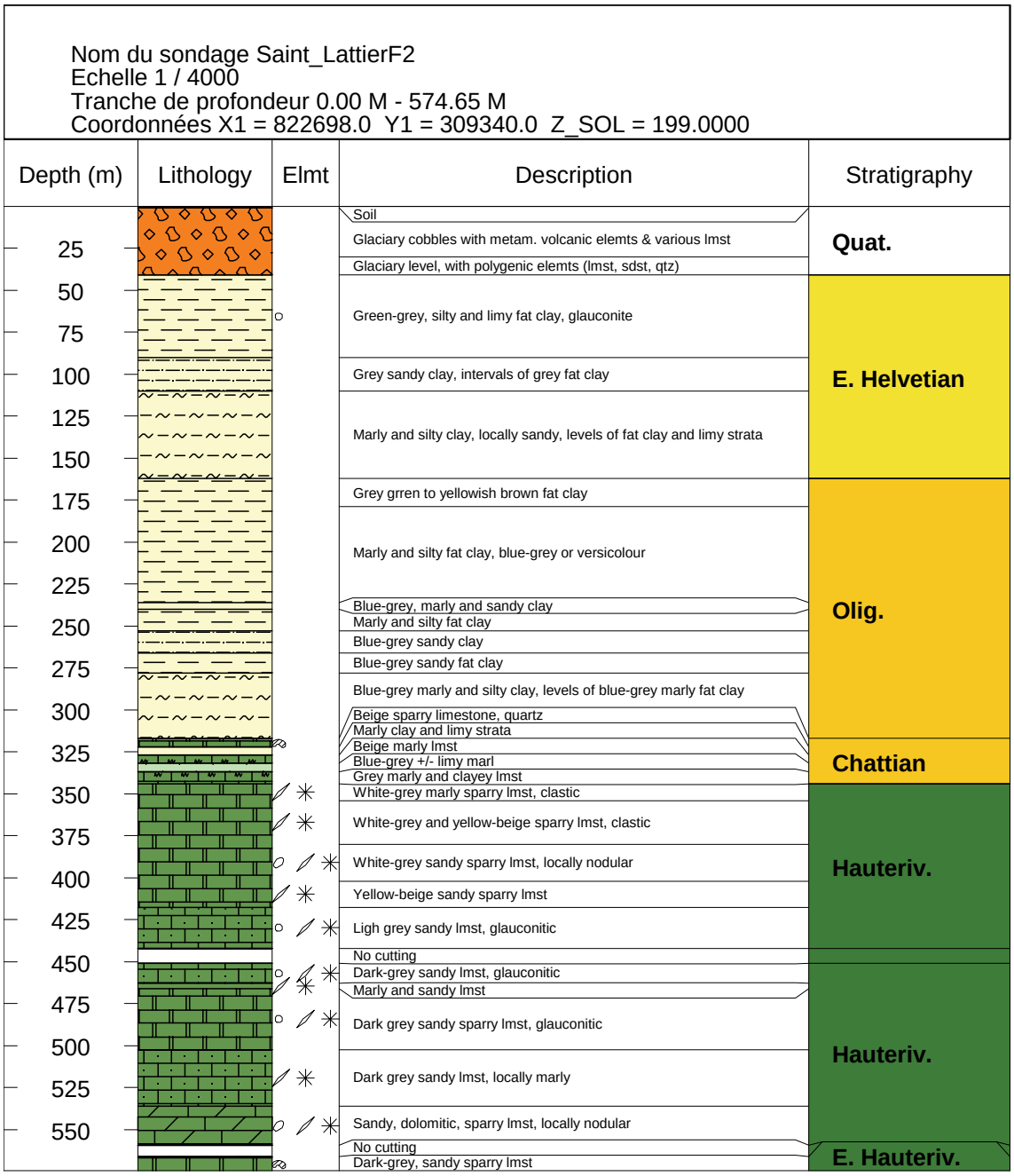
S.P.V. (1957) - Rapport de fin de sondage Saint Lattier n°1, SL.1



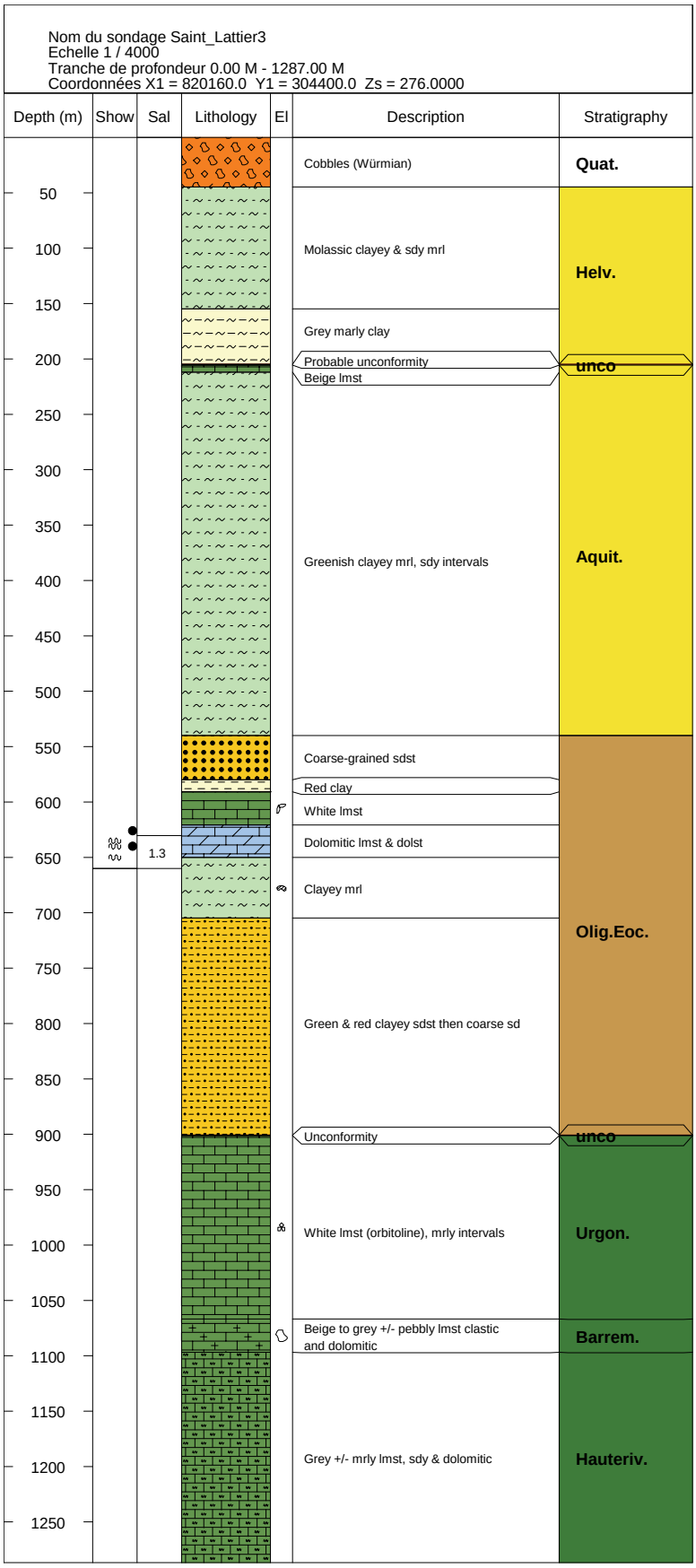
S.P.V. (1959) - Rapport de fin de sondage Saint Lattier n°2, SL.2



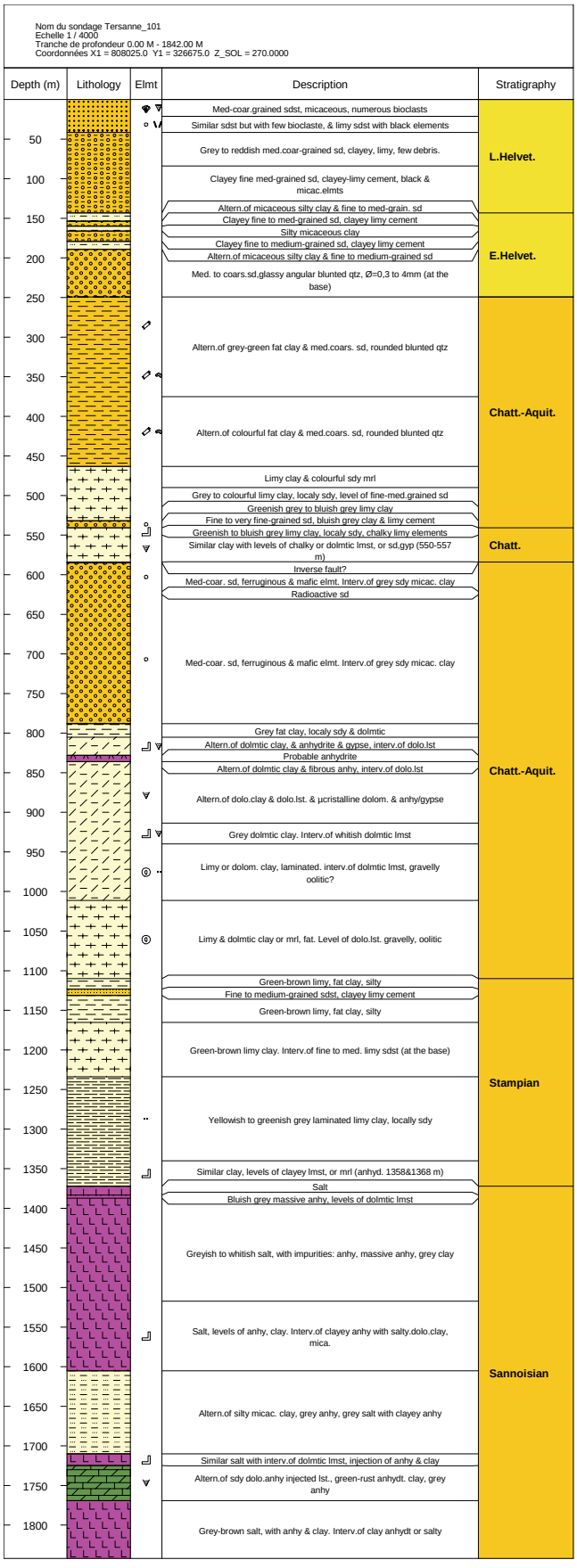
Référence inconnue



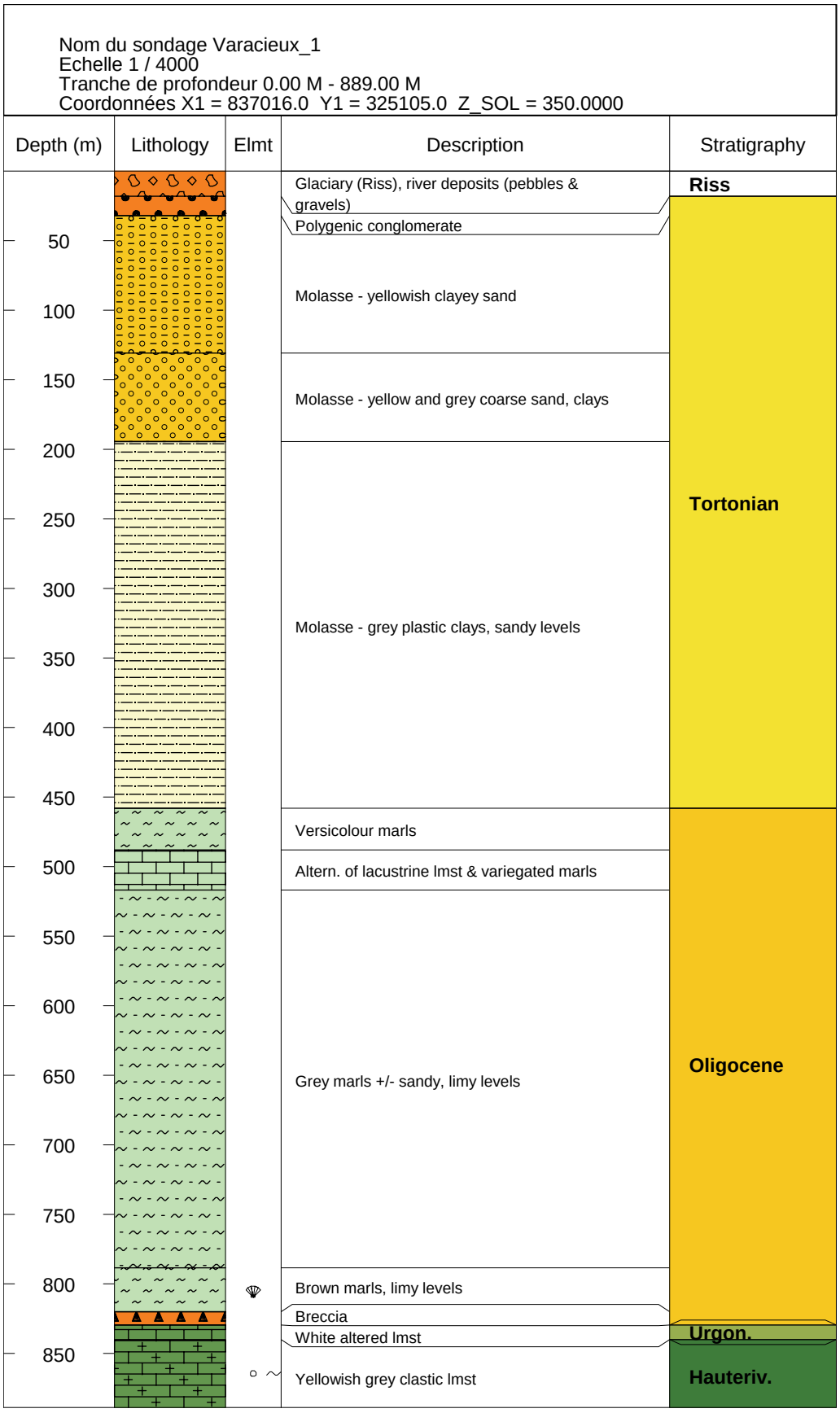
S.P.V. (1958) - Rapport géologique, SLF2



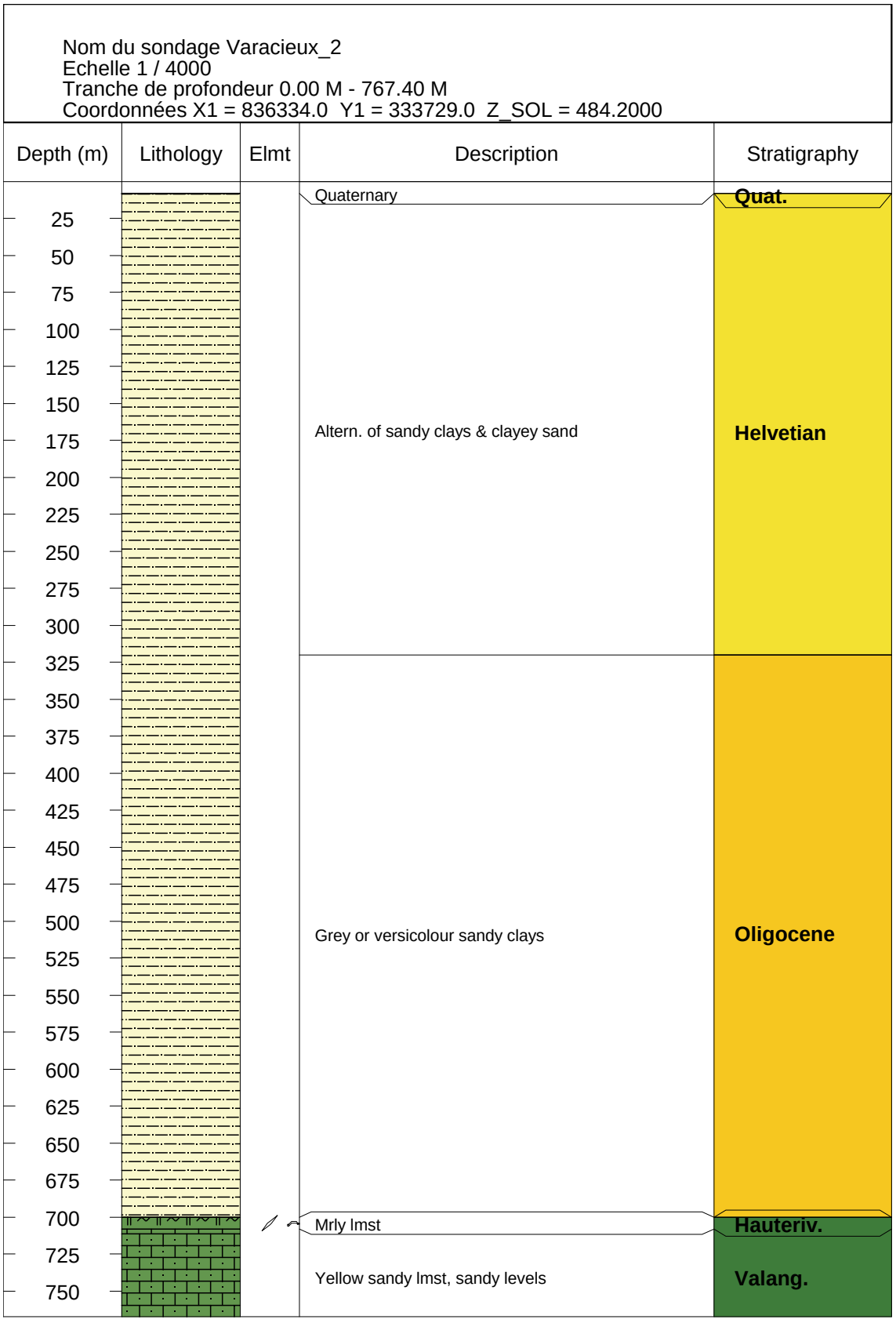
S.P.V. (1959) - Rapport de fin de core-drills, Saint Lattier, SL.F3



Gaz de France (1968) - Log de fin de sondage Tersanne 101



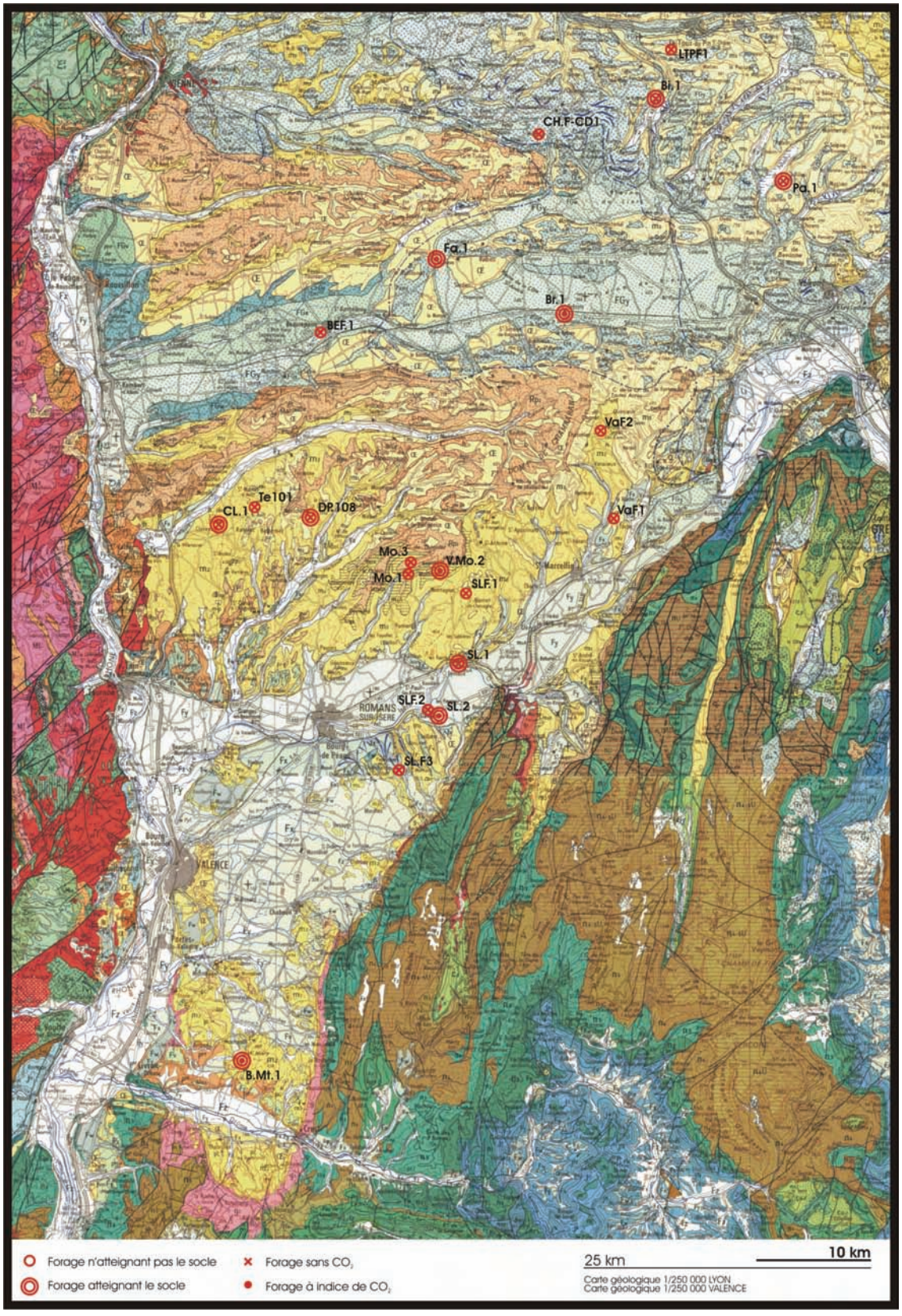
Schlumberger, S.P.V. (1958) Log électrique, Varacieux F1, réf. n°41.10.V1030

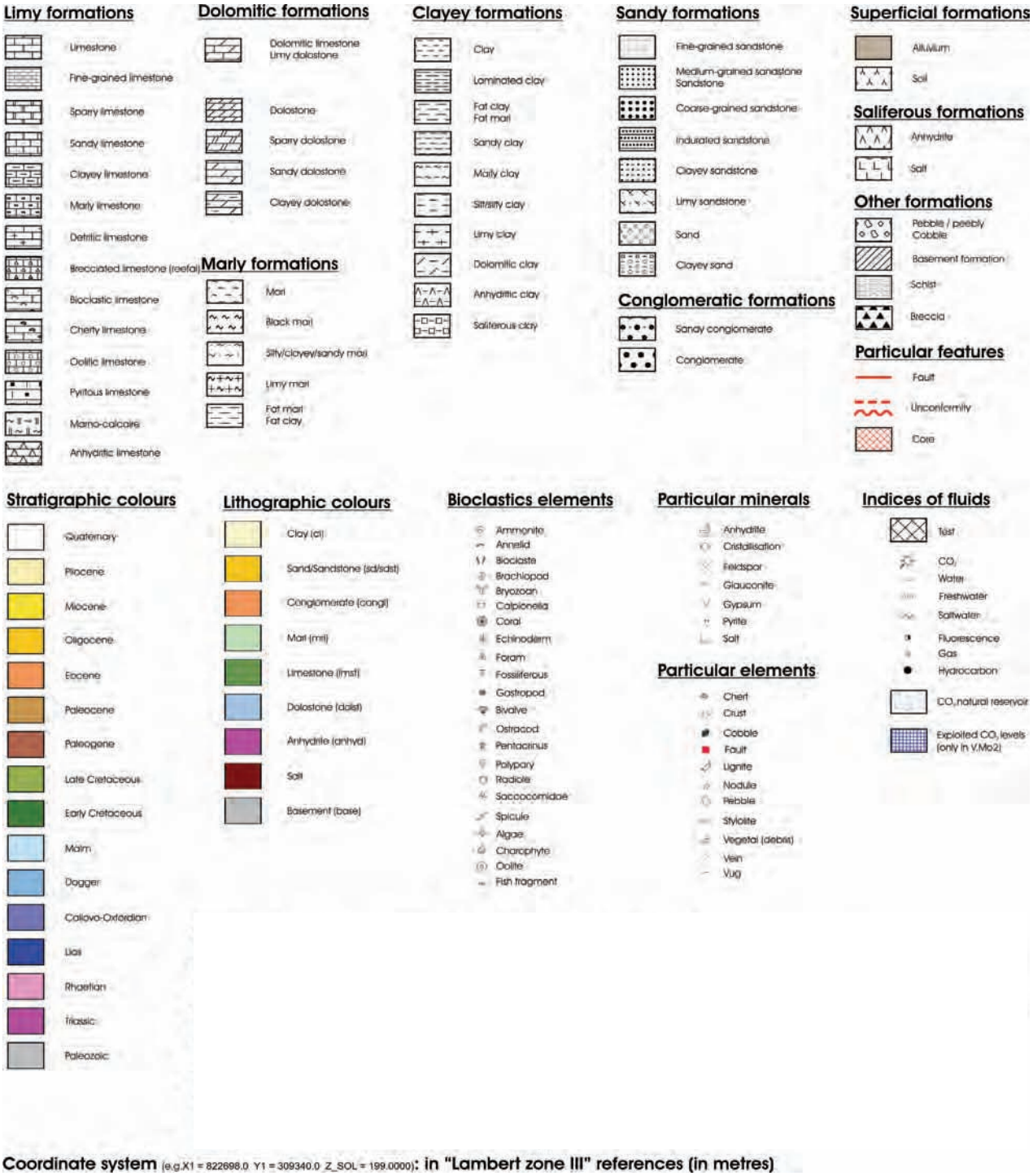


S.N.P.A. (1958) - Fiche subsurface, Va.F.2

Annexe 2

Localisation des forages et légende des logs


LTPF1
Bi.1
CH.F-GD1
Pa.1
Fa.1
Br.1
BEF.1
VaF2
Te101
CL.1
DP.108
VaF1
Mo.3
V.Mo.2
Mo.1
SLF.1
SL.1
SLF.2
SL.2
SL.F3
B.Mt.1
ROMANS SUR ISÈRE
VALENCE
Forage n'atteignant pas le socle
Forage atteignant le socle
Forage sans CO2
Forage à indice de CO2
25 km
10 km
Carte géologique 1/250 000 LYON
Carte géologique 1/250 000 VALENCE



Coordinate system (e.g.X1 = 822698.0 Y1 = 309340.0 Z_SOL = 199.0000)**: in "Lambert zone III" references (in metres)**

Annexe 3

Données utilisées dans Aquasub (Le Nindre Y.M., 1998)

Stratigraphie	Mur (m)	Toit (m)	Epaisseur	DESCRIPTION	Code	Code lithologique	Age (Ma) toit	Paléo-bathymétrie
Trias	2946,0	2930,5	15,5	Grès moy.-grossier arkosique à ciment dolo.	TRI1	GRES	234,3 5(mur)	0
Trias	2930,5	2924,0	6,5	Argile	TRI2	ARGI		0,5
Trias	2924,0	2921,0	3,0	Dolomie argileuse	TRI3	DOAR		1
Trias	2921,0	2916,5	4,5	Argile & anhydrite	TRI4	ARSU		0,5
Trias	2916,5	2910,0	6,5	Dolomie à lits d'argiles et d'anhydrite	TRI5	DOAR		1
Trias	2910,0	2907,1	2,9	Anhydrite	TRI6	ANHY	209,6	0,5
Rhétien	2907,1	2906,5	0,6	Grès grossier beige, friable, poreux	RHE1	GRES		0
Rhétien	2906,5	2902,0	4,5	Argile	RHE2	ARGI		1
Rhétien	2902,0	2898,7	3,3	Dolomie argileuse gris-clair et argile verte	RHE3	DOAR		0,5
Rhétien	2898,7	2894,0	4,7	Argile noire, cc. dolo., dolomie arg., grès	RHE4	ARCA		1
Rhétien	2894,0	2889,5	4,5	Cc. mudstone et grainstone oolithique	RHE5	CALC		5
Rhétien	2889,5	2885,0	4,5	Argile verte plaquetée, grès arg., pectinidés	RHE6	ARLP	205,7	3
Hettangien	2885,0	2826,0	59,0	Cc. argileux noduleux et marne noire	HETT	CAAR	201,9	40
Sinemurien	2826,0	2812,0	14,0	Calcaire gris argileux à chailles et spicules	SICA	CAAR	195,3	25
Domerien	2812,0	2793,0	19,0	Marne argileuse noire à ostracodes	DOME	MARN	189,6	100
Toarcien	2793,0	2781,0	12,0	Marne argileuse noire à ostracodes	TOAR	ARCA	180,1	100
Aalenien	2781,0	2712,0	69,0	Marne argileuse noire (ostracodes, echin, µ-filaments)	AALE	MARN	176,5	180
Bajocien-Bathon	2712,0	2593,0	119,0	Marne noire à lits de calcaire argileux	BJBT	MARN	164,4	100
Callovien	2593,0	2448,0	145,0	Marnes noire (silteuse), max. argile à 2070 m	CALL	MARN		200
Callovien - Oxf.Inf	2448,0	2315,0	133,0	Marne noire indurée à lits de cc. argileux	CAOX	MARN		180
Oxf Moy	2315,0	2237,0	78,0	Marne, cc. arg. compact, spong., echin., lentic., posyd.	MOXF	MARN		150
Oxf Sup-Kimm Inf	2237,0	2021,0	216,0	Cc. à *Globochaetes*, rad., saccocomidés, ostra.	OXKI	CALC		80
Kimmérid. Sup	2021,0	1923,0	98,0	Dolomie cristalline vacuolaire	LKIM	DORE	150,7	1
Tithonique Inf	1923,0	1765,0	158,0	Calcaire cristallin à bryoz., algues, polypiers	ETIT	CALC		10
Tithonique Sup	1765,0	1696,0	69,0	Cc. argileux à characées	LTIT	CALC	144,2	0
Berriasien Inf	1696,0	1693,0	3,0	Cc. gris à calpionelles, mollusques, bryozoaires	EBER	CAMI		10
Berriasien Moy	1693,0	1671,0	22,0	Calcaire gris à trocholines, clypeines, miliolidés	MBER	CAMI		2
Berr Sup-Valang Inf	1671,0	1603,0	68,0	Br. récifale à matrice cc., échin., lamel., bryo.	LBEV	CALC		5
Valanginian Sup	1603,0	1592,0	11,0	Calcaire bioclastique à silex	LVAL	CALC	132	30
Hauterivien-Aptien	1592,0	1117,0	475,0	Epaisseur supposée s'être déposée avant érosion	HAAP	CALC	112,2	30
Hiatus	1117,0	1117,0	0,0	Discordance pré-Tertiaire	HIAT	CAAR	33,7	0
Oligocène	1117,0	1092,0	25,0	Calcaire fin argileux, marne, anhydrite	OLI1	CAAR		0,5
Oligocène	1092,0	986,0	106,0	Argile sableuse et sable argileux, cc. argileux	OLI2	ARSI		0
Oligocène	986,0	705,0	281,0	Argile sableuse, sable argileux, cc. argileux	OLI3	AGRC	23,8	0
Miocène	705,0	603,0	102,0	Argile grise finement sableuse	MIO1	ARSI		1
Miocène	603,0	126,0	477,0	Sable arg. à galets siliceux et débris ligniteux	MIO2	SASI		0
Miocène	126,0	54,0	72,0	Argile grise et calcaire gréseux	MIO3	ARSI		1
Miocène	54,0	23,0	31,0	Calcaire gréseux	MIO4	CAGR		0,5
Miocène	23,0	0,0	23,0	Sable	MIO5	SASI	5,32	0

Cc. correspond à calcaire, dolo. correspond à dolomitique, arg. correspond à argileux(se) . La stratigraphie, les profondeurs et les descriptions sont issues de S.N.P.A. - Pochitaloff, A. (1962). Les codes lithologiques sont issus de la base de données bibliographique du logiciel Aquasub. Les âges sont issus de Hardenbol et al. (1998). La paléo-bathymétrie a été déterminée à partir de la lithologie, les diagraphies ou la faune.

Annexe 4

Fiches de diagenèse des lames minces

LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2421,97 à 2422,02 m	
N° LM	VMO2-92		**Age**	Rhétien	
Carotte	17	**Nom Roche**	Dolomicritique à passées détritiques		
Structure	agencement du dépôt	Lamination visible au top de la LM, marquée par un niveau détritique			
Texture	agencement des grains	Micritique (base de LM) et microsparitique (Top de LM, au-dessus du niveau détritique			

Constituants		Rq
Bioclaste		
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Dans Micrite Pyrite (5-10µm),Quartz Dans Microsparite Pyr Qtz (50 µm) (FL noir) Ms Feldspath (50 µm) (FL bleu) m.o. mx inconnu semi-opaq	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée, dolomicritique	
Milieu de dépôt		
	Milieu assez détritique, calme	
Diagénèse		

Rq Un niveau inférieur dolomicritique et un niveau supérieur dolomicrospathique.
Entre les 2 on a un niveau plus sombre, localement recoupé par des fractures minéralisées (25 à 45 ° de pendages apparant)

1- <u>Fracturation</u> de type hydraulique, et cristallisation d' **ankérite/dolomite** en cx euhédraux, taille ~300-350µm, d'aspect sale localement (riche en inclusion), extinction onduleuse, géodique. En FL, présence d'IF fluo-vert, par paquet, biphasée (L+V) (ph1-2-3). CL=rouge sombre, homogène. MEB=cœur des cristaux avec Mg/Fe~1 et périphérie avec Mg/Fe<1

2-Calcite en cx euhédraux (taille max 4,5mm), extinction droite, clivages visibles. En FL, IF FL-orange, biphasée (L+V), L/V variable, (ph4-5), IF non-FL, biphasée (L+V), irrégulière, L/V variable (ph6-7). Phase altérée (corrosion). CL=orange vif.

3- Anhydrite en cx euhédraux, de taille variable (600-700 µm à 1 cm max) à inclusion de calcite. En FL (ph11-12) aucune FL particulière. Remplace la calcite (cf CL). CL=rouge violet noir

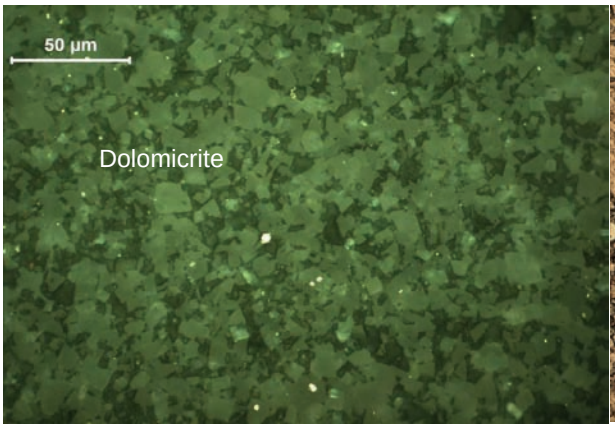
4-Quartz limpide en grande plage (plusieurs mm) en remplacement de l'anhydrite et la calcite (présence d'inclusions), localement poecelitique.
En FL, aucune FL particulière. CL=Bleu noir

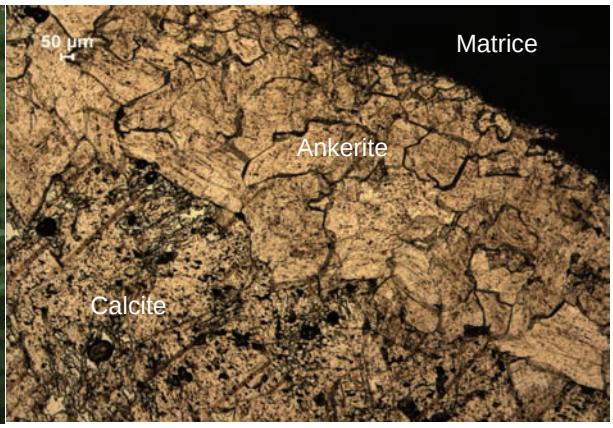
4b ou 2b (?)-**Dolomite** baroque en grands cx (2,5-3 mm), sans IF à hydrocarbures (ph8-9-10). CL=rouge sombre, homogène. MEB=cœur des cristaux avec Mg/Fe<1 et périphérie avec Mg/Fe~1.

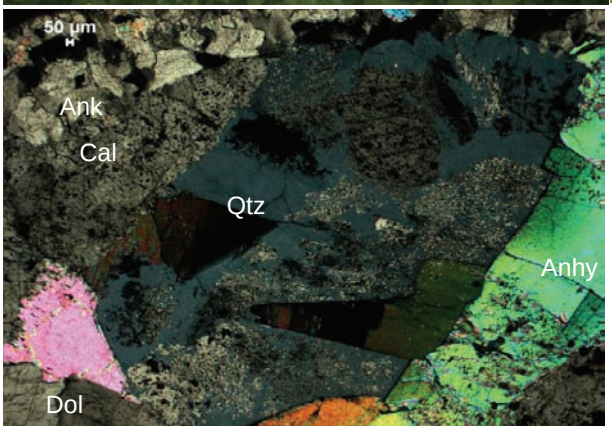
5- <u>Fracturation</u> et cristallisation **d'anhydrite** en plus petits cx que la 1ère génération. En FL, aucune FL particulière.
Il est possible que cette fracturation soit rattachée à l'anhydrite en 3.

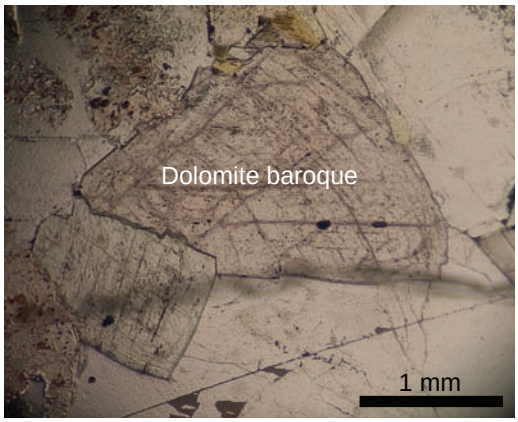
6-Dissolution partielle de l'anhydrite

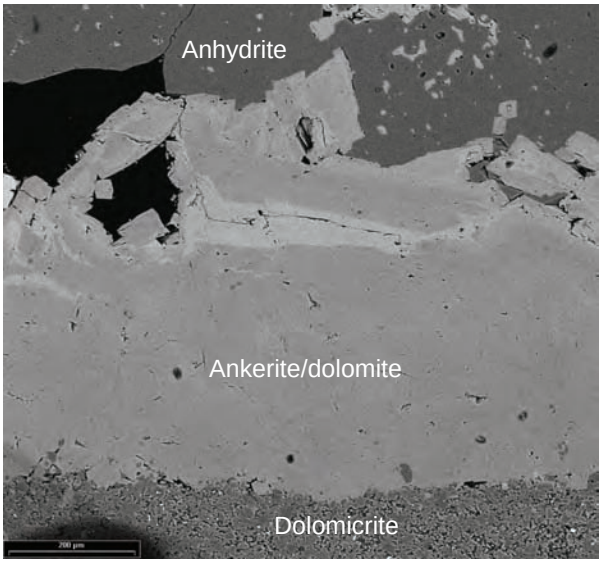
Remarque: le faciès dit ankérite présente une composition (µsonde électronique) plutôt dolomitique et inversement pour le faciès dolomitique (????)

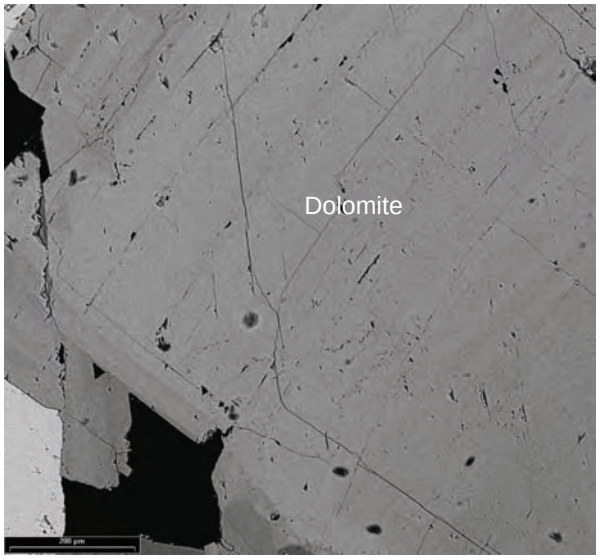

50 µm
Dolomicrite


50 µm
Matrice
Ankerite
Calcite


50 µm
Ank
Cal
Qtz
Anhy
Dol


Dolomite baroque
1 mm


Anhydrite
Ankerite/dolomite
Dolomicrite


Dolomite

Grande LAME MINCE couverte, verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2421,75 à 2421,8 m
N° LM	VMO2-90	**Age**	Rhétien
Carotte	17	**Nom Roche**	Dolomicrite
Structure	agencement du dépôt	Lit détritique vertical ??	
Texture	agencement des grains	Micritique	

Constituants		Rq
Bioclaste		
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**		
Clastique **détritique**		
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée (dolomicrite)	
Milieu de dépôt		
	Milieu assez détritique, calme	

Diagénèse — Observations CL - FL - MEB

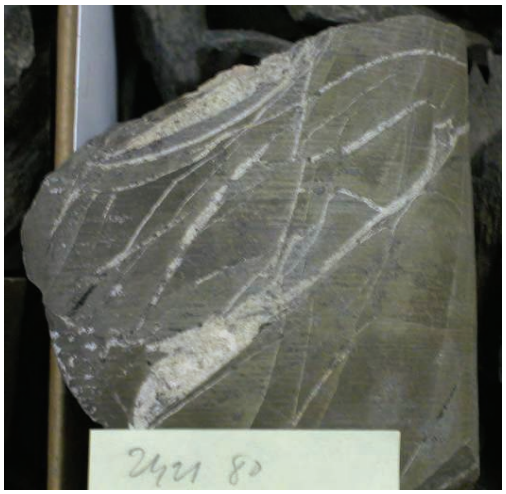
1-**<u>Fracturation</u>** et cristallisation de **dolomite** présentant des zones centrales riches en inclusions et des bordures plus limpides.

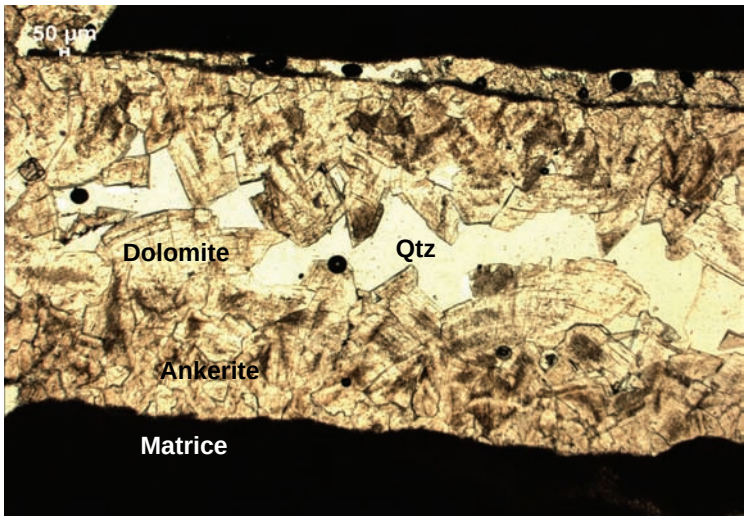
- Localement les espaces intergranulaires des dolomites sont remplis de **matériel noir** (m.o.??)

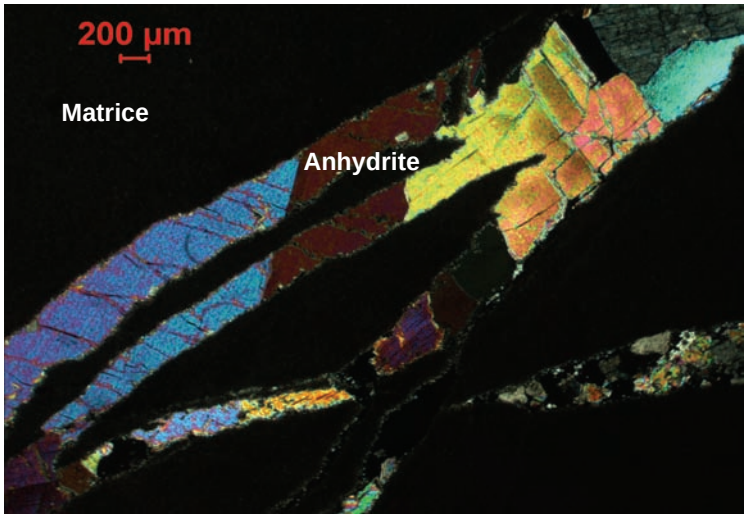
2- **<u>Fracturation</u>** et cristallisation de **calcite, dolomite, anhydrite et quartz**

3- **<u>Fracturation</u>** (plus fortement pentée relativement à la carotte) et cristallisation d'**anhydrite**

Remarque: même succession minérale que VMO2-92

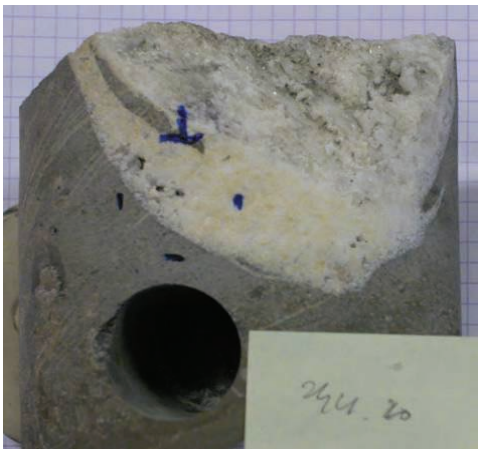


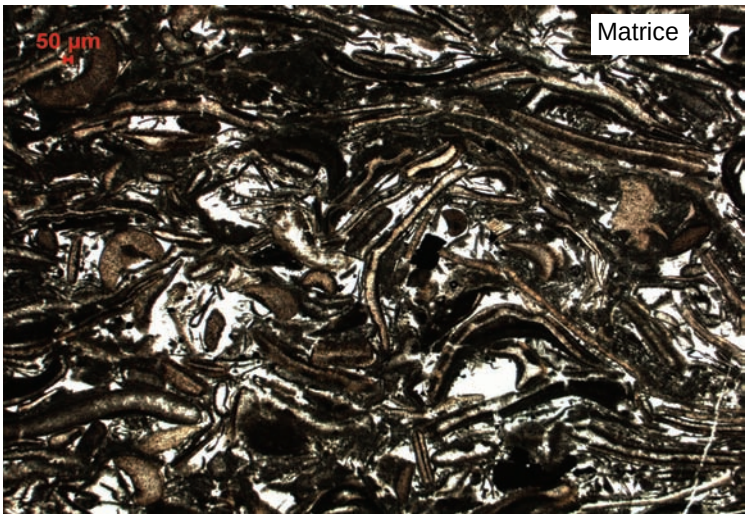

50 µm
Dolomite
Qtz
Ankerite
Matrice

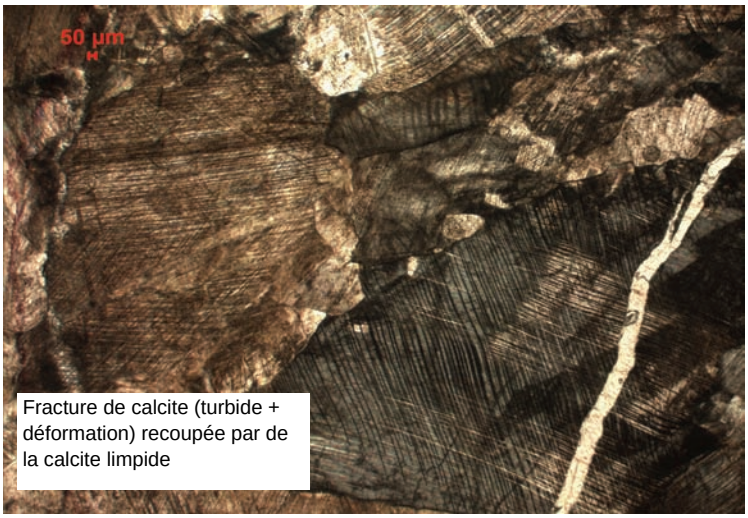

200 µm
Matrice
Anhydrite

LAME MINCE couverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2421,17 à 2421,22 m
N° LM	VMO2-89		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Calcaire bioclastique à lamellibranche	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Grainstone à packstone		

Constituants			Rq
Bioclaste	Lamellibranches abondants (>40%) (ph 3) Entroque Radiole Autres débris d'échin (ph 8-12)		Bioclastes un peu roulés
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Oolites (type α,β,γ) (ph 21 à 23)		Type α dominant
Clastique détritique	Pyrite framboidale Pyrite cubique abondante Très rare Qtz	10 µm 60 µm	Associée à la micrite Associée à la sparite
Matrice			
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée avec matrice micritique riche en framboïde de pyr et ciment sparitique localement remplacé par de la barytine		
Milieu de dépôt			
	Milieu marin de moyenne énergie, domaine restreint de plate-forme interne		
Diagénèse			
	- **Micritisation** des bioclastes (+ pyrite framboïdale 10 µm) - **Dissolution** moldique partielle puis cristallisation de **microsparite** équigranulaire (40 µm) dans les bioclastes - Veinules (<5µm de large) de calcite - Fracturation des bioclastes **(compaction)** - Cimentation par de la **sparite** hétérogranulaire, des espaces inter et intra-bioclastes, - Cristallisation de **pyrite** cubique (60X60 µm) - Localement remplacement du ciment sparitique par de la **barytine** à extinction onduleuse (ph 13 et 16 à 18) peut-être synchrone de la cristallisation de pyrite cubique (?).		
	- **Fracturation:** rectiligne à limites nettes avec les épontes, géodique, avec cristallisation locale de cx de **dolomite** (ph 26-27), sub-automorphe. Puis cristallisation de **calcite,** centimétrique. En bordure de la fracture les cx ont un aspect un peu sale et les clivages visibles sont parfois courbes (déformation).Ensuite les cx deviennent plus grands (max 5-6 mm), d'aspect plus sale (plus d'inclusions, plus de clivages déformés), traces de recristallisation nombreuses (fantômes) et de circulation aux joints de grains (ph 25). - **Fracturation** de la calcite turbide et déformée et cristallisation de **calcite limpide** (150µm de large) (ph 10)		




50 µm
Matrice

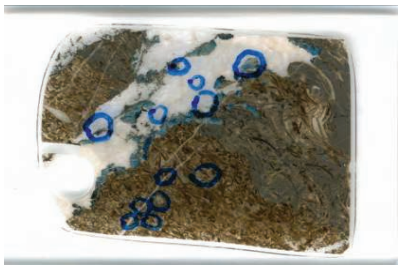

50 µm
Fracture de calcite (turbide + déformation) recoupée par de la calcite limpide

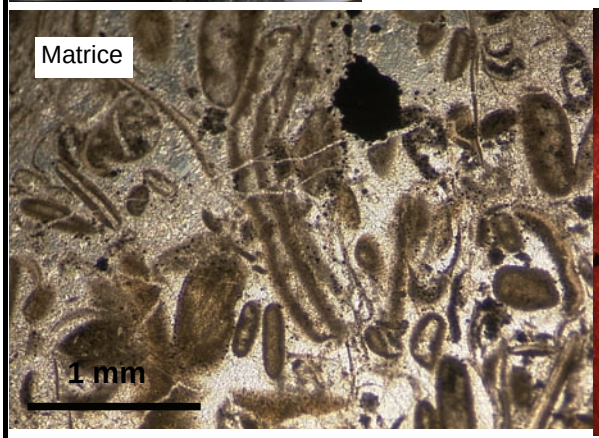
LAME MINCE découverte, horizontale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2419,65 à 2419,70 m
N° LM	VMO2-87		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Grainstone	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Grains jointifs		

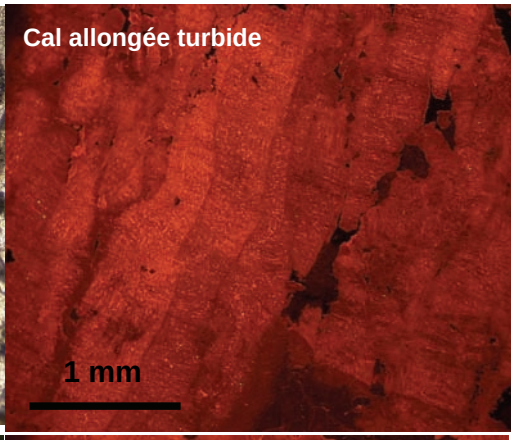
Constituants		Rq
Bioclaste	Lamellibranches Rares miliolidés	Bioclastes un peu roulés
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Oolite Pellet	
Clastique détritique	Pyrite framboïdale associée à la micrite des bioclastes Pyrite cubique abondante	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	Matrice micritique riche en pyrite et ciment sparitique à cristaux limpides	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin de moyenne à haute énergie (intertidal à infralittoral proximal)	
Diagénèse		

- **Micritisation** des bioclastes (CL-orange clair)
- Dissolution moldique et **microsparitisation** des bioclastes (CL-orange)
- Fracturation des bioclastes (**compaction?)**
- Cimentation par des cristaux de **calcite** spartitique limpides (CL-orange), qui présente une coloration claire à la base (FL)
- 1-**Fracturation (légèrement courbe)** et cristallisation de **pyrite** puis **calcite** très riche en inclusions, qui FL dans jaune et orange. Incluant de la **pyrite** cubique (50µm) puis de fines baguettes de **barytine,** qui remplacent la calcite. CL Calcite=orange vif dû aux nombreuses inclusions, non zonée, mais le fond luminesce dans les orange foncé.
- 2-**Fracturation** géodique et cristallisation de **calcite allongée** turbide (riche en inclusions). CL cal en cx allongés=orange vif dû aux nombreuses inclusions, non zonée ou très peu. Ensuite il y a précipitation de **calcite** (+++) (CL=légèrement zonée, cœur rouge clair, periph rouge foncé) et **dolomite** (+) (CL=noir rougeâtre), sans IF à Hc qui fluorescent, avec fragments **d'épontes** (CL = brûnatre) différentes des épontes de la fracture et présence de **matériel noir** dans les espaces intergranulaires (CL = noir+grains verts) (MEB = carbonate + pyrite). En FL ça ne fluoresce pas (ph8-11-12). La calcite est automorphe, limpide en LPNA et finement zonée en CL.
- **Fracture** fine de **calcite** recoupant tout

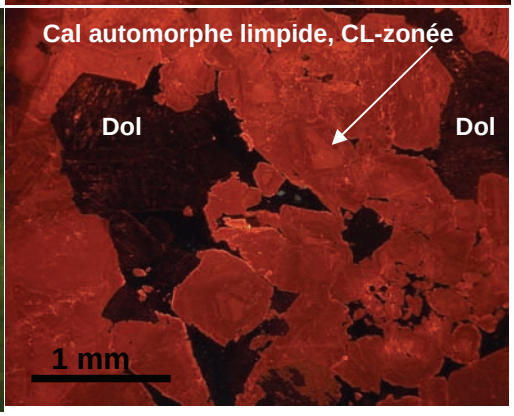
VMO2-88-LE

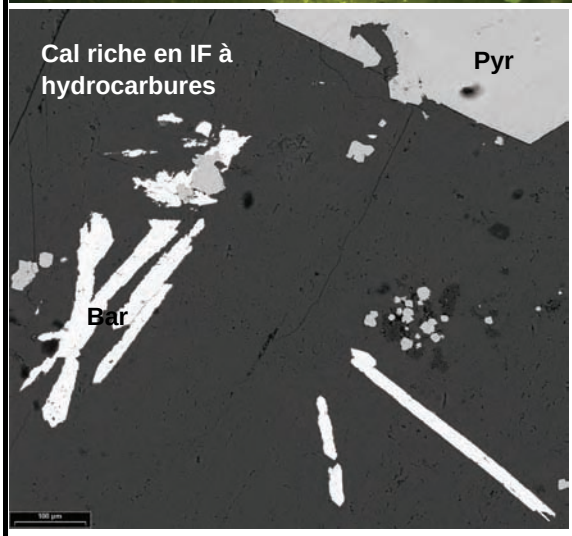



Matrice
1 mm


Cal allongée turbide
1 mm

100 µm
Pyr
Cal riche en IF à hydrocarbures


Cal automorphe limpide, CL-zonée
Dol
Dol
1 mm


Cal riche en IF à hydrocarbures
Pyr
Bar

LAME MINCE découverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2418,47-2418,52 m
N° LM	VMO2-86		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Calcaire micritique pyriteux	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone		

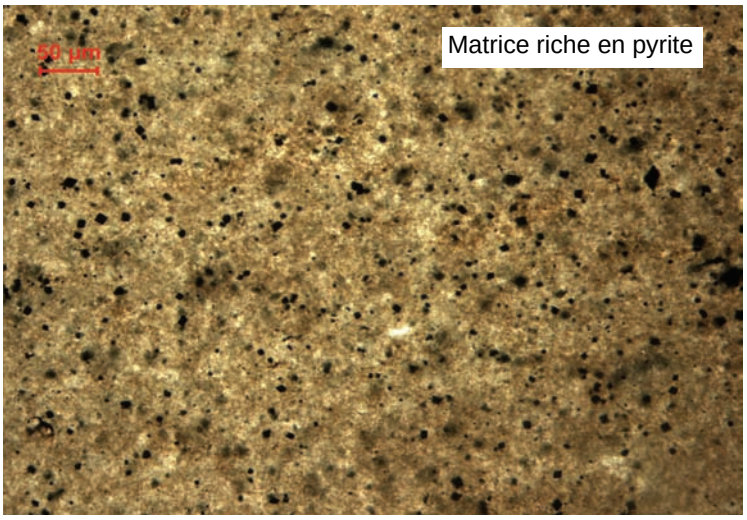
Constituants		Rq
Bioclaste		
Autre pellet oolithe intraclastes	Pyrites framboïdales nombreuses (5 µm) — 3 à 5 %	
Clastique détritique	Débris ligneux (ph2)	
Matrice		
carbonatée / argileuse / matière organique	Carbonatée micritique à microsparitique	
Milieu de dépôt		
	Milieu calme	
Diagénèse		

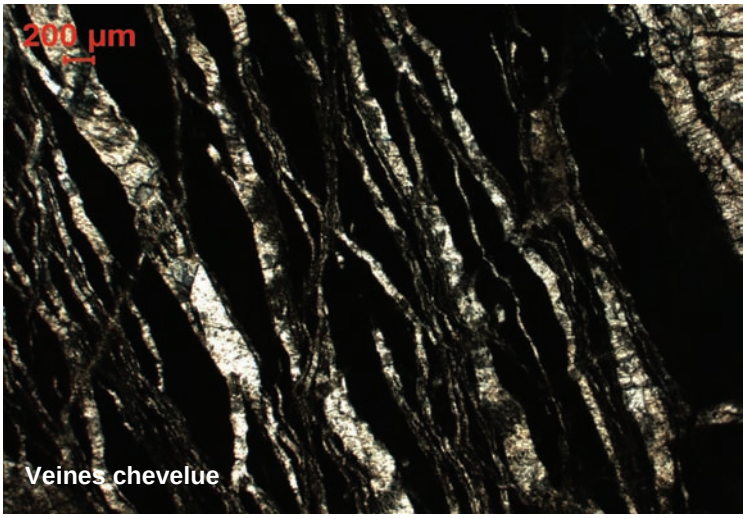
1-**<u>Fracturation:</u>** de forme irrégulière, à bords nets avec les épontes, plurimmtrique en épaisseur, fragments d'éponte nombreux dans la veine. Avec cx° associée de **calcite** et **pyrite** (ph4). La pyrite est sous forme d'amas mmtrique, de grains cubiques de 20 à 100 µm. La calcite est en grande plages cristalline de 3-4mm qui en LPA sont fortement irisées (bordure de LM?)

<u>Fracturation:</u> Veines chevelues, 200 µm de large, anastomosée, avec cx° de calcite en grande plages cristalline difficiles à distinguer les 1 des autres, de taille 600-800 µm (ph5). Le rejeu de ces fractures entraîne leur regroupement en fractures plus large (2,5 mm) dans lesquelles les grandes plages cristallines hétérogranulaire (jusqu'à 2 mm), conservent des lambeaux parallèles d'éponte (ph6-7)

<u>Fracturation</u> fracture cmtrique, avec cristallisation associée de **dolomite** et **calcite.** Cx de dolomite baroque, en grains 800 µm, qui semble précéder la calcite. La calcite est sparitique, plutôt anhédrale, en gds cx plurimmtrique (3 mm), à extinction onduleuse, riche en inclusion (turbide) et semblant déformée (ph8-9). Nombreux fragments d'eponte.

Situé dans la zone Z2 de production du forage





LAME MINCE découverte horizontale

Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2417,97-2418,02 m
N° LM	VMO2-85		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Calcaire biomicritique à lamellibranches et milioles	
Structure	agencement du dépôt	Rien		
Texture	agencement des grains	Wakestone à packstone micritique (ph 1-13)		

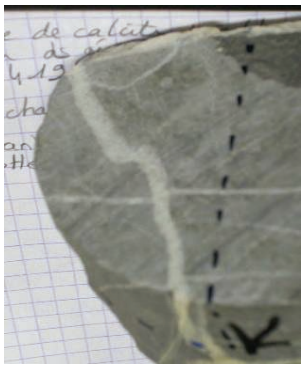
Constituants		Rq
Bioclaste	Lamellibranche (5%) (ph 6) Miliolidés (2%) (ph 2 à 4) Echinoderme (rare) et cx° syntaxiale (ph 5)	foraminifère benthique
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Qtz détritique arrondis et surtout anguleux (pas bien roulés) de taille importante (100 µm à 3 mm) (ph 8) Feldspath détritique (ph 5), arrondis Pyrite framboïdale dans matrice micritique et bioclastes Phosphate amorphe (1) (ph 7)	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin de moyenne énergie à calme (infratidal à intertidal)	

Diagénèse — Observations CL - FL - MEB

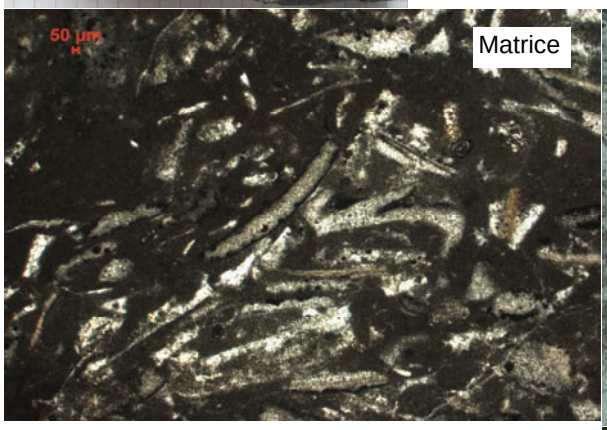
- **Micritisation** des bioclastes (ph 9-10).
- Dissolutiion moldique et **microsparitisation**
- Cristallisation de **calcite sparitique** hétérogranulaire, limpide, dans les bioclastes et les vides résiduels.

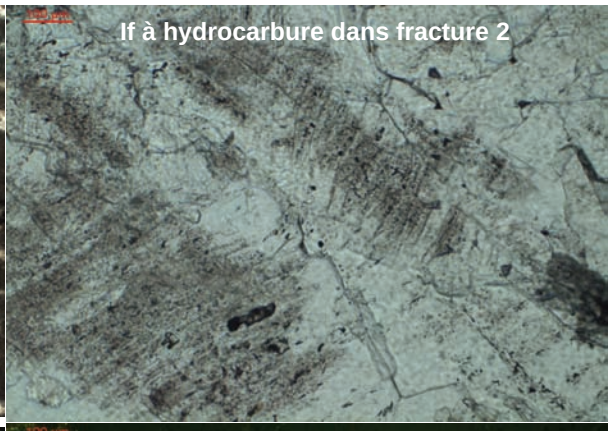
-1: **<u>fracturation</u>** et cristallisation de **calcite** avec un coeur riche en inclusions à quelques IF (FL-jaune regroupés par "paquets") et **dolomite** intersticielle (ank?), avec très peu d'IF fluorescentes. Distribution d'inclusions fluides fluorescentes, dans des plans secondaires de microcracks recoupant les 2 cristallisations (et la fracturation 2???). (CL cal=cœur orange vif, dû aux nombreuses impuretés, périph orange puis orange foncé) (CL Dol=noir rougeatre).

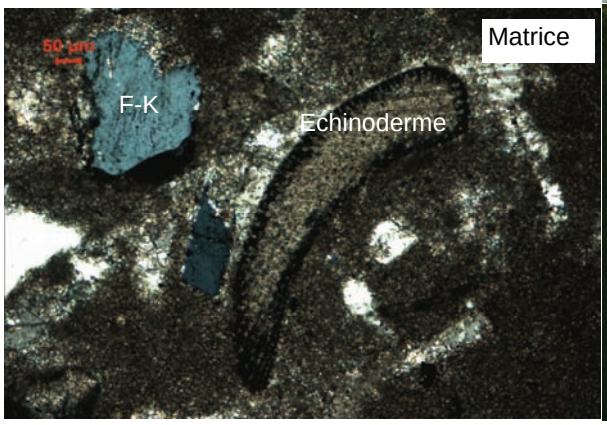
-2: **<u>fracturation</u>** dans une direction sub-perpendiculaire à la première avec cristallisation de **calcite en cx +/- allongés** légèrement **fibreuse** avec selon les fractures le coeur des cristaux riche en inclusions. Ces inclusions sont entre autres, des IF soit fluorescentes en jaune ou vert soit des inclusions aqueuses. Cette génération de calcite cristallise dans une fracture à la suite de la génération 1 avec des cx plus automorphes (CL Cal= orange vif au centre (incl), puis zonée, orange, orar

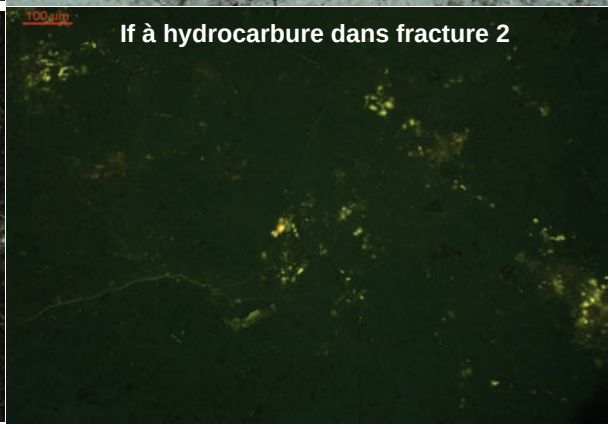


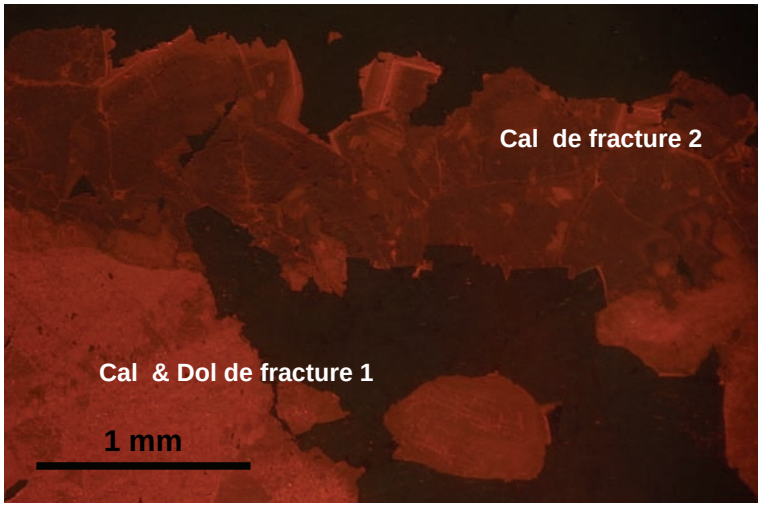
Situé dans
la zone Z2
de



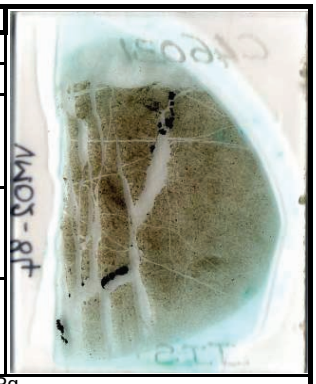






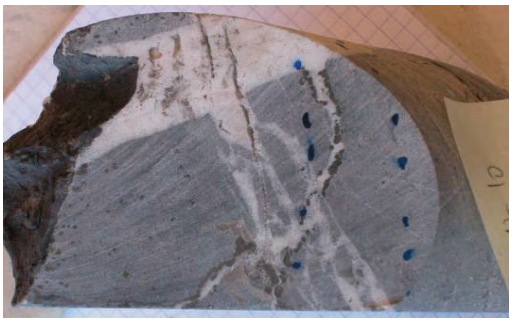


Grande LAME MINCE découverte horizontale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2417,07-2417,12 m
N° LM	VMO2-84		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Calcire biomicritique à biosparitique à qtz néoformés	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Packstone assez riche en matrice micritique (ph 1)		

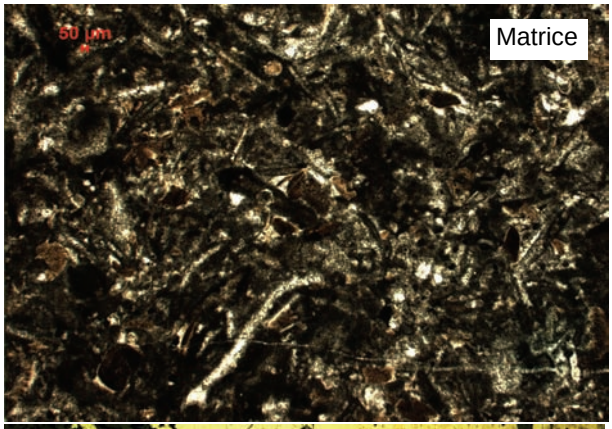


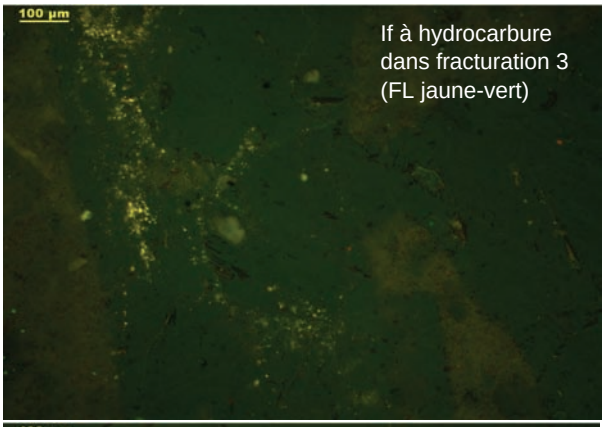
Constituants		Rq
Bioclaste	Lamellibranches Débris d'échin (2 %) et cx° syntaxiale de calcite (ph 2-3-4-9) Foraminifère benthique	
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Oolites (ph 8)	
Clastique détritique	Qtz anhédraux et euhédraux(néoformés) à inclusion circulaire de carbonates (nombreux 10-15 %) (ph 5), noir en CL Feldspath (bleu en CL) Débris ligneux Phosphate amorphe Pyrite framboïdale en quantité importante quand on se rapproche des fracture	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique et ciment sparitique	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin de moyenne énergie (intertidal à infralittoral proximal)	

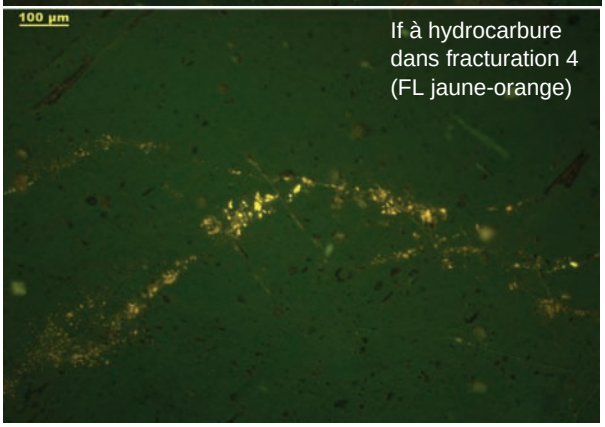
Diagénèse	Observations CL - FL - MEB
	-Cristallisation de calcaite syntaxiale autour des échinodermes, néoformation de quartz, micritisation des bioclastes et localement dissolution moldique/cristallisation µ-sparite - **Fracturation 1** et cristallisation de **pyrite** qui localement présente les aiguilles de la marcassite (ph 11), et matériel noir **(m.o.?)**, puis **calcite,** hétérogranulaire, sparitique (cx de 6 mm max), riche en inclusions et clivages marqués, extinction droite. La fracture est pluri-mmtrique, de tracé sinueux, ses bordures sont irrégulières. (ph 10). Les inclusions ne fluorescent pas ou peu. - **Fracturation 2,** +/- en relais rapproché, infra-mmtrique, légèrement sinueuse, et critallisation de **calcite** perpendiculaire aux épontes, mais pas franchement fibreuse. - **Fracturation 3,** en relais, pluri-mmtrique, bordures plus droites avec les épontes, de tracé assez droit, et cristallisation de **calcite** sparitique (cx > 6mm), hétérogranulaire, d'aspect plus limpide (que fracture 1), extinction droite. Cristallisation antérieure (?) de **barytine** (ph 12-13), à inclusions minuscules FL-orangêatre. Cette calcite présente des IF FL-jaune en nombre légèrement plus important que la fracture 1 - **Fracturation 4,** cmtrique, de tracé droit, et cristallisation d'1 cristal de **dolomite** baroque limpide aux épontes, sans inclusions fluides fluorescentes, suivie de **calcite sparitique**, hétérogranulaire (6 mm max), d'habitus plus allongé à l'intersection avec les autres générations de fractures, d'aspect sale (inclusions + clivages prononcés) surtout à l'ntersection avec les autre générations de fractures, extinction +/- droite. Cette calcite présente des IF fluorescentes dans des plans secondaires - **(Fracturation?)** dans petites veinules infra-200 µm, qui reprennent les fractures 2 avec une **calcite** d'habitus identique à calcite 2 mais de luminescence plus foncée en CL

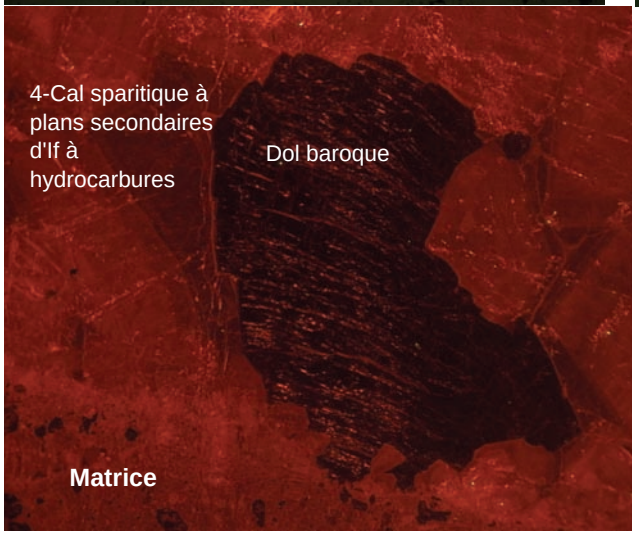


Situé dans la zone Z2 de production du forage







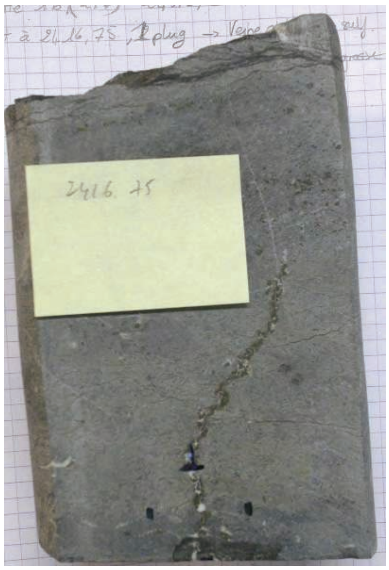


LAME MINCE couverte verticale

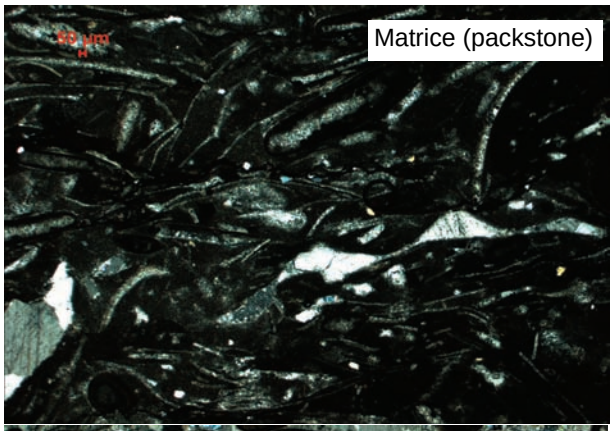
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2416,74-2416,79 m
N° LM	VMO2-83		**Age**	Rhétien
Carotte	16	**Nom Roche**	Biomicrite et biosparite sur deux niveaux distincts	
Structure	agencement du dépôt	Packstone à grainstone Pas de structure		
Texture	agencement des grains	Grains +/- jointifs, non inter-pénétrés		

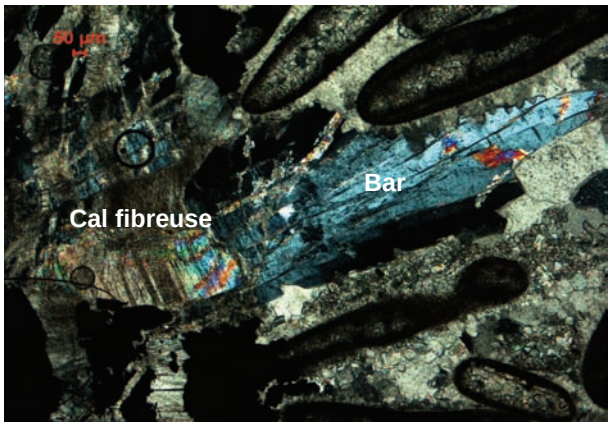
Constituants		Rq
Bioclaste	Gastéropode (1%) (ph 1-3) Débris d'échin (quelques) Lamellibranche (5%) (ph 4-6)	Bioclastes peu roulés
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Oolites de type α et composites	
Clastique détritique	Qtz détritique arrondi et polycristallin, infra-100 µm Glauconie (rare) Pyrite framboïdale associée à micrite des bioclastes Pyrite, de + en + abondante vers les fractures Feldspath (1)	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	Carbonatée sparitque à la base (ph 1-4) de la LM et micritique pour les reste (ph 2)	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin agité, restreint à ouvert, intertidal à subtidal de la plate-forme interne	

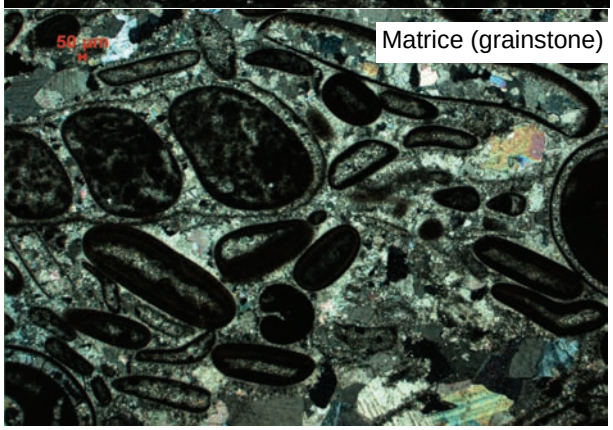
Diagénèse	Observations CL - FL - MEB
	- Cristallisation d'une **frange isopaque prismatique** (60 à 80 µm de large) de calcite à extinction ondulante, autour des bioclastes, uniquement à la base de la LM (dans zone à sparite) (ph 6)
	- **Micritisation** des bioclastes et pyrite framboïdale (CL micrite bioclaste=CL-orange + foncé que micrite matricielle (ph1))
	- **Sparitisation** des bioclastes (cx de 100 µm), avec calcite FL-vert clair à la base (CL sparite bioclaste=CL-orange ++ foncé (ph1-2))
	- **Cimentation** par de la **calcite sparitique** (cx jusqu'à 800 µm) assez limpide, à clivages peu nombreux mais bien marqués (CL sparite=CL-orange foncé ++ (ph2-3), puis cx zonés (coeur zonés irrégulièrement, puis périphérie rouge sombre), puis comblement par calcite orange clair (ph4))
	- **Stylolites:** sombres avec cx de qtz, non-FL. CL stylolite= noir (ph17)
	- Cristallisation de **barytine,** à extinction sub-droite (ph 5-6-7), Non-FL. CL brt=violet sombre
	- **Fracturation** et cristallisation de **pyrite,** localement poecélitique, 3mm, (ph 6) dans la fracture et dans la matrice. Au MEB elle est zonée.
	- **Fracturation** et cristallisation de **calcite syn-ouverture** fracturant la pyrite et recoupant la barytine, en cristaux fibreux (ph 6-7-8). Localement, IF FL-vert. CL cal syn-ouv=CL- orange clair (ph7)
	- Puis cristallisation de **calcite sparitique** (cx jusqu'à 1,4 mm), riche en inclusions, et clivages nombreux (ph 8-9). CL cal spar=orange clair et orange selon les zones (ph11-12).
	RQ Chronologie entre barytine et pyrite, non connue (ph5-6-7-8)

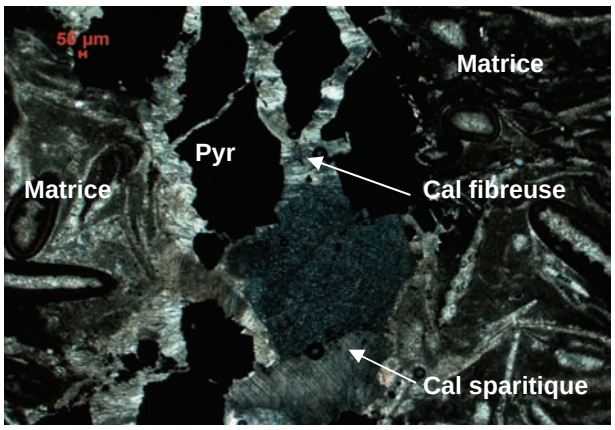


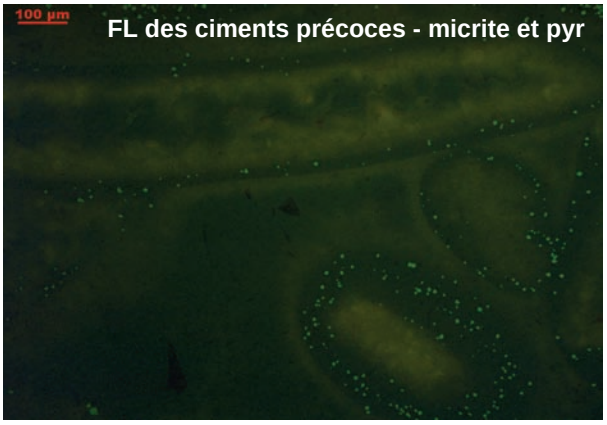
Situé dans la zone Z2 de production du forage

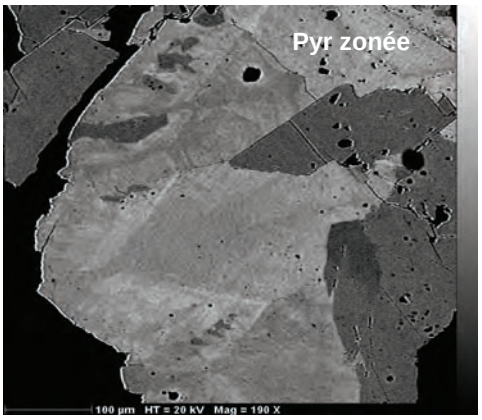










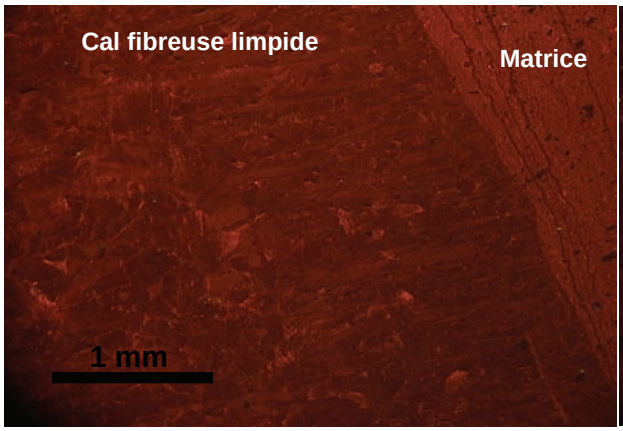


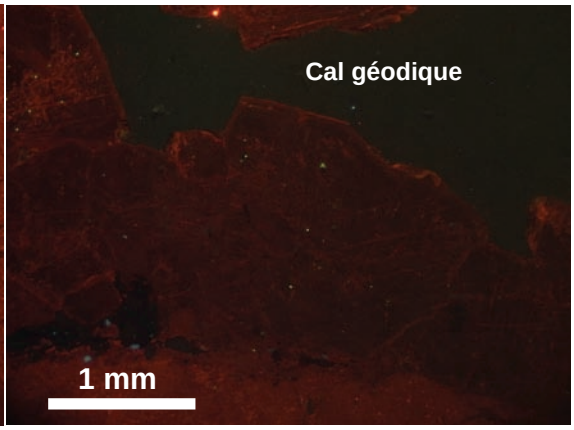
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2410,47-2410,52 m	
N° LM	VMO2-82		**Age**	Rhétien	
Carotte	15	**Nom Roche**	Calcaire micritique détritique		
Structure	agencement du dépôt	Stratification du sédiment ?			
Texture	agencement des grains	Mudstone quartzeux			

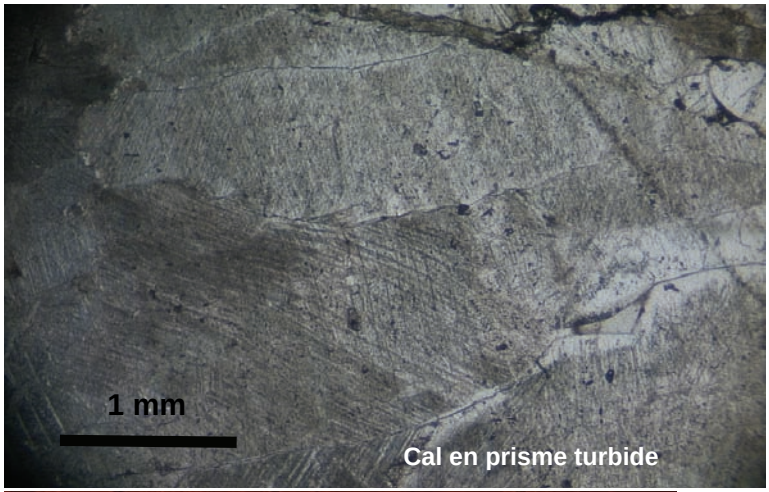
Constituants		Rq
Bioclaste		
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Qtz détritique (100 µm) Pyr framboïdale (10 µm) Autre opaque (gris terne, anguleux) Feldpath (rare) Muscovite débris ligniteux	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique	
Milieu de dépôt		
	Milieu de faible énergie, légèrement détritique (lagune saumâtre)	

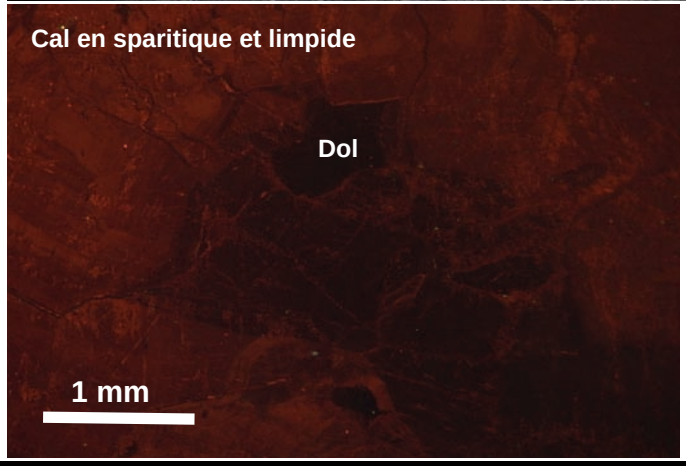
Diagénèse	Observations CL - FL - MEB
	- **<u>Fracturation:</u>** cristallisation de **calcite,** 100µm, rouge clair en CL et peu zonée, fibreuse au début devenant sparitique - **<u>Fracturation:</u>** cristallisation de **calcite** 100 µm turbide à faciès d'abord en large prisme(non zonée en CL, orange clair) devenant sparitique (5 mm) et limpide (CL zonée) et de **dolomite/ank** (rouge noir en CL) qui semble avoir cristallisé dans les pores intergranulaires de la calcite. - **<u>Fracturation:</u>** et cristallisation de **calcite** (rouge sombre) en petits cristaux (200µm) arrondis, ou en gros cx (600 µm) à bordures arrondies, **géodique.** Riches en inclusions, de fluorecescence globale vert bouteille. Puis remplissage des vides intergranulaires par du **matériel détritique** (plus ou moins rouge en CL), plus argileux, avec calcite microcrystalline, avec qtz et feldspath, fluo-vert clair. Microcracks inter-intragranulaire riches en IF, secondaires, FL-jaune, biphasée L+V à phase V petite.

Situé au top du Rhétien,
argileux…

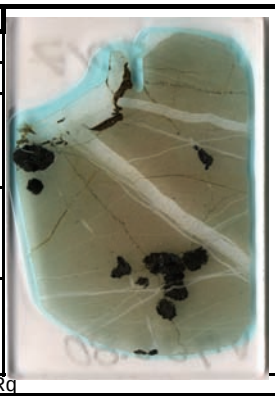








LAME MINCE découverte, verticale

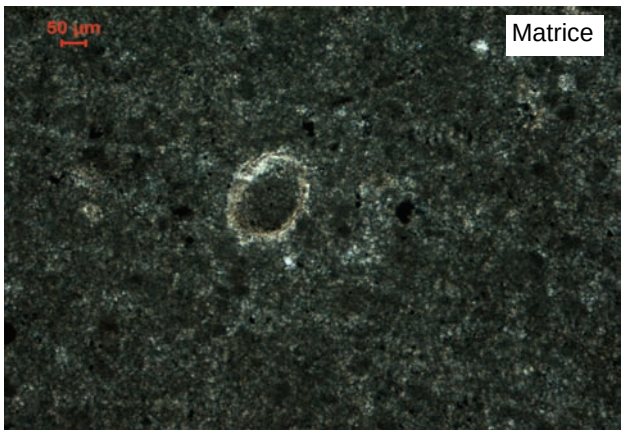


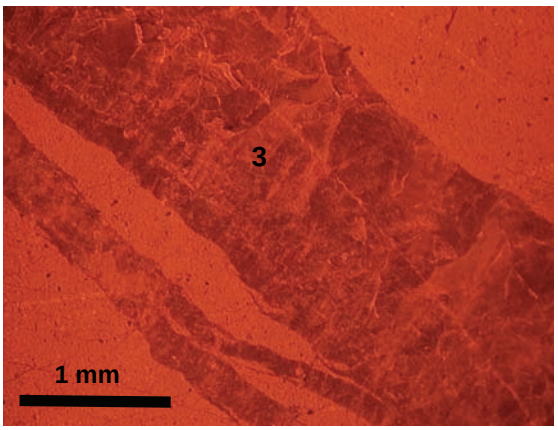
Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2408,48-2408,53 m
N° LM	VMO2-80	**Age**	Hettangien (BASE)
Carotte	15	**Nom Roche**	Calcaire micritique
Structure	agencement du dépôt		
Texture	agencement des grains	Mustone. Aspect noduleux très léger (ph 1)	

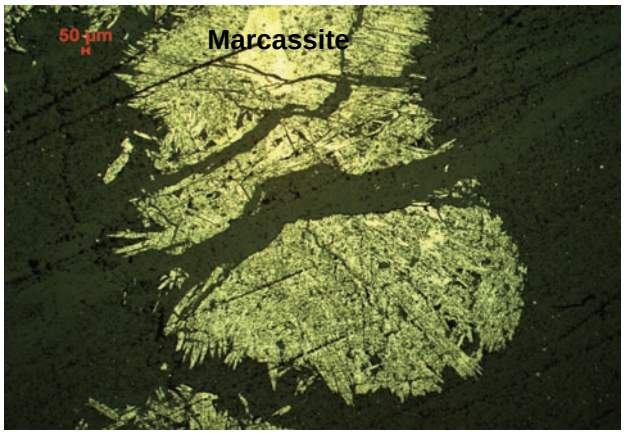
Constituants		Rq
Bioclaste	Annélides ? (ph 2 et 3)	
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Pyrite framboïdale (5µm) Débris ligneux Qtz détritique (rare)	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique		Carbonatée
Milieu de dépôt		
	Milieu calme, détritique (laguno-saumâtre)	

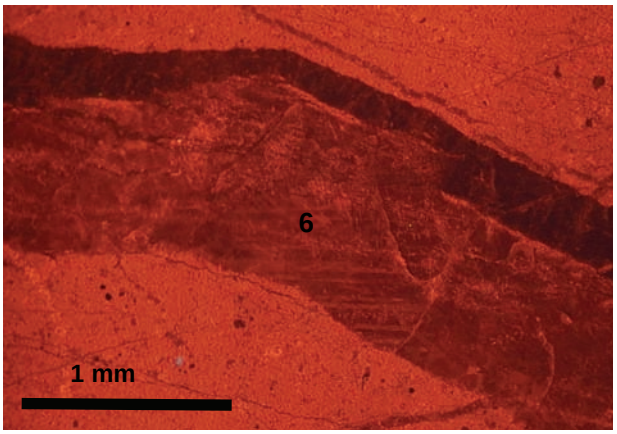
Diagénèse		Analyses
	1- Cristallisation de **marcassite** de taille pluri-mmtrique (5-6mm), éparse dans la roche 2- **Fracturation:** Veinules de 200 µm de large, sub-horizonatale, anastomosée, calcite fibreuse	En CL, la marcassite montre des inclusions de carbonates en quantité importante
	3-**Fracturation:** veines sur 3,2 mm de large avec 1 veine large (1,6 mm) et des petites infra-mmtrique qui forment un réseau lacérant les épontes avec de calcite sparitique (200 µm) hétérogranulaire. La plus large veine est remplie par 1 calcite sparitique (1,2 mm max), hétérogranulaire incluant le fantôme d'un ancien résau de veinules anatomosées. Rare IF FL -vert et orange ds microcracks inter-intragranulaires, et IF non FL (ph4-13-14)	2-Rouge clair en CL 3-Rouge + clair en CL
	4- **Fracturation:** Ensemble de veinules, sub-horizontales, anastomosées, 400 µm de large (pour l'ensemble), calcite assez fibreuse. Quelques microcracks perpendiculaires aux parois des fractures, avec IF-jaune et vert, biphasée L+V (ph12) 5- **Stylolites** de "pendage apparent" fort, à pics obliques, d'amplitude max 400 µm, remplis par du matériel marron (insoluble); associé à 1 calcite sparitique, dans des espaces allongés le long des stylolites.	4- Rouge sombre en CL
	6-**Fracturation:** Fracture de 1,2 mm de large, mais divisible en 2, avec la plus fine (250 µm de large) et la plus large (900 µm) séparées par un liseret d'épontes. La calcite de la petite veine est assez fibreuse, à clivages visibles, extinction droite\onduleuse. La plus grosse veine est cristallisée par de la calcite sparitique, hétérogranulaire, riche en inclusions, avec des indices importants de recristallisation à partir de veines anastomosées.	6- La fracture la plus fine est rouge + sombre. La fracture la plus large est rouge clair
	7?- **Stylolite** sub-horizontal, recoupant une veinule qui pourrait être synchrone de la fracturation 6. 8 ou 9-**Niveau argileux** à grains de qtz et de pyrite 9 ou 8-**Fracturation** et cristallisation de **calcite fibreuse**, syn-ouverture, limpide (sauf dans les zone où elle a recristallisée à partir de 5b.Extinction onduleuse. Rare IF FL-jaune et vert (ph16) 10-**Fracturation:** Veinules ouvertes de "pendage apparent" variable, de 100 µm de large, rempli partiellement de **matériel sombre** à orange (FL-jaune-orange à vert) (ph5-6-7)	8 ou 9- Rouge clair en CL

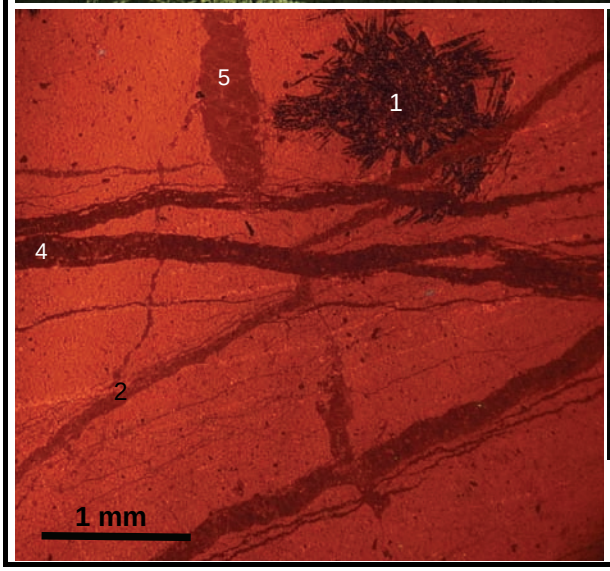
Base de l'Hettangien.
Indice de CO2

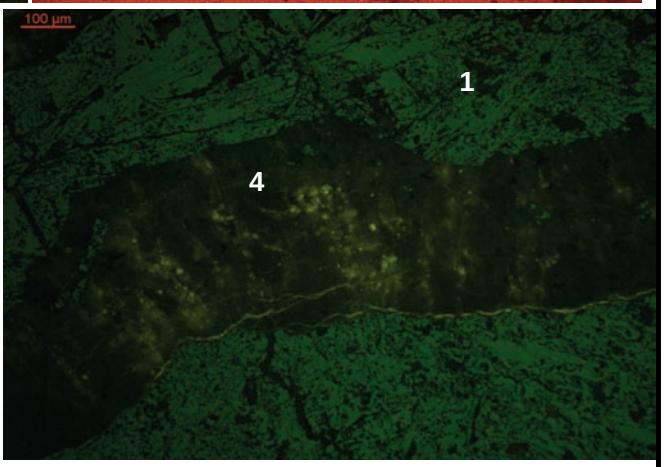












LAME MINCE couverte, verticale

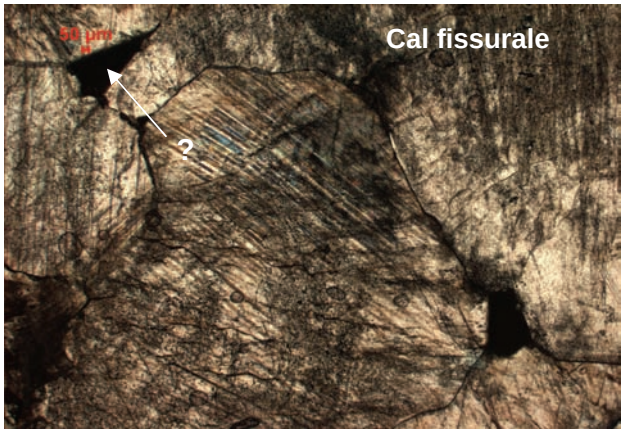
Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2407,47-2407,52 m
N° LM	VMO2-79	**Age**	Hettangien (BASE)
Carotte	14	**Nom Roche**	Calcaire micritique
Structure	agencement du dépôt		
Texture	agencement des grains	Mudstone (ph 1)	

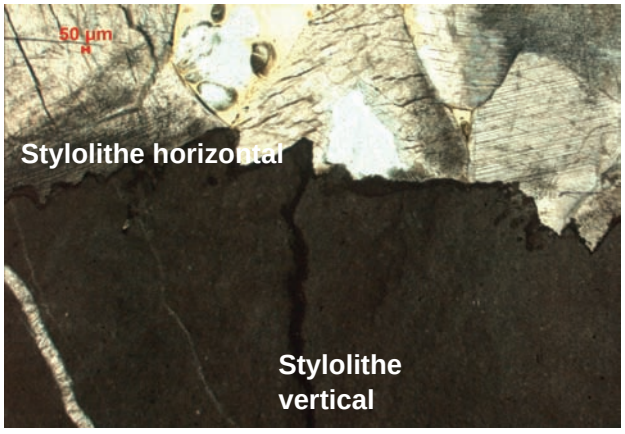
Constituants		Rq
Bioclaste	Anneau (1) (ph 5)	
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Pyrite (<10 µm) Débris ligneux Qtz (rare) Glauconie (1)	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique	
Milieu de dépôt		
	Milieu calme très peu détritique (laguno-saumâtre)	

Diagénèse Analyses

1- **Stylolite** vertical (ph 2)
2-**Fracturation** et cristallisation géodique de **calcite,** très riche en inclusions, clivages bien marqués, en grands cristaux sparitiques (6mm max) , hétérogranulaire, avec indices de recristallisation importante, IF biphasée L+V et monophasées V. Dans les espaces intergrains il y a matériel noir (m.o.?) (ph 3).
3- **Stylolite** bordant la fracture et semblant postérieurement la dissoudre (ph 2).
4- Veinule oblique qui semble recouper stylolite vertical et horizontal. (ph6)

Base de l'Hettangien.
Indice de CO2

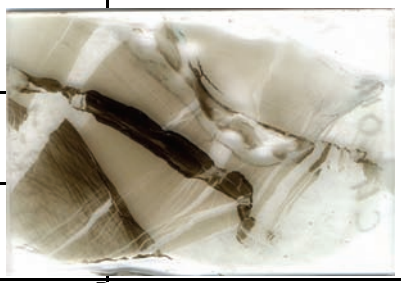




Grande LAME MINCE découverte, verticale

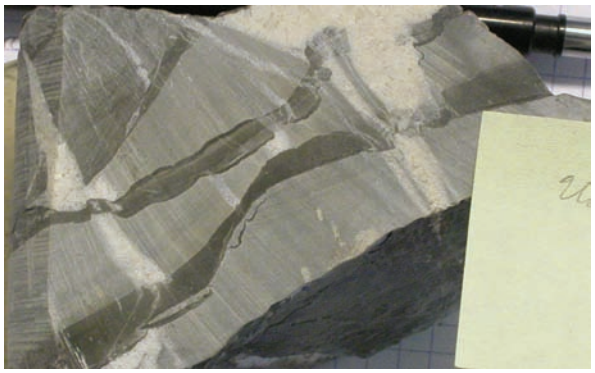
Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2406,67-2406,72 m
N° LM	VMO2-77	**Age**	Hettangien (BASE)

Carotte	14	**Nom Roche**	Calcaire micritique à microsparitique et lits argileux
Structure	agencement du dépôt	Litage léger de la roche, marqué par des niveaux plus clairs contenant des qtz et des carbonates	
Texture	agencement des grains	Mudstone (micrite à microsparite) (ph 00)	

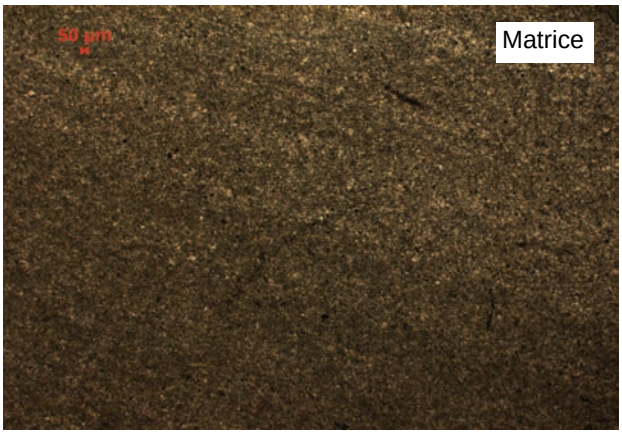


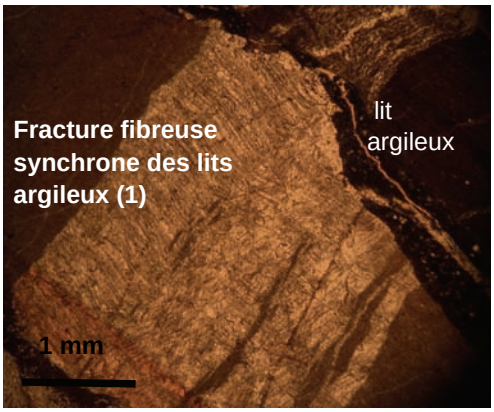
Constituants		Rq
Bioclaste		
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Pyrite framboïdale et cubique dans matrice Quartz Muscovite Glauconie (qques) Débris ligneux	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée	
Milieu de dépôt		
	Milieu confiné	

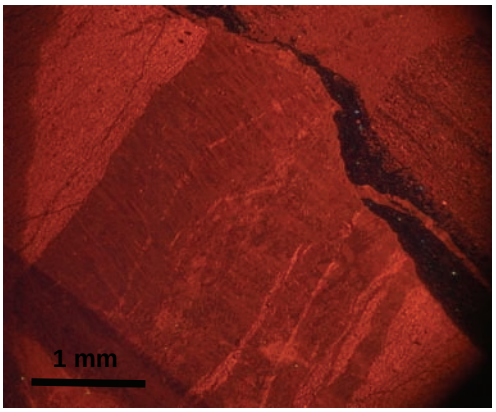
Diagénèse		Analyses
	Réseau de fractures sub-perpendiculaire aux lits argileux	
	1-**Fracturation :** Réseau de veinules chevelues de calcite fibreuse (ph 1) recoupant +/- les niveaux argileux, déformés +/- par les niveaux argileux (ph 2)	CL : Pas de zonation pour calcite fibreuse et calcite riche en inclusions FL
	2-Recristallisation de la calcite 1 par de la calcite en cx plus grands, allongés, très riches en inclusions très petites (IF ?) qui conservent l'aspect chevelu sur une largeur de 3,6 mm, clivages très marqués (ph 3)	
	3-Cristallisation de calcite sparitique en grands cx (5mm max), clivages marqués et ponctuellement courbes; certaines bordures de cx sont plus limpides que le coeur plus riche en inclusions (ph3-4). Ces bordures limpides apparaissent orange plus foncé en CL (Localement et tardivement il y a eu une circulation à l' intergrain, avec de la calcite + ferreuse/- manganézifère).	La calcite "3" est légérement zonée
	(4)- Fracturation Fractures remplie de calcite limpide, pouvant recouper la calcite 3 ?--> CL	
	2 types de lits argileux: #épais, de granulométrie plus fine, moins détritique, plus pyriteux (sous forme de lentilles alignées dans le niveau, contenant de petites veinules perpendiculaires). Semble s'être mis en place avec les fractures de calcite #fi en place après les fractures de calcite chevelue, après la calcite fibreuse très riche en inclusions et après (??) la calcite sparitique en grands cx	
	Les fractures 1 et 2 semblent synchrones des lits argileux. Les fractures 3 et 4 semblent postérieures aux lits argileux.	

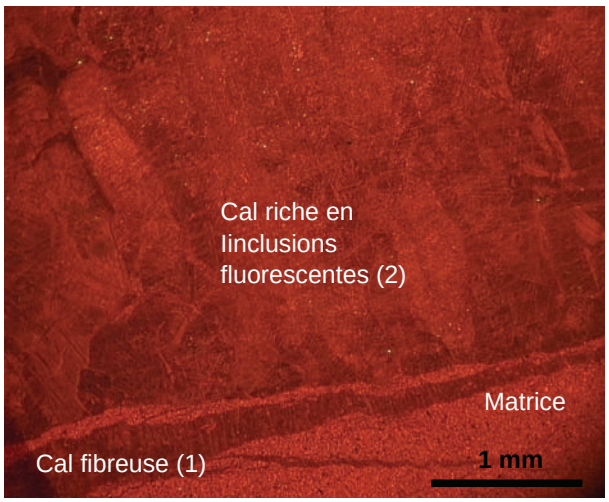


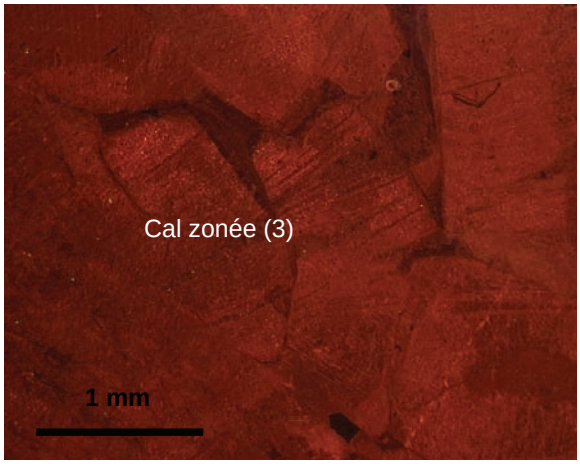
Base de l'Hettangien.
Indice de CO2

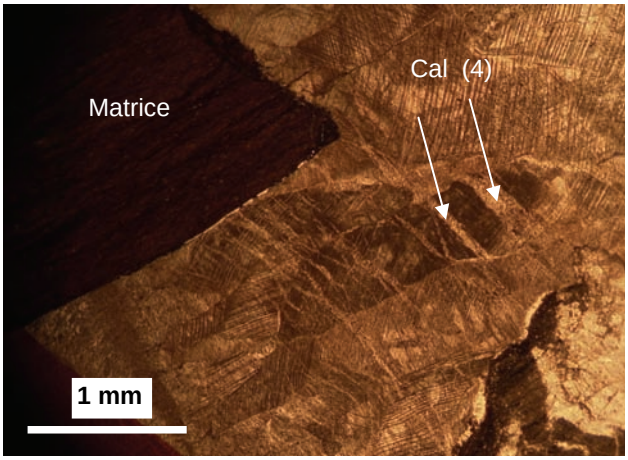












Grande LAME MINCE découverte

Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2405,47 - 2405,52 m
N° LM	VMO2-76		**Age**	Hettangien (BASE)
Carotte	14	**Nom Roche**	Calcaire à niveau biomicritique et niveaux quartzo-argileux	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Wakestone		

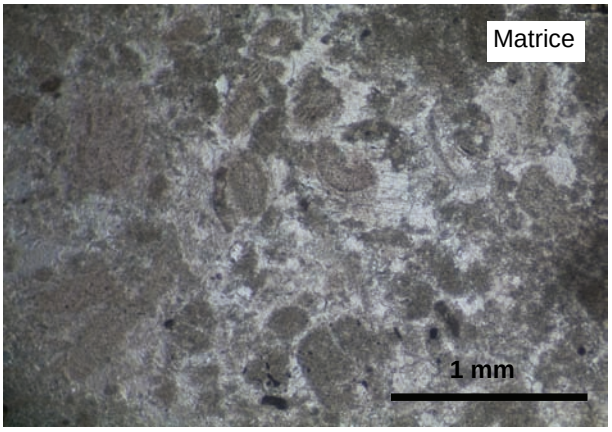
Constituants		Rq
Bioclaste	Gastéropodes (<1%) Débris d'échinodermes (<1%)(+ cristallisation syntaxiale, CL zonée)-radiole d'oursin Fin lamellibranche long (<1%) Rares ostracodes	Les bioclastes ne sont pas micritisé et certains ont gardé leur structure originelle.
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Pyrite framboïdale 10 µm (<1%) Qtz détritique anguleux (~80 µm) (<1 %) Feldspath (CL-bleu)	Niveau quartzo-argileux : rares glauconies, quartz anguleux (60 à 80 µm) (35 à 60 %), pyrite en framboïdes agglomérés (60 µm), calcite (10%) avec des zones où l'on a cx° de calcite sparitique (~120 µm de long)

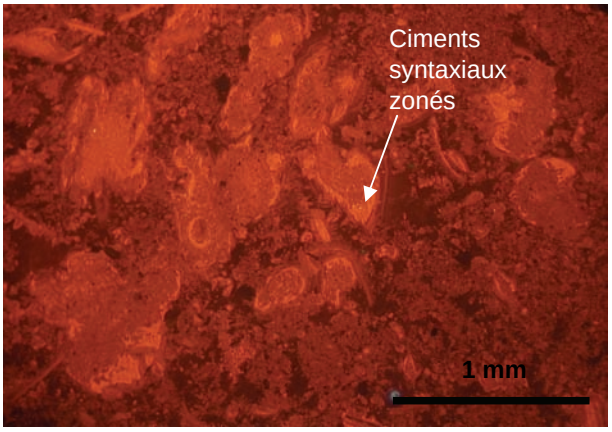
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique

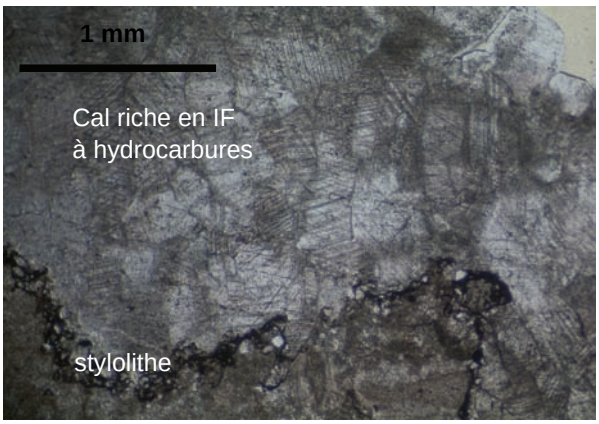
Milieu de dépôt	
	Mileu de moyene énergie, infratidal à subtidal

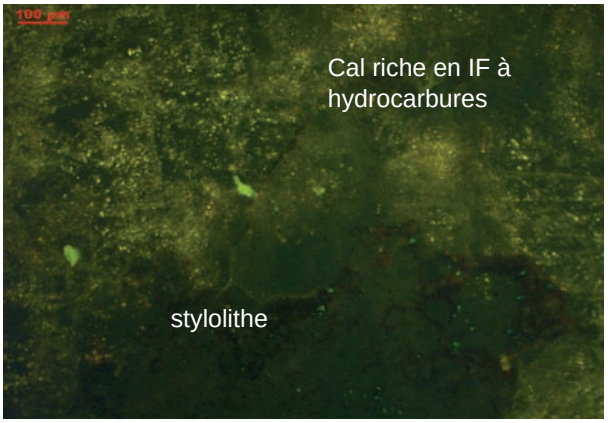
Diagénèse	Analyses
	Cristallisation de ciments syntaxiaux zonés en CL. Dissolution moldique et cristallisation de calcite de CL homogène orange sombre 1 - Cristallisation de ciment sparitique dans des vacuoles (CL orange sombre). 2 - Formation des **<u>lits argileux</u>** (compaction?) 3 - **<u>Fracturation</u>** droite, verticale, à remplissage géodique. Cristallisation de **calcite** en cx allongés (800µm), assez turbides, +/- maclés, riche en IF à hydrocarbures, pas zonée en CL. Cette génération est antérieure aux stylolithes qui la dissolvent en partie, en bordure. Puis cx° locale de **dolomite** baroque, à CL rouge noir (dissolution?). Puis cx° de **calcite allongée** (800x250µm) avec des zones peu/très turbides (FL-calcite riche en IF à hc), non zonée en CL. Elle ressemble à la première génération de la fracture. Puis cx° locale de **barytine** à extinction onduleuse. Puis cx° de **calcite sparitique** trapue (~1,6 mm) à coeur turbide (CL orange vif) et périphérie plus limpide, zonée en CL. FL-qques IF à Hc secondaires, géodique. Une deuxième génération de **dolomite** remplie les vides intergranulaires avec une CL rouge noir. En macroscopie la fracture recoupe clairement les lits argileux des épontes. Cependant en microcopie des stylolithes recoupent la calcite fissurale. Mais l'échantillon n'est pas orienté.

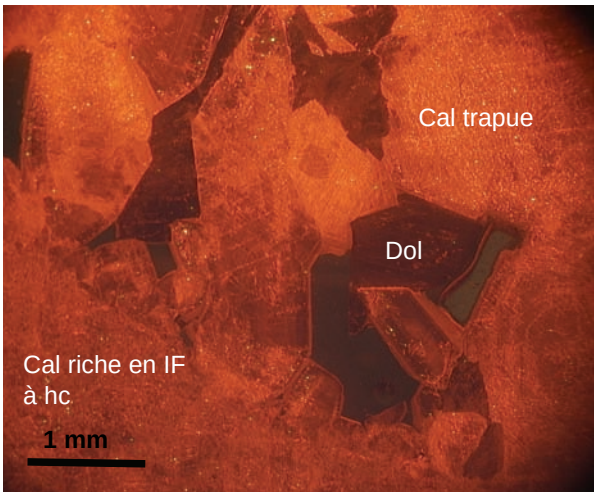
Base de l'Hettangien.
Indice de CO2





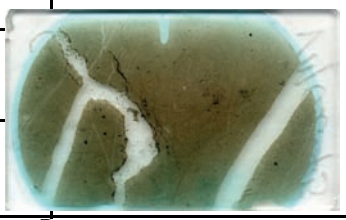






LAME MINCE découverte verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2353,47-2353,52 m
N° LM	VMO2-75	**Age**	Hettangien (TOP)
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire biomicritique



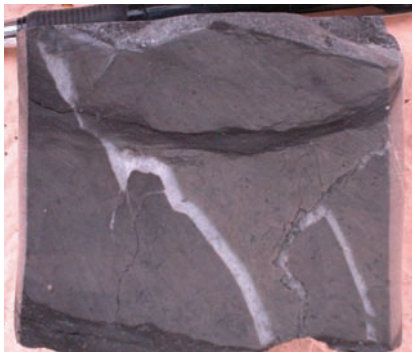
Structure	agencement du dépôt	
Texture	agencement des grains	Micritique avec 15-20% de constituants, de type mudstone wakestone (ph 00)

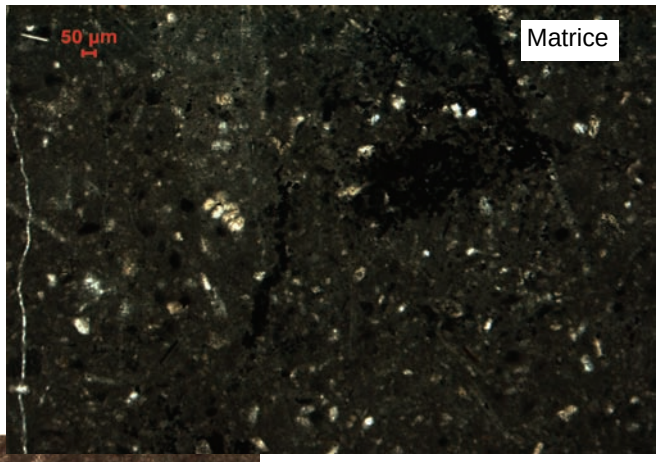
Constituants		Rq
Bioclaste	Annélides Lamellibranche Spicule Débris d'échinoderme 2 brachiopodes (ph 1) Radiolaire	Eléments (détritique ou bioclastique) de 50-100 µm Bioclaste dont le remplissage sparitique est localement brunâtre en LN et fluo vert en FL (ph7) (--> silicification?)
Autre pellet oolithe intraclastes		
Clastique détritique	Qtz Pyrite abondante (dans matrice et bioclastes) localement en amas (ph2)	

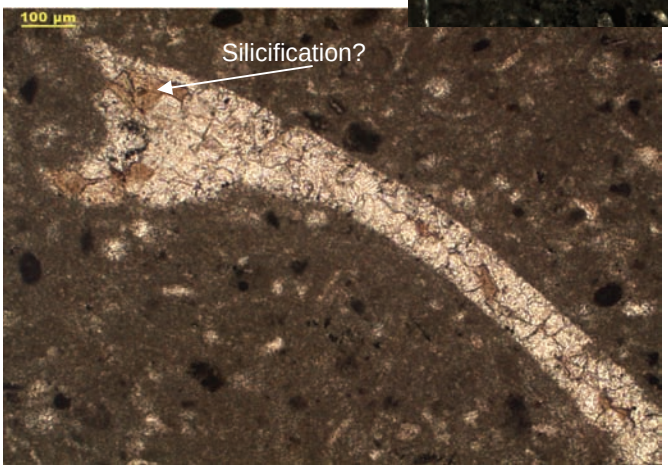
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	Carbonatée micritique

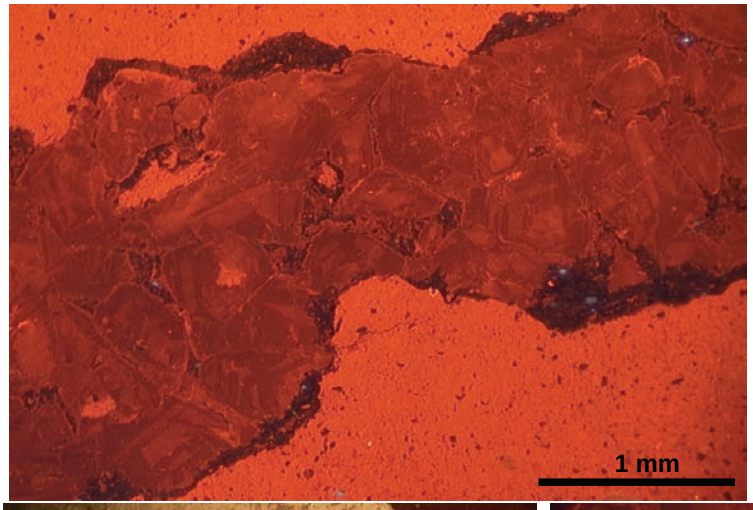
Milieu de dépôt	
	Milieu calme (infralittoral distal)

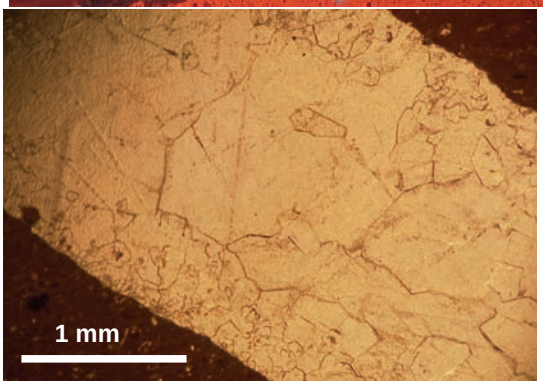
Diagénèse		Analyses
	1- **Fracturation:** Fracture irrégulière associée aux **stylolites** (ph 3-6), de tracé irrégulier, limites avec les épontes, nettes mais ondulées. Les bordures sont tapissées de matériel correspondant aux stylolites (ph 4). Ce même matériel se retouve dans la fracture aux intergrains (ph 5). Ce matériel ne fluoresce pas (ph1-2). Cristallisation de **calcite** sparitique, sub-équigranulaire, jusqu'à 1,2 mm, à grains un peu "arrondis", limpides (sauf quelque uns) Les stylolites sont de tracé irrégulier et obliques.	*Cathodo*
	2- **Fracturation:** Fracture oblique recoupant les stylolites et venant s'amortir sur la fracture 1. Cette fracture est rectiligne, de bordure nette et droite avec les épontes (ph7) de largeur 2 mm, avec cristallisation de **calcite** sparitique (800 µm max), hétérogranulaire, limpide. Cette calcite sparitique contient une "guirlande" de calcite en plus petits cx, riches en inclusions (ph9) **Fracture identique à la 2** (ph8) large de 3,3 mm, avec colmatage par une calcite sparitique de 50 à 400 µm, limpide, sauf quelques zones turbides de couleur brune.	CL: les grains présentent globalement un centre orange clair et une bordure orange foncé, mais la zonation est complexe
	Ensuite cristallisation en grand cx, de **calcite,** jusqu'à 2 mm, limpide, hétérogranulaire, à inclusions de petits carbonates, clivages peu visibles	CL: les grains présentent de faible zonations mais irrégulières. Les zones de calcite riche en inclusions apparaissent orange plus vif.
	Ces deux générations de fracturations ne présentent pas d'IF fluorescentes	

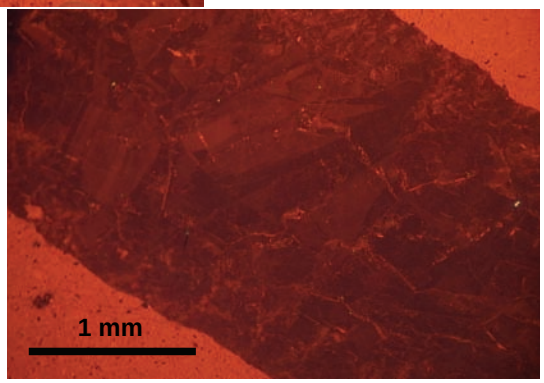



50 µm
Matrice


100 µm
Silicification?


1 mm


1 mm


1 mm

LAME MINCE découverte

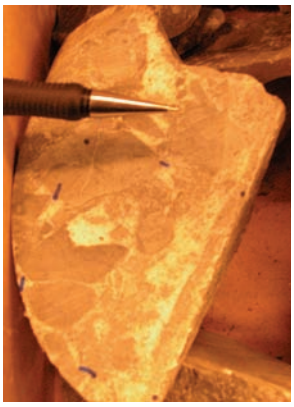
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2352,57-2352,62
N° LM	VMO2-74		**Age**	Hettangien (TOP)
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire micritique à bioclaste, brêchifié	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Wakestone (ph00)		

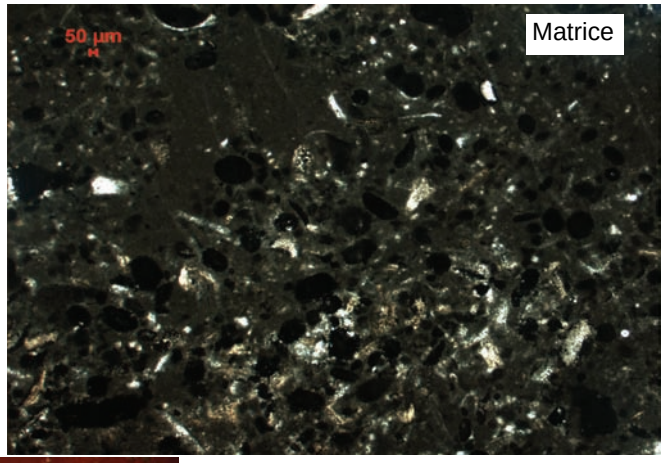
Constituants		Rq
Bioclaste	Débris d'échinodermes Lamellibranche (petits) Brachiopode	Eléments (détritique ou bioclastique) de 200 µm
Autre pellet oolithe intraclastes	Pellets sombre riche en micro-pyrite	
Clastique détritique Quartz bois m.o.	Pyritisation importante des pellets	

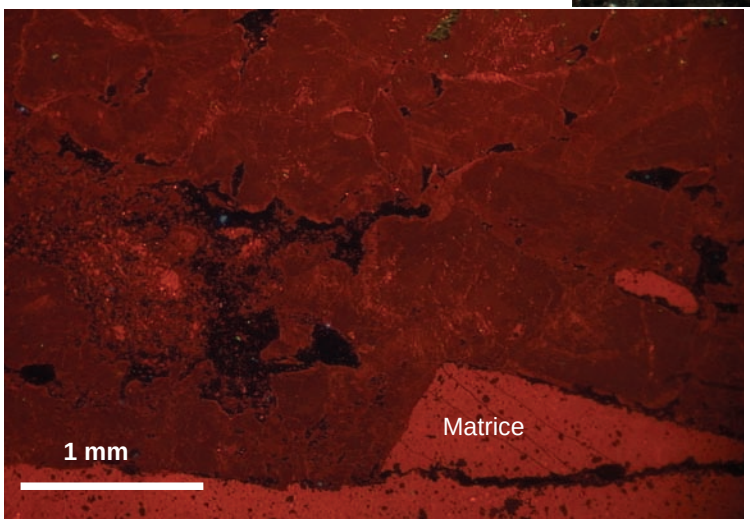
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique (CL orange vif)

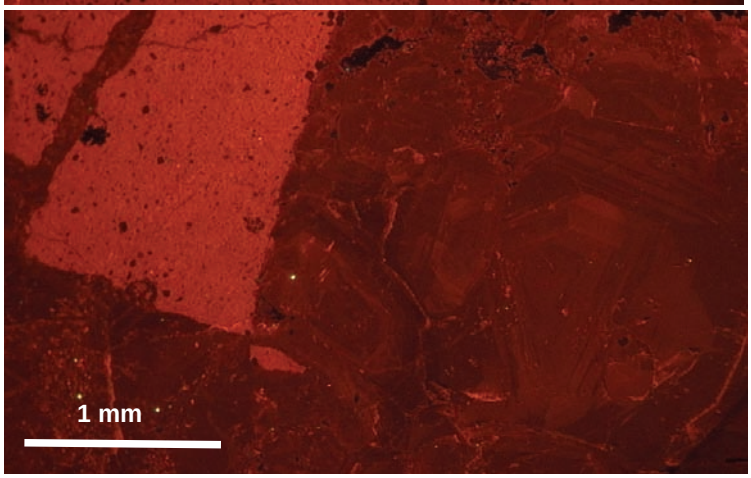
Milieu de dépôt
Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal à intertidal

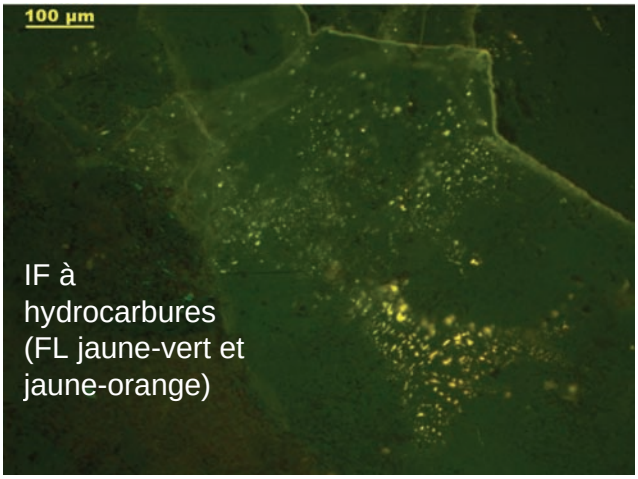
Diagénèse	Analyses
	CL: Pas de générations différentes, tout semble homogène.Dans la calcite, zonation visible mais irrégulière et complexe. Dans les espaces intergranulaires nous avons soit de la matrice (orange vif en CL) soit du matériel brunâtre (noir en CL) (m.o.?). A l'interface entre les épontes et la fracture nous avons localement du matériel brunâtre et noir en CL. Ce matériel ne fluorescent pas (ph2)
	Présence d'IF qui fluorescent jaune-vert et jaune-orange (ph3à6)
	Cette génération de calcite semble appartenir à la calcite III de part son faciès en CL




50 µm
Matrice

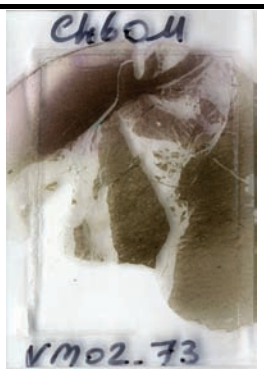

Matrice
1 mm


1 mm


100 µm
IF à
hydrocarbures
(FL jaune-vert et
jaune-orange)

LAME MINCE couverte, verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2352,22-2352,27 m
N° LM	VMO2-73	**Age**	Hettangien (TOP)



Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire microsparitique détritique et bioclastique
Structure	agencement du dépôt		
Texture	agencement des grains	Mudstone-Wakestone (ph 00)	

Constituants		Rq
Bioclaste	Débris d'échinoderme Spicules Lamellibranche Brachiopodes Ostracodes	Eléments (détritique ou bioclastique) de 100 µm
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Pellets ?	
Clastique détritique	Qtz Pyrite (dans matrice et bioclaste) et par amas Feldspath Débris ligneux	part de détritique assez important

Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	Carbonatée

Milieu de dépôt	
	Milieu de faible à moyenne énergie, infralittoral

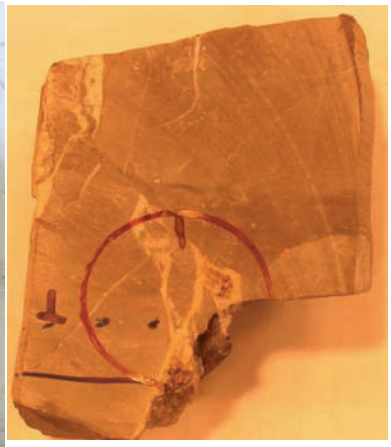
Diagénèse Analyses

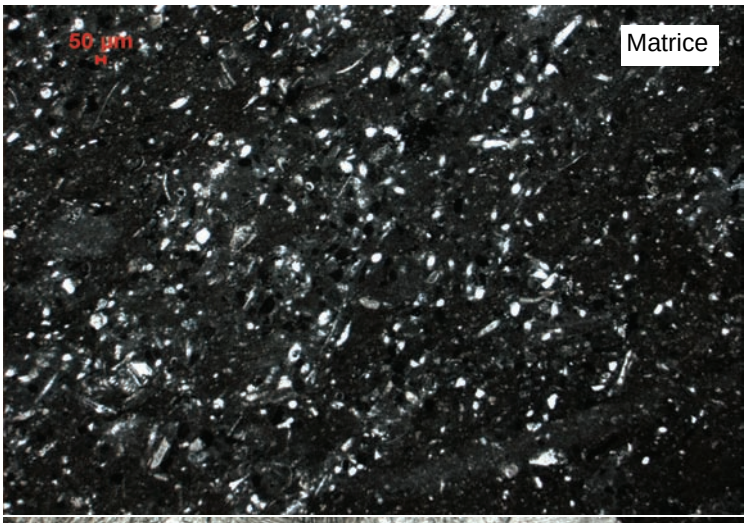
<u>Fracturation:</u> en fines fractures **chevelues** (associés aux lits argileux ou stylolithes). Les **lits argileux** sont constitués de: qtz, feldspath, carbonates, qques rhomboèdre de dolomite, phosphate amorphe, pyrite, veinules parallèles aux lits remplies de matériel **siliceux (?).**

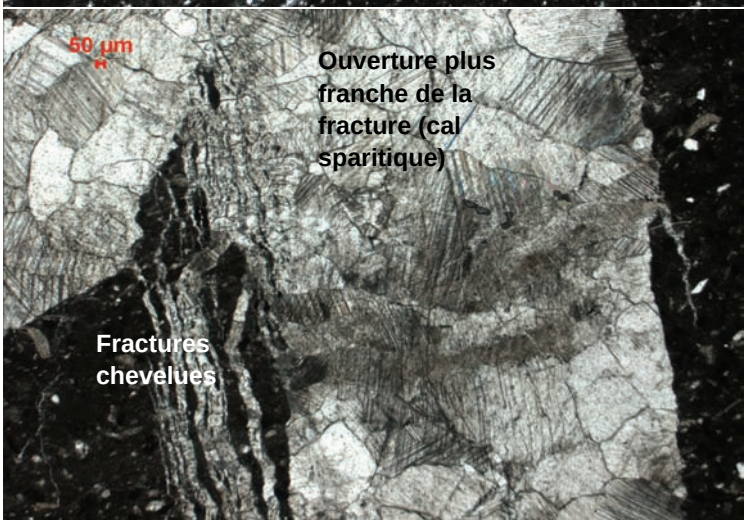
<u>Ouverture</u> plus larges avec **calcite** sparitique hétérogranulaire (max 2,7 mm) avec zones de cx d'aspect limpide et zones d'aspect sale (clivages prononcés et riches en inclusions), incluant des fragments d'épontes dont 1, montre une première génération de fractures chevelue infra-100 µm en largeur, qui pourrait correspondre aux fractures chevelue de VMO2-77 (ph 1) . Ces vacuoles recoupent également de petites veinules (50 µm) de "pendage apparent" variable, avec calcite. Elles incluent le matériel des stylolites, recoupés (ph2). Dans la partie gauche de la LM, les vacuoles s'arrêtent net dessous le niveau argileux. Dans la partie droite une partie de la vacuole est dans le niveau argileux.

<u>Fracturation:</u> Veinules opaque, fine, remplie de matériel sombre (pyr, matériel argileux, m.o. ?) (ph3)

La fracture de calcite est contemporaine de la mise en place du lit argileux.




50 µm
Matrice


50 µm
Ouverture plus franche de la fracture (cal sparitique)
Fractures chevelues

LAME MINCE couverte

Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2351,37-2351,42
N° LM	VMO2-72		**Age**	Hettangien (TOP)
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire biomicritique	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone (micritique à microsparitique) à wakestone (ph 0-1)		

Constituants		Rq
Bioclaste	Lamellibranches Débris d'échinodermes Spicules (qques)	Eléments (détritique ou bioclastique) de 100 µm
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Pellets Phosphates amorphes (ph1)	
Clastique détritique Quartz bois m.o.	Qtz Pyrite framboïdale dans la matrice Feldspath Niveau argileux horizontaux	

Matrice

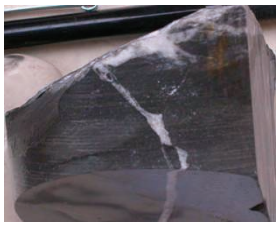
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée

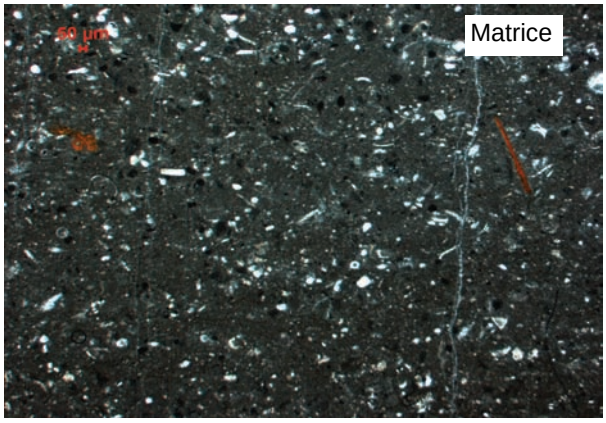
Milieu de dépôt

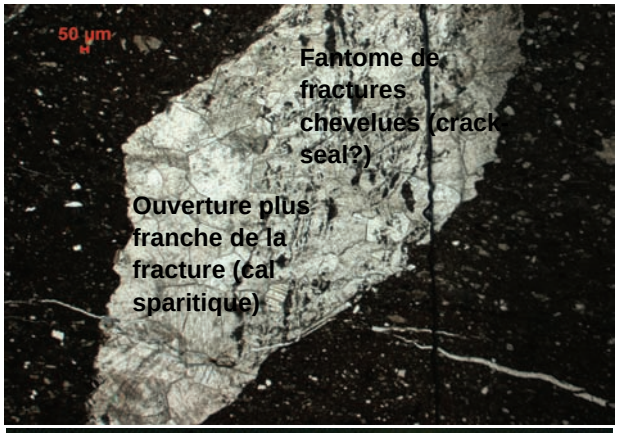
Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal

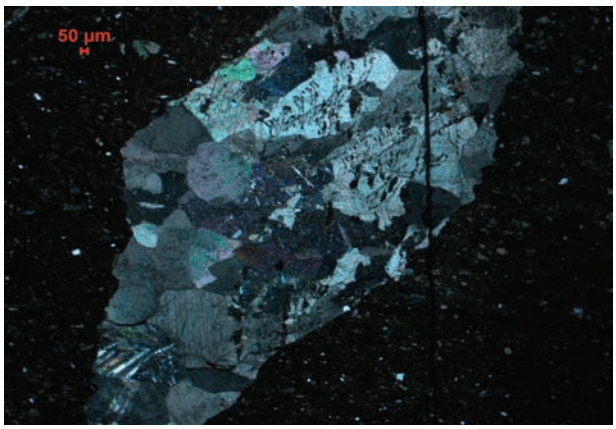
Diagénèse Analyses

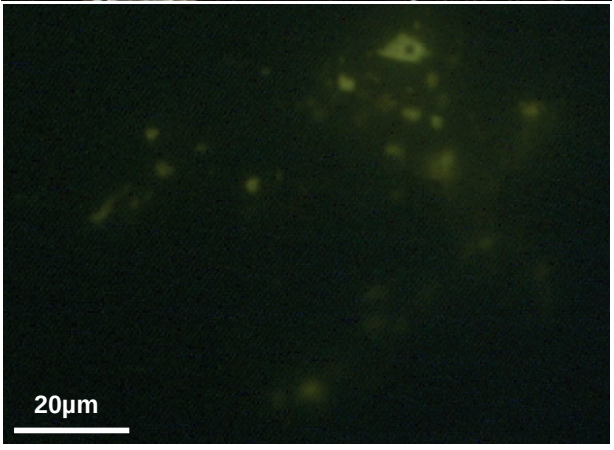
1- **<u>Fracturation:</u> Réseau** de veinules **calcitiques** chevelues (100 µm de large) (ph2) dans le niveau argileux sub-horizontal, avec cristallisation de calcite en petits cx (infra-50 µm), puis cristallisation de calcite spartitique (jusqu'à 800 µm) (ph3).
Ces **Veines** chevelues se retrouvent en bordures de la fractures verticales et en fantômes dans le "pull-apart"
2-**<u>Ouverture</u> <u>franche</u>** et cristallisation de **calcite** sparitique sub-homogranulaire (jusqu'à 1,2 mm) dont l'allongement des cx est grossièrement perpendiculaires aux épontes (donc sub-horizontales). Dans les espaces intergranulaire, présence de matériel **argileux** similaire aux stylolites bordant la fracture (ph7). Rares IF fluorescentes.




50 µm
Matrice


50 µm
Fantome de fractures chevelues (crack seal?)
Ouverture plus franche de la fracture (cal sparitique)

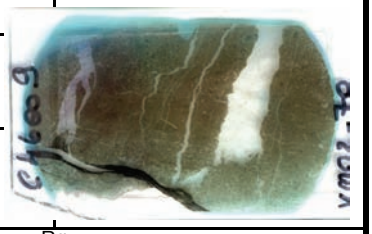

50 µm


20µm

LAME MINCE découverte, non polie, verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2349,72-2349,77 m
N° LM	VMO2-70	**Age**	Sinemurien

Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire de texture wakestone, à niveaux argileux et niveaux plus ou moins bioclastiques, à 2 veines
Structure	agencement du dépôt		
Texture	agencement des grains	Zone de texture mudstone (ph0) et zone de texture wakestone (ph1)	

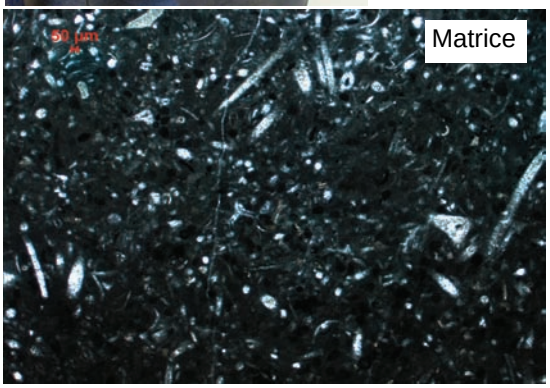


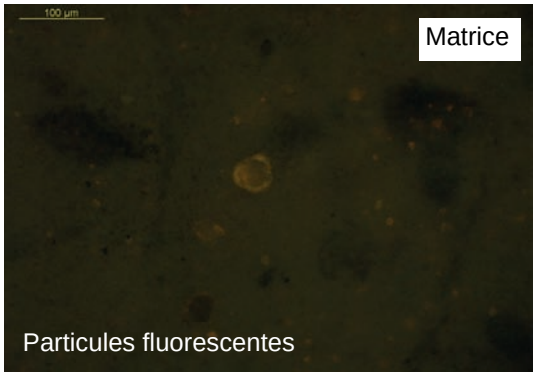
Constituants			Rq
Bioclaste	Spicule (5-10 %) Débris d'échinodermes Lamellibranches Sphère homogène		Eléments (détritique ou bioclastique) de 200 µm
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique	Pyrite dans bioclaste et matrice Qtz (75 µm) Nombreuses particules FL-oranges Quelques feldspath ? (CL-bleu)		

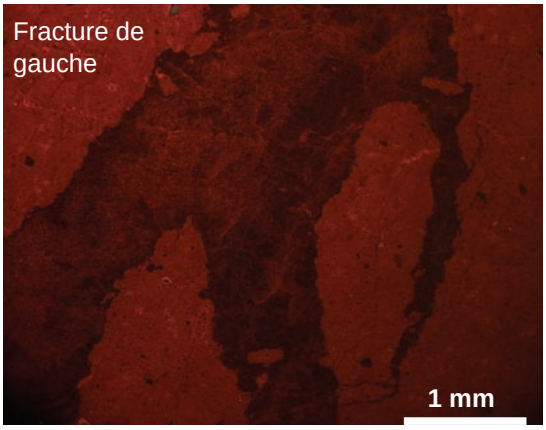
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique (riche en particules FL-orangâtre (ph1-4-5) (?))

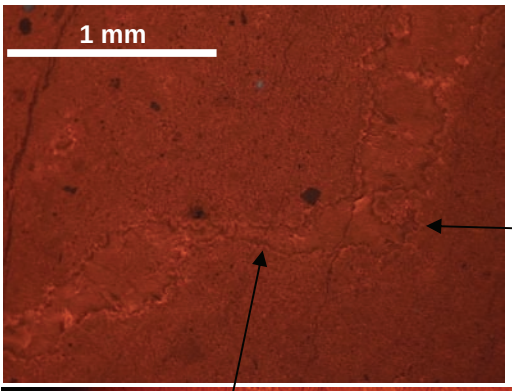
Milieu de dépôt	
	Milieu de faible à moyenne énergie, infra à intertidal

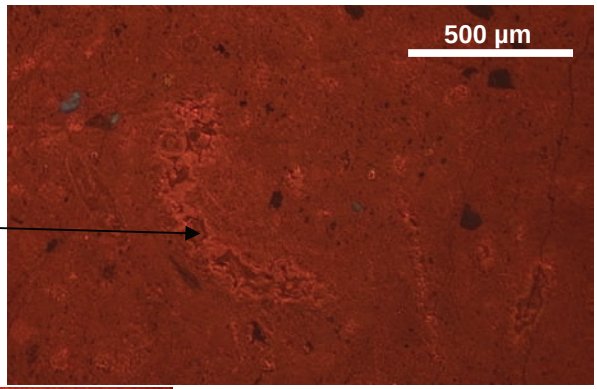
Diagénèse		Analyses
	Les veines ne traversent pas le niveau argileux de matériel insoluble: ces **veines** semblent **synchrone** au **lit argileux**. En macro ces veines sont courtes et coniques. 1-**Lit argileux** très sombre contenant: qtz, carbonates, feldspath (1), et veinules de matériel siliceux (ph7) Lit argileux très sombre contenant: qtz, carbonates, feldspath (1), et veinules de matériel siliceux (ph7), particules qui FL-orangeâtre comme dans la matrice (ph11) -**Veine à gauche** dans la LM (ph2):sinueuse, à bordure avec les épontes assez irrégulières, se **ramifiant,** pluri-mmtrique, avec cristallisation de **calcite** sparitique,à cx de 1,4 mm max, hétérogranulaire, riche en inclusions et à clivages marqués localement, incluant des fragments d'épontes . Aucune fluo visible -**Veine à droite** dans la LM (ph3): large jusqu'à 7mm de large, tracé droit, bordure avec les épontes nette mais irrégulière, avec cristallisation de **calcite** microsparitique surtout présente du côté du lit argileux (ph4). Puis cristallisation d'une frange irrégulière de **calcite** de taille 200 à 400 µm. Puis cristallisation de **calcite** sparitique,cx jusqu'à 2,4 mm, assez limpide,clivages bien visibles et larges, et inclusions pouvant marquer les fantômes de veines chevelues, extinction droite. Présence d'IF, FL-jaune (ph7à10) de type primaire ou pseudo-secondaire. Locale silicification dans la veine. -Il y a d'**autres petites veinules verticales** qu'il n'est pas possible d'attribuer à une des veines décrites ci-dessus (ph 5) *- La chronologie entre les 2 grosses fractures n'est pas déterminée* Ces deux fractures conique semblent être compactionnelles.	CL-matrice=orange avec sparite cimentant les bioclastes zonée+ mx CL-noir CL-Lit argileux=orange et noir CL-veine gauche= orange sombre et zones d'incl orange plus clair et fragment d'épontes orange CL-veine droite= liseret noduleux orznge puis orange clair puis orange sombre. Puis gds cx zonés irrégulièrement entre orange clair et orange sombre. Puis centre de la veine orange sombre

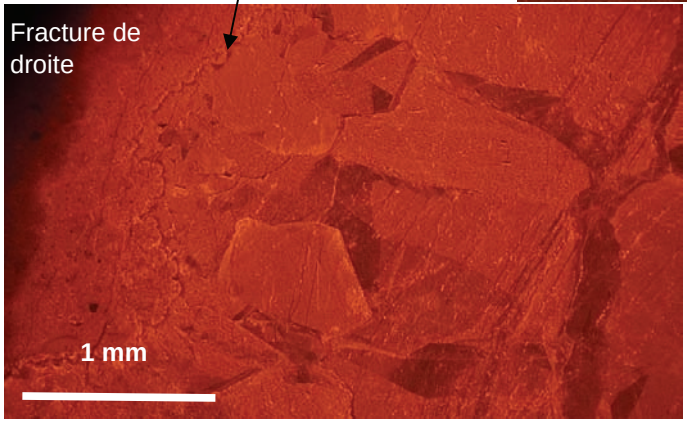

Matrice

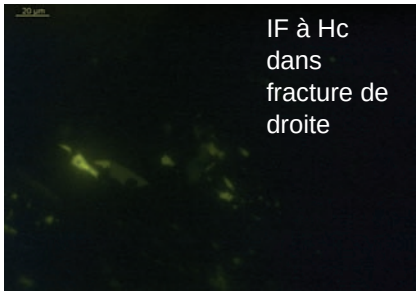

Matrice
Particules fluorescentes


Fracture de gauche
1 mm

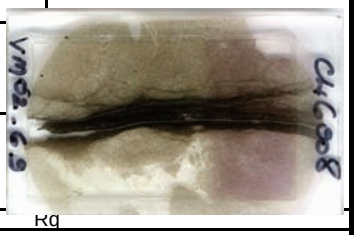

1 mm


500 µm


Fracture de droite
1 mm

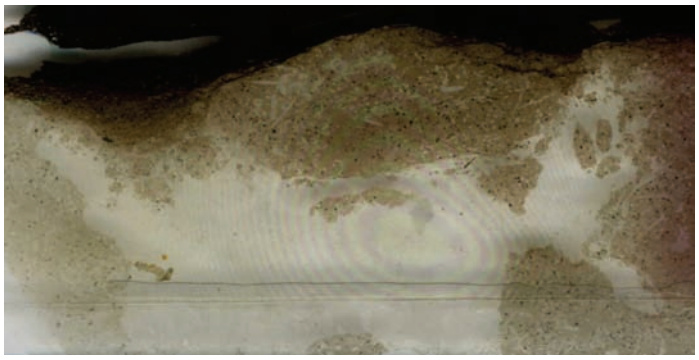

IF à Hc dans fracture de droite

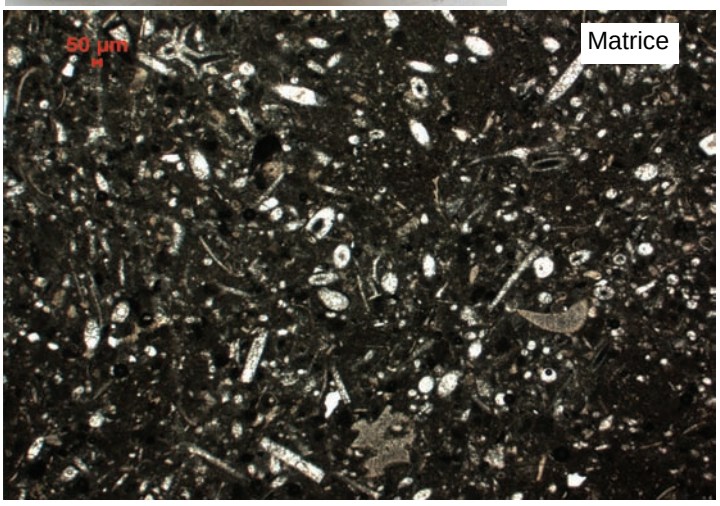
LAME MINCE couverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2348,95-2349,00 m
N° LM	VMO2-69		**Age**	Sinemurien
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire de type wakestone avec niveaux argileux et vacuoles sous le niveaux	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Wakestone à packstone microsparitique (ph0)		

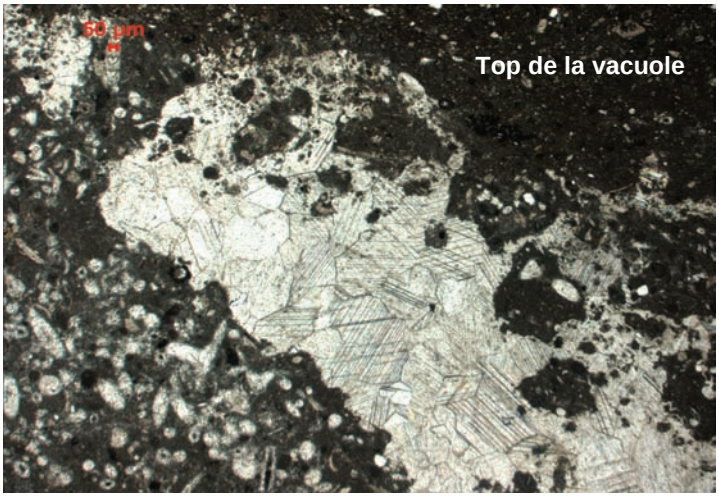


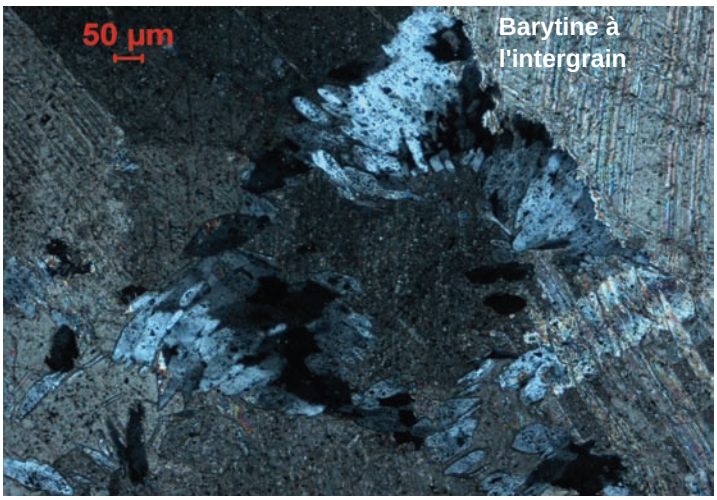
Constituants			Rq
Bioclaste	Spicules (5-10 %) Débris d'échinodermes (1%) Gastéropode (1) (ph1) Brachyopodes (qques) (ph2)		Eléments (détritique ou bioclastique) de 400 µm
Autre pellet oolithe intraclastes	Intraclastes "flous" Pellets		
Clastique détritique	Qtz (100 µm) Phosphate amorphe (qques) Glauconie (1) Pyrite dans matrice et bioclastes		
Matrice			
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée microsparitique		
Milieu de dépôt			
	Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal		

Diagénèse	Analyses
(- Microsparitisation des bioclastes) - **Sparitisation** des bioclastes - **Stylolites** et **Lit argileux**: qtz, musc (?), carbonates, phosphate amorphe (1), veinules de matériel siliceux (ph3), ou noir opaque, ou matériel brunâtre et mx à fort relief. **Vaccuole:** (ph 4) de forme irrégulière, bords irréguliers, limites avec les épontes floues (surtout au top de la vacuole) (ph5), avec cristallisation de **calcite** sparitique, homogranulaire jusqu'à 1,2 mm, assez limpide avec quelques zones riches en inclusions, clivages visibles, extinction droite, incluant des fragments d'épontes (surtout au top de la vacuole) assez arrondis (ph5), incluant également du matériel sombre à l'intergrain (avec possibilité de recx°). Puis à l'intergrain des calcites, cristallisation de **barytine** en petit prisme, allongés,perpendiculaires aux limites de crystal des calcites, à extinction onduleuse (déformation?) (ph6) IF biphasée L+V et monophasée L	

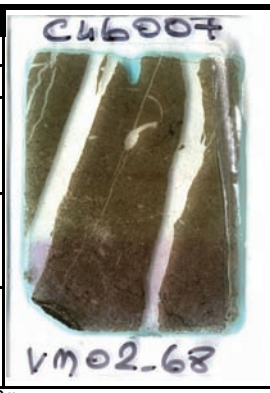



50 µm
Matrice


50 µm
Top de la vacuole


50 µm
Barytine à
l'intergrain

LAME MINCE couverte



Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2348,54-2348,62 m
N° LM	VMO2-68		**Age**	Sinemurien
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire biomicritique et intraclastes de micrite	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Wakestone (Dunham) (ph0) Biomicrite (Folk)		

Constituants		Rq
Bioclaste	Spicules Dédris d'échinodermes (ph6) Lamellibranches Sphères Brachiopode (1) Ostracodes Mollusque	Présence de zones plus riche en spicules
Autre pellet oolithe intraclastes	Pellets Intraclastes de boue micritique	
Clastique détritique	Qtz anguleux (100 µm) Phosphate amorphe Lit argileux:qtz, pyr, fragments d'épontes micritiques	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin, calme, infralittoral à circalittoral	

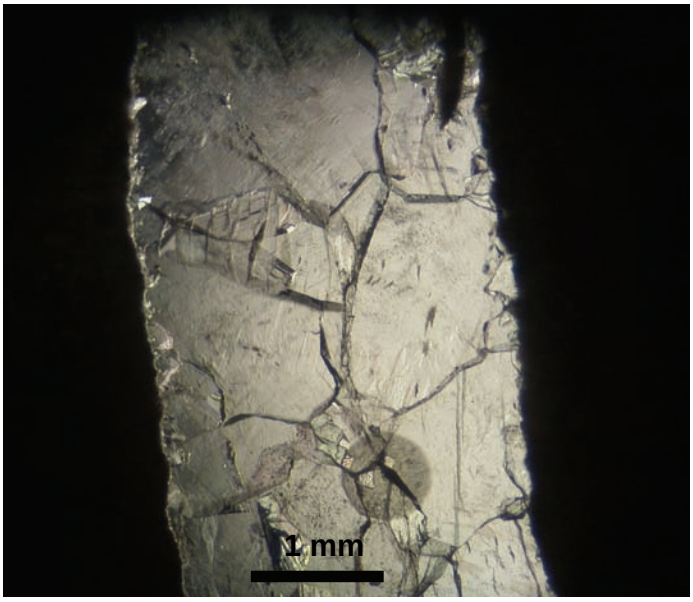
Diagénèse Analyses

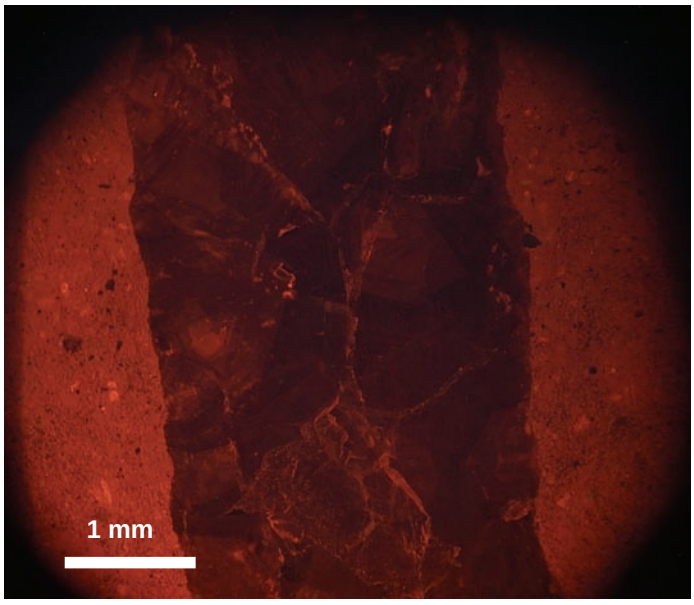
2 types de fractures
En haut à gauche de la LM: (ph5) Veinules fines (400 µm de large), discontinues, se ramifiant, de tracé sinueux, à limite avec les épontes sinueuses, avec cristallisation de calcite **sparitique** (400 µm), riche en inclusions et à clivages marqués, extinction droite. **Non callée**

Fractures (ph3: fracture de gauche; ph4: fracture de droite), à tracé rectiligne, continues, à limite avec les épontes droite et nette, d'épaisseur +/- régulière (fracture côté droit de LM d'épaisseur variable de 1,6 à 3,2 mm), avec cristallisation de **calcite** sparitique (1,6 mm), hétérogranulaire (de 200 µm à 6 mm), limpide, à cracks et plan d'IF.

1- **Micritisation** des bioclastes
2- **Sparitisation** des bioclastes
3-**Stylolite,** fins, discontinues, irréguliers, associés au lit argileux de la base de la LM?? (ph2)
4-**Fracturation** 2 larges fractures rectilignes
(5)-Lit argileux en base de LM, pouvant être en 3, avec les fins stylolites, ou postérieur, en position 5

La chronologie entre les 2 types de fractures est inconnue, mais en macroscopie elles sont équivalentes.
La chronologie entre les fractures et le lit argileux, inconnue.
Les petits stylolites irréguliers sont antérieurs aux grosses fractures.
2-Veinules toutes fines et sineuses, équivalentes de celle en haut à gauche de LM: *pas callées*

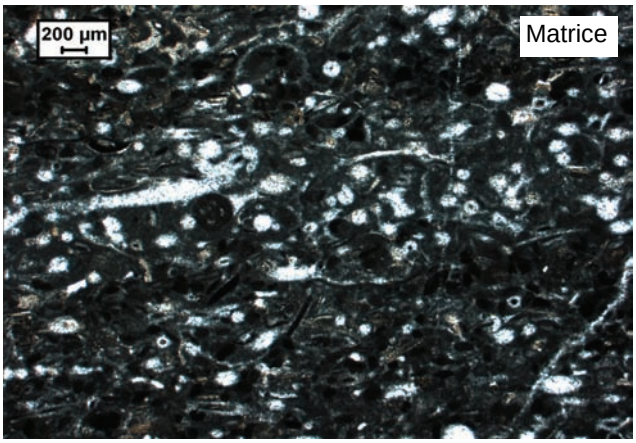

1 mm

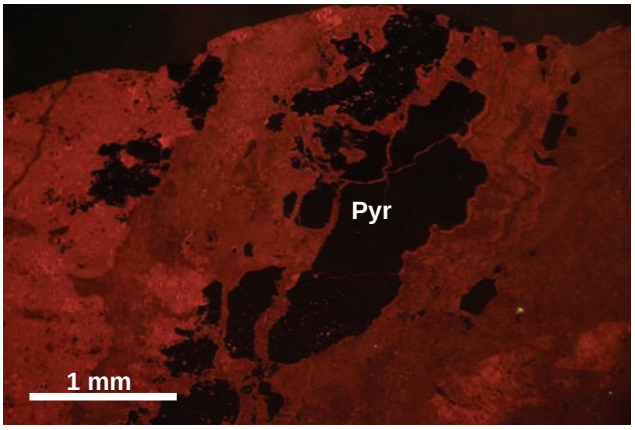

1 mm

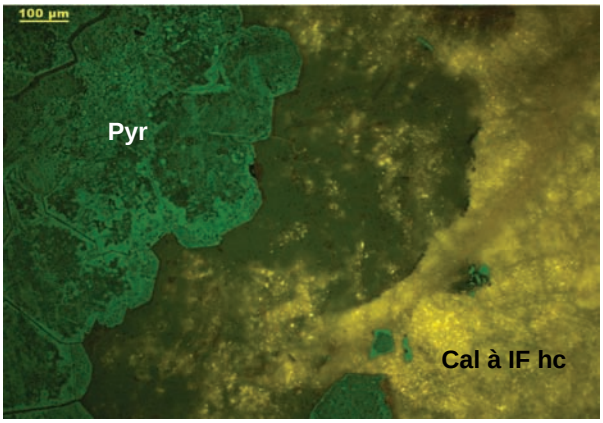
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2347,62-2347,67 m	
N° LM	VMO2-66		**Age**	Sinemurien	
Carotte	11	**Nom Roche**	Calcaire lité de texture packstone		
Structure	agencement du dépôt	Linéation de dépôt, marquée par une alternance entre des niveaux riches en pellets et des niveaux riches en bioclastes. Linéation sub-horizontale (ph00)			
Texture	agencement des grains	Grains jointifs et grossièrement parallèles à la linéation: packstone (Dunham), packed biomicrite (Folk)			

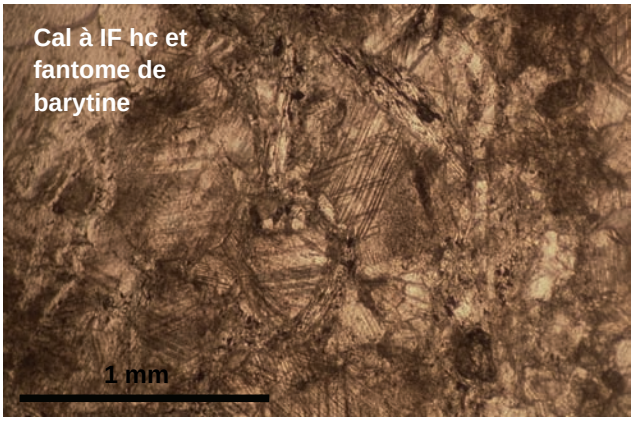
Constituants		Rq
Bioclaste	Lamellibranches (2%) Débris d'échinodermes avec croissance de calcite syntaxiale (5%) Spicules (3%) Radiole?? Ostracode	
Autre pellet oolithe intraclastes	Pellets (5%) Fantôme d'oolite	
Clastique détritique	Qtz (100 µm) Quelques pyrites dans bioclastes	Entre les deux grandes fractures, on a une zone (fracture?) où l'on a du qtz néoformé avec des couronnes d'inclusions de carbonates (ph01) La pyrite devient abondante dans les épontes en bordures de la fracture pyriteuse
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique (orange clair en CL avec des bioclastes soulignés en orange vif et des bioclastes en noir)	
Milieu de dépôt		
	Milieu de faible à moyenne énergie, infra à intertidal	

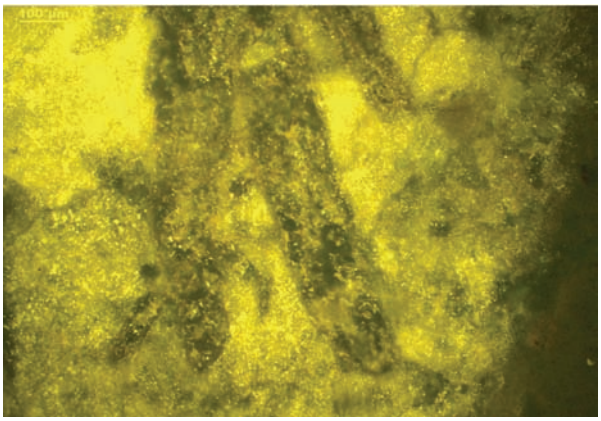
Diagénèse		Analyses
		Cathodo
	1-**Micritisation** de bioclastes et pyrite 2-**Sparitisation** locale avec fantômes de bioclastes visibles 3-Compaction?	
	4-**<u>Fracturation</u>** avec cristallisation de **pyrite** et **calcite** (chronologie entre les 2 ?) (ph02) 4bis- **Vacuole** et cristallisation de calcite assez limpide (comparée à la n°5) de luminescence orange vif (plus vif que la matrice)	CL: Peu de différence de luminescence entre la calcite associée à la pyrite (4) et la calcite très turbide (5), dans laquelle il y a cristallisation de barytine. La barytine est peu visible (CL rouge noir).
	5-**<u>Fracturation</u>** cristallisation de **calcite** sparitique **très très turbide,** très riche en inclusions et clivages très marqués, très riche en Incl FL-vert fluo. Puis recristallisation partielle par la **barytine** en lattes surtout aux intergrains (ph3à8), A l'interface entre calcite très très turbide et la calcite limpide nous avons en CL des fins liserets discontinus sombres.	
	6-**<u>Fracturation</u>** et cristallisation de **calcite, limpide,**localement riche en inclusions au coeur, qui peuvent correspondrent à des fantômes de la calcite de 5. Plus rares incl FL-vert et orangeâtre (ph12-13) dans des zones ne correspondant pas forcéement aux zones riches en inclusions	CL (6): le cœur riche en inclusions des calcites, est plutôt orange vif. Ensuite il y a une zonation puis les bordures sont plutôt orange sombre

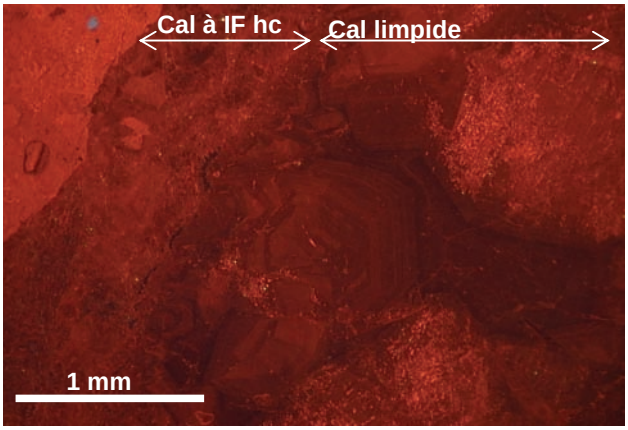

200 µm
Matrice

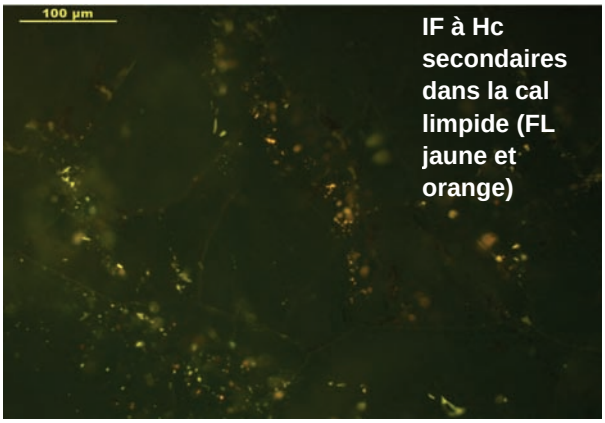

Pyr
1 mm


100 µm
Pyr
Cal à IF hc


Cal à IF hc et fantome de barytine
1 mm

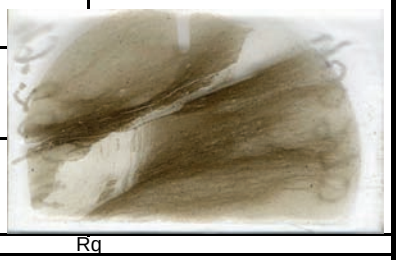



Cal à IF hc
Cal limpide
1 mm


100 µm
IF à Hc secondaires dans la cal limpide (FL jaune et orange)

LAME MINCE découverte, verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2346,12 à 2346,17 m
N° LM	VMO2-64	**Age**	Sinemurien
Carotte	10	**Nom Roche**	Calcaire microsparitique



Structure	agencement du dépôt	
Texture	agencement des grains	Wakestone à rare bioclastes et lits argileux

Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Lamellibranches pélagiques Débris d'échinoderme Débris ligneux Brachiopodes Radiolaires		
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique	Qtz (1%), soit anguleux, soit polycristallin, soit arrondis (100 µm et plus) Pyrite framboïdale et en grains infra-5µm Muscovite 1 grain de glauconie Opaq terne en lumière réfléchie		

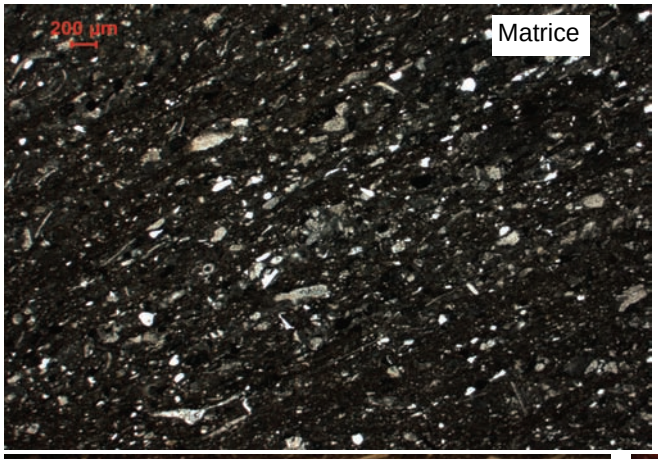
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique et microsparitique

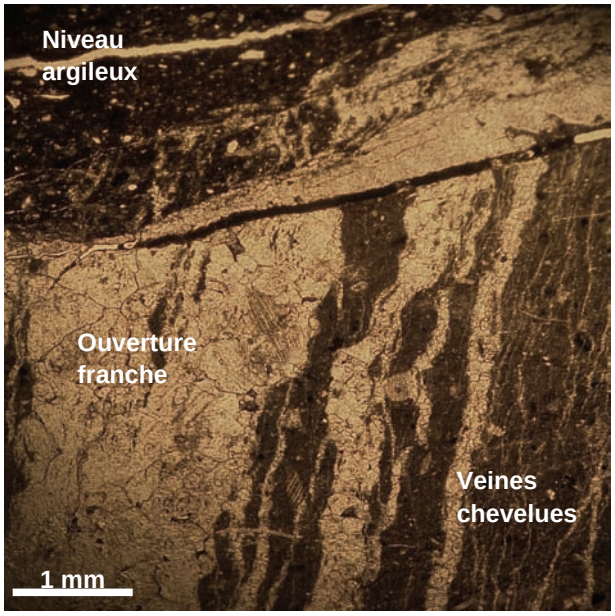
Milieu de dépôt	
	Milieu calme, circalittoral distal

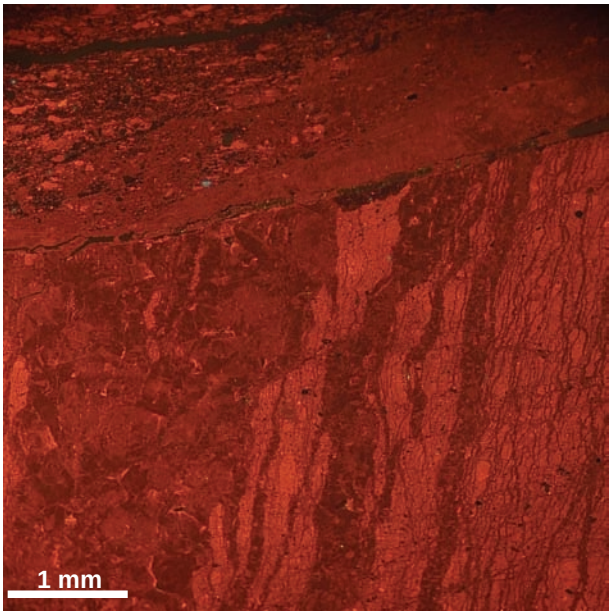
Diagénèse — Analyses

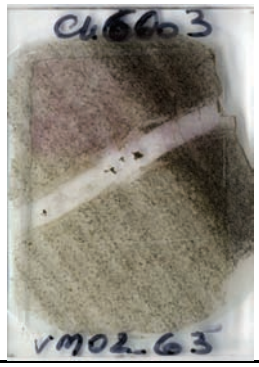
Sparitisation des bioclastes
Microsparitisation
Lit argileux: + riche en éléments que la matrice, avec en plus des radioles. Présence de veinules horizontales dans les lit, sinueuse, remplies par matériel siliceux ou matériel brunâtre (m.o.) contenant des opaques gris ternes en LumRefl.
Fracturation: veinule chevelues, syn à post lit argileux, infra-200 µm, irrégulière, à bordure irrégulière, avec cristallisation de calcite sparitique, 20 µm ou 100 µm selon la largeur de la fracture.
Recristallisation par de la calcite sparitique, avec des grains de + en + gros (jusqu'à 2 mm; 1,2 mm en moy.) et limpides quand on se dirige vers le centre des pull-apart. En bordure de grains les clivages sont bien visibles.
Quelques Incl FL-vert pâle
Aucune IF FL, mais des incl. FL-vert pâle

Comportement de la fracture, similaire aux échantillons VMO2-77, 73 et 72


200 µm
Matrice

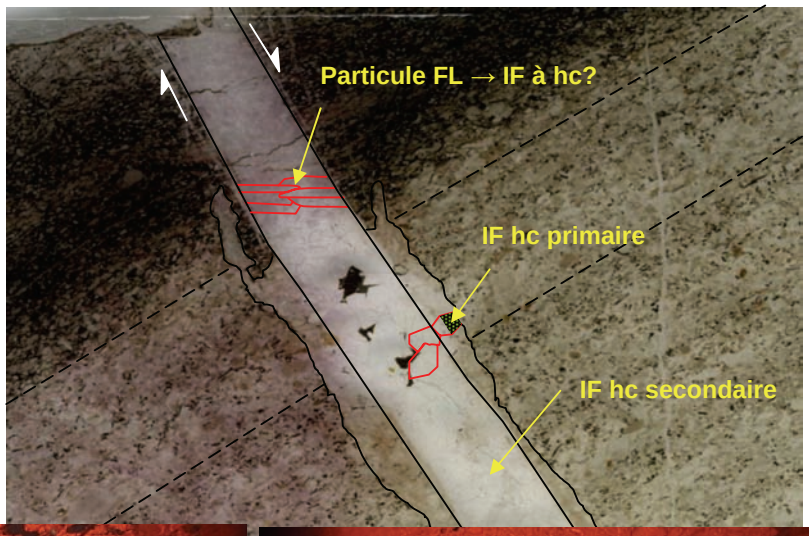

Niveau
argileux
Ouverture
franche
Veines
chevelues
1 mm

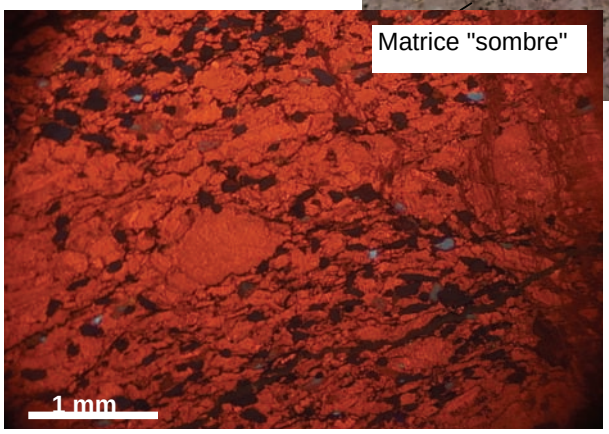

1 mm

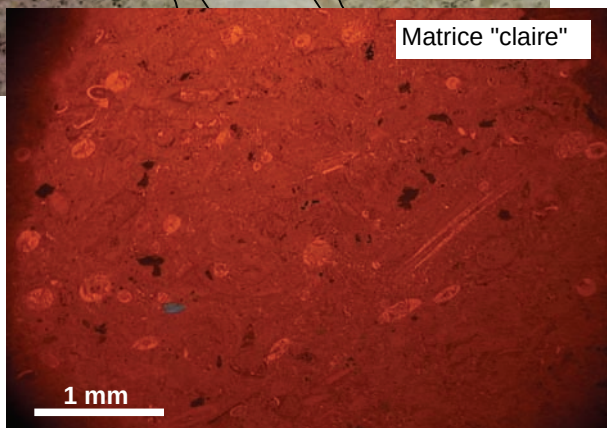
LAME MINCE couverte, puis découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2345,62 à 2345,67 m	
N° LM	VMO2-63		**Age**	Sinemurien	
Carotte	10	**Nom Roche**	Calcaire lité bioclastique		
Structure	agencement du dépôt	Stratification de la roche marquée:# dans la zone claire par niveaux riches en pellets/niveaux riches en bioclastes # dans la zone plus sombre plus détritique, par une différence dans la taille des grains			
Texture	agencement des grains	Packstone à grainstone			

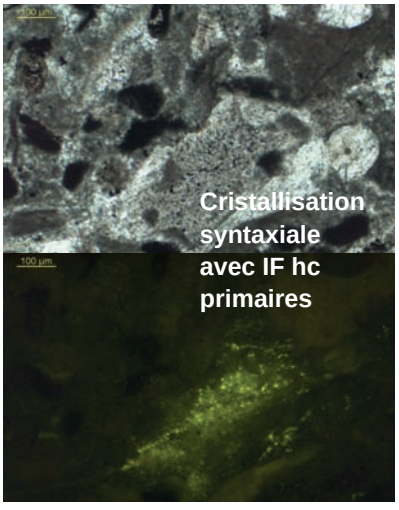
Constituants	Rq
Bioclaste	Débris d'échin (cx° syntaxiale). Les ciments syntaxiaux sont riches en IF surtout FL-vert et FL-jaune (ph3à6) Lamellibranche Gastéropode Radiole
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Pellets
Clastique détritique	Qtz (arrondis+anguleux) (200µm), plus nombreux dans la zone sombre Quelques pyrites Phosphate amorphe Qtz polycristallin + chalcédoin e (surtout dans la zone sombre) m.o. ligneuse qui semble au dessus de la LM
Matrice	
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique et sparitique
Milieu de dépôt	
	Milieu marin assez calme, assez détritique (talus)

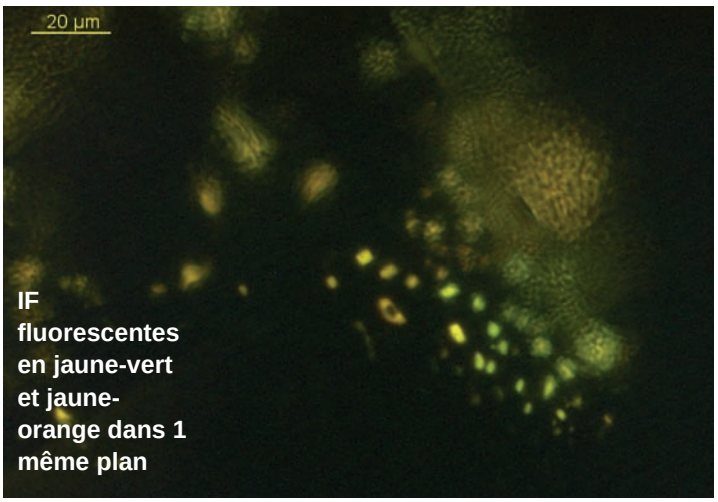
Diagénèse	Analyses
	3 zones: <u>zone claire</u>: alternance de niveau clair, riche en bioclaste, plus sparitisé et de niveaux sombres, riches en pellets, plus micritique (zone bioclastique). <u>zone sombre</u>: matrice plus sombre (argile, m.o.?) riche en pyrite, grains de qtz + nombreux, et des bioclastes - nombreux (zone plus détritique)
	1- **<u>Micritisation</u>** 2- **<u>Sparitisation</u>** partielle (Cx° syntaxiale)
	3- **<u>Fracturation 1,</u>** irrégulière,discontinue s'arrêtant au niveau où la matrice encaissante devient plus détritique.Cristallisation locale de **sphalérite.** Puis cristallisation de **calcite** très riche en inclusions, riche en IF à FL-vert jaune et FL-jaune-orange . Cette calcite remplace de la **barytine** antérieure. En bordure externe de cette calcite, du **qtz** et de la **dolomite** ont précipité dans les espaces intergranulaies.La dolomite apparait brunâtre en LPNA. 4-Compaction ??? La fracture 1 présente des bords sinueux --> anté-compaction??
	5-**<u>Fracturation 2</u>**: droite et nette. Montre un léger mouvement cisaillant. Dans la zone plus détritique, précipitation de **calcite** avec un habitus en **lattes,** obliques aux parois de la fracture (en relation avec le faible mouvement cisaillant);fluorescence vert pale (ph7). Dans la zone plus bioclastique, cristallisation de **calcite** avec un habitus **trapu,** drusique. IF à hydrocarbures peu nombreuse, FL-vert et jaune (ph15-16) qui localement se retrouvent dans les mêmes plans secondaires .Dans les espaces intergrains de la calcite drusique nous avons un remplissage partiel par du **matériel noir** qui ne FL pas mais contenant des particules orange en FL et réfléchissante (ph17). Il semble qu'on ait un lien avec une rhéologie différente des 2 niveaux de la matrice et l'habitus des calcites dans la fracture.
	6- **<u>Stylolite</u>** et veinules ouverte. Ces veinules sont remplies partiellement par du matériel noir (argileux, m.o.?) et recoupe la fracture. Non FL (ph7).

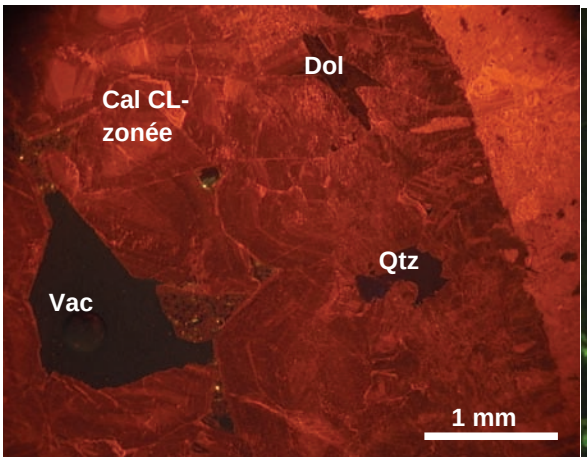

Particule FL → IF à hc?
IF hc primaire
IF hc secondaire

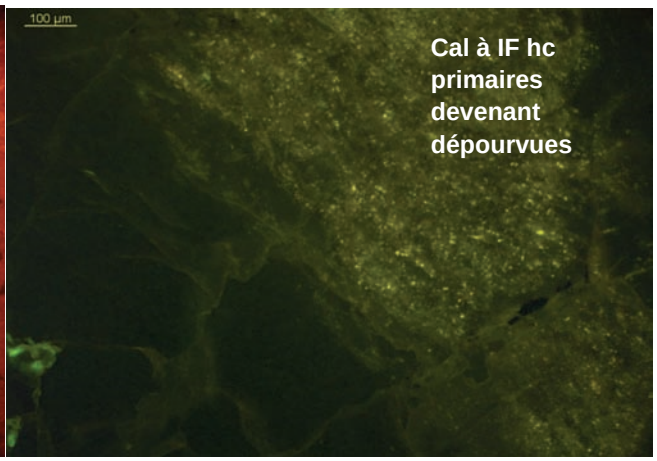

Matrice "sombre"
1 mm


Matrice "claire"
1 mm


Cristallisation syntaxiale avec IF hc primaires

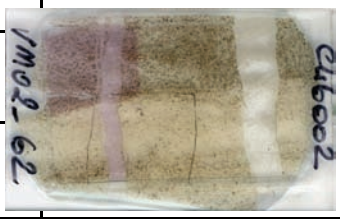

20 µm
IF fluorescentes en jaune-vert et jaune-orange dans 1 même plan


Dol
Cal CL-zonée
Qtz
Vac
1 mm


100 µm
Cal à IF hc primaires devenant dépourvues

LAME MINCE couverte, verticale

Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2345,47 à 2345,52 m
N° LM	VMO2-62	**Age**	Sinemurien
Carotte	10	**Nom Roche**	Calcaire biosparitique à pellets et biomicritique à spicule, silicifié
Structure	agencement du dépôt	Possible stratification, visible dans la zone silicifiée	
Texture	agencement des grains	Wakestone sparitique (biosparite) à grainstone micritique (biomicrite) (ph01)	



Constituants			Rq
Bioclaste	**Zone biosparitique (ph01)** Lamellibranche Débris d'échin (cx° syntaxiale) Gastéropode (1) radiole	**Zone biomicritique (ph02)** Spicules abondantes (30%) Débris d'échin. (cx° syntaxiale - importante) Lamellibranche Radiole	
Autre pellet oolithe intraclastes	Pellets abondants (15%)	Pellets	
Clastique détritique	Qtz (150 µm) Pyrite dans bioclastes	Qtz (150 µm). Certains qtz semblent néoformés Pyr + abondante dans pellets et spicule (canal central)	

Matrice

carbonatée	Carbonatée micritique et sparitique (top de LM)
argileuse matière organique	Siliceuse (micro-grain et ciment botryoidal), FL-verdâtre qd brunâtre en LN + matériel orange, FL-verdâtre, sauf qd vraiment foncé en LN

Milieu de dépôt

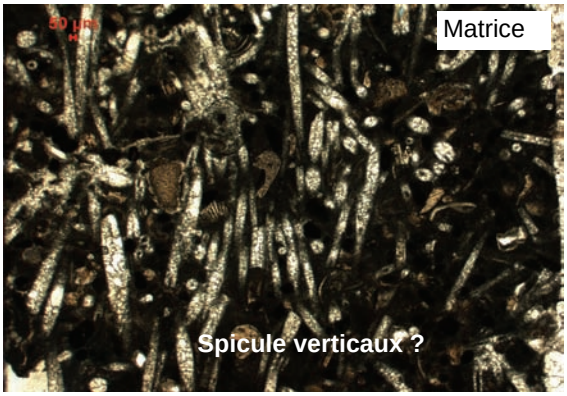
Mileu marin calme, infratidal

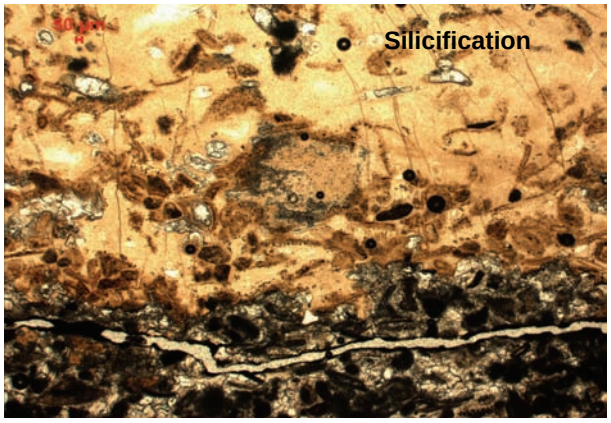
Diagénèse Analyses

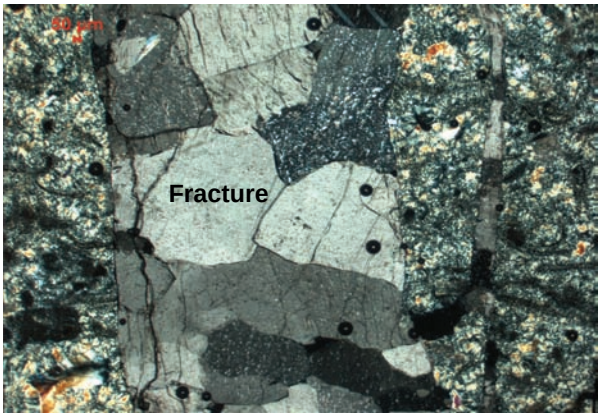
1- **Micritisation** (+ pyrite)
2- **Compaction** (bioclastes inter-pénétrés)
3- **Sparitisation** (+ cx° syntaxiale)
4-**Veinules** verticales à calcite
5- **Silicification (ph03)** microcristalline dans les bioclastes et fibro-radiée en dehors et matériel orange localement dans des sortes de vacuole de la c**halcédoine (m.o. ?**) (ph06-11).
6- **Fracturation:** 2 fractures verticales, une drusique (droite de LM) et une, peu drusique (gauche de LM)
- **gauche:** pluri-mmtrique (3 mm), rectiligne, à bordures nettes avec les épontes dans la zones silicifiée (ph10) et moins nettes dans la zone carbonatée (ph09). Présence de veinules sur le côté, dans la zone carbonatée. Dans la zone carbonatée, la calcite semble percoler horizontalement dans les épontes. Remplissage par de la **calcite** sparitique avec des grains plus gros et plus limpides dans zone silicifiée, plus riche en inclusions dans la zone carbonatée (ph09-10). Rare zone riche en IF FL-vert, peu distinguable
- **droite:** pluri-mmtrique (4 à 6 mm), rectiligne, à bordures nettes avec les épontes.

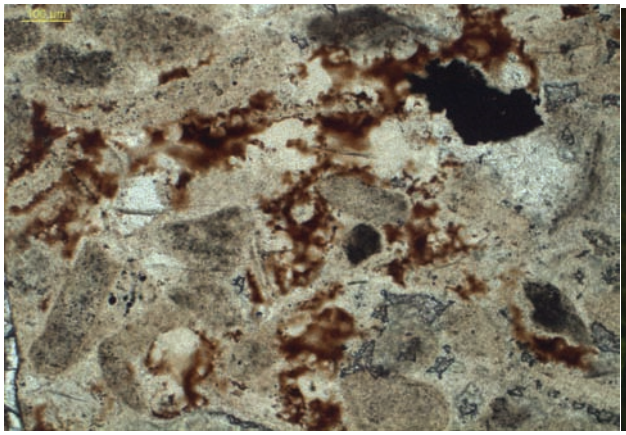
Cristallisation d'un cristal de **dolomite.**
Cristallisation de **calcite** en cx plutôt allongés et riche en inclusions (ph07), avec des fantômes de dolomite (?),dans la zone carbonatée. Et en cx plutôt trapus, plus limpide, dans zone siliceuse (ph08). Plus riche en IF FL-vert toujours aussi indistinguable.
7- **Fracturation** Veinules ouverte verticales ré-empruntant veinules calcitiques, avec un remplissage partiel de matériel noir non FL (ph12à14). La calcite remplissant ces fractures contient des IF FL, distinguables, biphasée L>>V, dont la bulle bouge, et des IF non FL (ph17) biphasée L<<V
- Veinules ouvertes horizontales remplies partiellement par du matériel noir (m.o.?) (ph12à14)

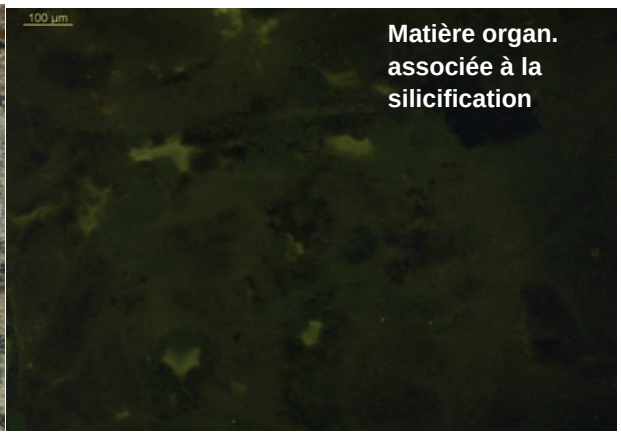
Front de
silicification
Figure
d'échappement de
fluide


Matrice
Spicule verticaux ?


Silicification


Fracture

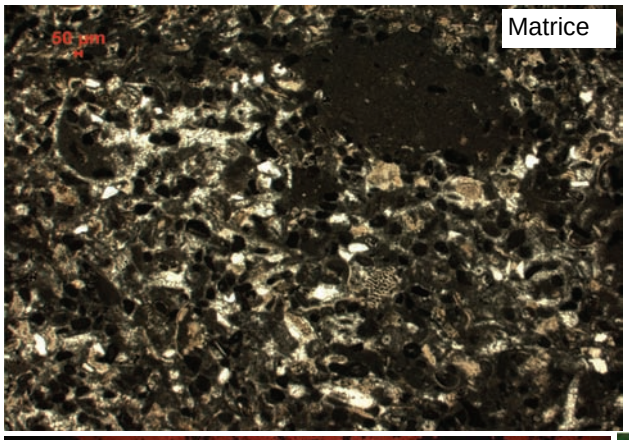


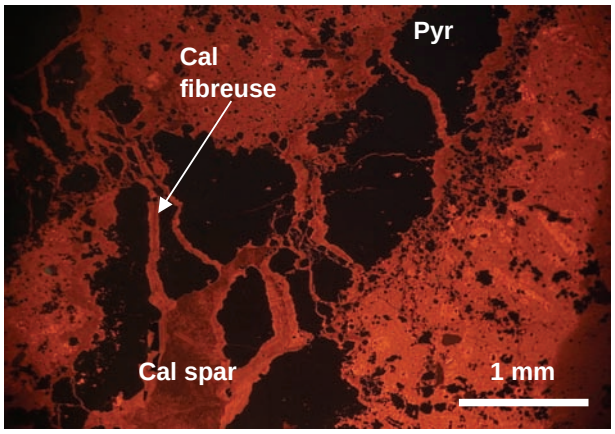

Matière organ.
associée à la
silicification

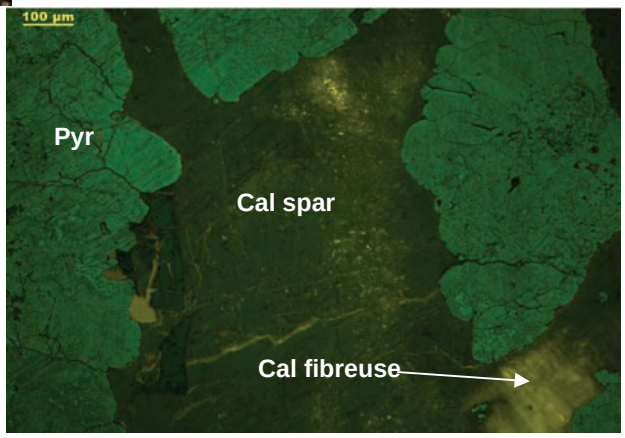
LAME MINCE découverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	2345,12 à 2345,17 m
N° LM	VMO2-61		**Age**	Sinemurien
Carotte	10	**Nom Roche**	Calcaire bioclastique	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Grain principalement jointifs, à matrice micritique et localement ciment spartitique (very poorly washed-biosparite, folk). Packstone (Dunham)		

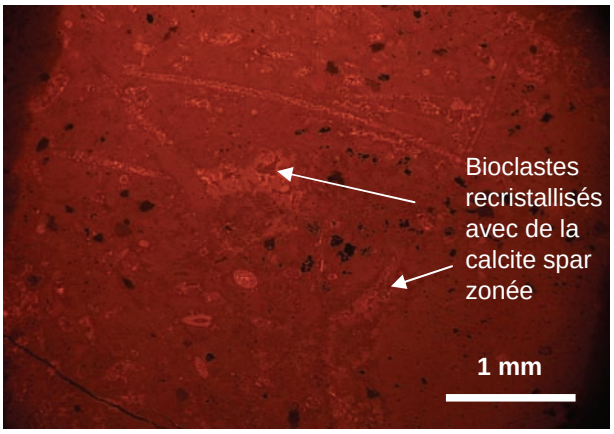
Constituants		Rq
Bioclaste	Grands lamellibranches Débris d'échin Spicules Grands gastéropode Bracchiopodes???	Constituants de taille 100 µm à plurimmtrique A la base de l'échantillon nous avons une "crachée" d'entroques
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Pellets abondants Intraclastes de micrite et microsparite (?). Dans une vacuole, légère FL-zonation (ph1)	
Clastique détritique	Qtz (arrondis et anguleux) (150-200 µm) Phosphate amorphe Silice amorphe Pyrite framboïdale dans micrite Débris ligneux Feldspath (CL bleue)	Quelques feldspaths Rutile (1) La pyrite devient de + en + abondante vers la vacuole
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	Carbonatée micritique essentiellement, avec des zones de sparite	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin de faible à moyenne énergie, infratidal à intertidal	

Diagénèse	Analyses
	1-Micritisation des bioclastes et pyrite 2-Sparitisation (CL finement zonée) 3- **Vacuole:** pyrite craquelée non cubique, + cx opaques sans réflexion (correspond au matériel noir en macro?) cristallisation de **calcite fibreuse** fracturant la pyr (CL orange clair, non zonée de part l'aspect fibreux) cristallisation de **calcite sparitique** (max 2,25 mm), assez riche en inclusions, clivages +/- marqués et un peu déformés, avec des zones brunâtres, localement inclusions de carbonates.IF FL-orangeâtre (ph06), FL-verte (ph7) et FL-orange et verte (ph8). CL zonée orange à orange foncé, mal définissable.


Matrice

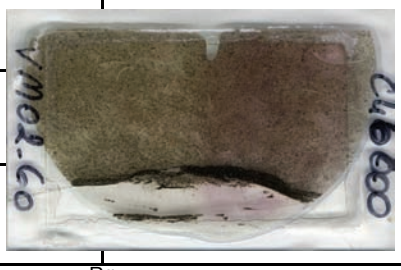

Pyr
Cal
fibreuse
Cal spar
1 mm


100 µm
Pyr
Cal spar
Cal fibreuse


Bioclastes
recristallisés
avec de la
calcite spar
zonée
1 mm

LAME MINCE couverte, verticale

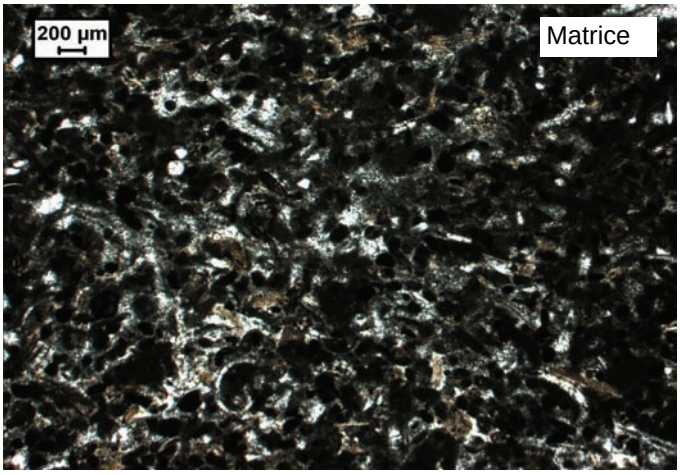
Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	2344,75 m - 2344,8
N° LM	VMO2-60	**Age**	Sinemurien
Carotte		**Nom Roche**	Calcaire bioclastique
Structure	agencement du dépôt		
Texture	agencement des grains	Texture de type wakestone-packstone (ph01)	

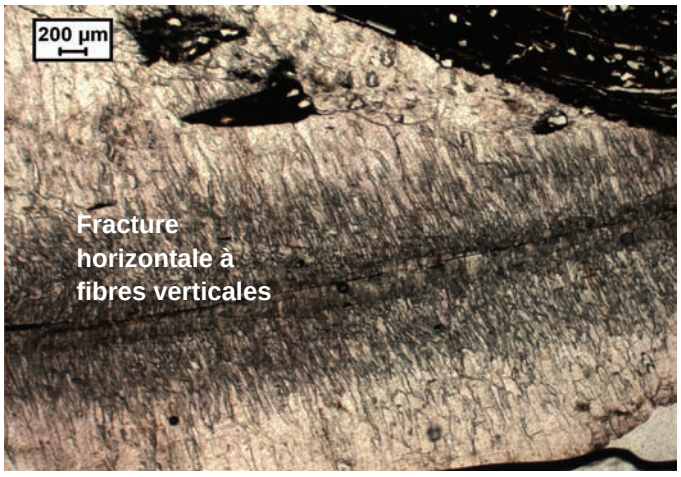


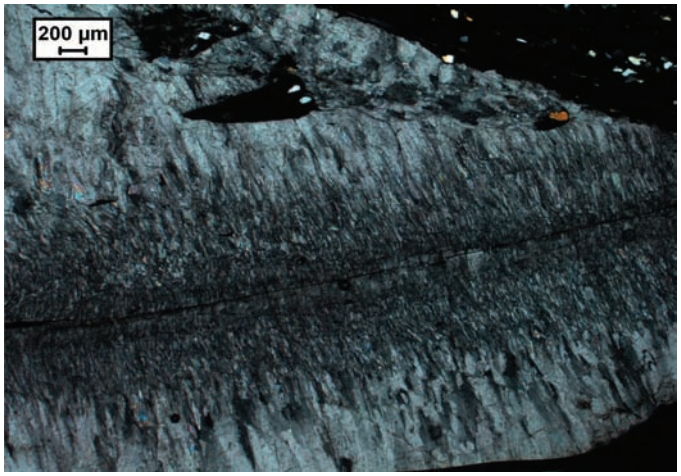
Constituants		Rg
Bioclaste	Lamellibranches (grands et petits) (10%) Débris d'échinoderme (cx° syntaxiale)(<1%) Gastéropodes?	Constituants de 100 µm à plurimmtrique
Autre pellet oolithe intraclastes	Pellets (20%)	
Clastique détritique	Quartz (100 µm)	
Matrice		
carbonatée argileuse matière organique	carbonatée micritique et localement sparitique	
Milieu de dépôt		
	Milieu marin de faible à moyenne énergie, infratidal à intertidal	

Diagénèse Analyses

- **Micritisation**
-**Sparitisation** très locale (cx° syntaxiale)
-**Lits** argileux: qtz nombreux (certains polycristallins), carbonates, feldspath. Présence de veinules dans l'allongement du lit: soit ouverte, soit remplie partiellement par matériel gris en LPA (siliceux?). Les carbonates (200µm) sont en assez grandes plages (comparées au qtz et feldsp), anhédraux, localement très fibreux, localement riches en matériel argileux à l'intergrains (ph02)
Fracturation: cristallisation de **calcite sparitique,** relativement trapue, limpide, avec des cracks dans l'allongement du lit argileux, à clivages visibles, possiblement accompagnée de carbonate ferreux (dolo ou ank) (anté-déformatrion). Puis cristallisation de **calcite fibreuse,** sans clivage, à extinction ondulante, avec des cristaux dont la taille est symétrique de part et d'autre d'une zone centrale argileuse (ph03) (syn-déformation).


200 µm
Matrice


200 µm
Fracture
horizontale à
fibres verticales


200 µm

LAME MINCE couverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1611,37 m - 1611,42
N° LM	VMO2-58		**Age**	Oxf-Kimm
Carotte	7	**Nom Roche**	Calcaire micritique beige à rare bioclastes	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone très fin (ph00) avec des structures ressemblant à des fantômes de bioclastes (?). Localement aspect noduleux et présence de vacuole irrégulière, verticales (ph01)		

Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Restes de bioclastes micritisés? Echinodermes Gastéropodes		
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique			

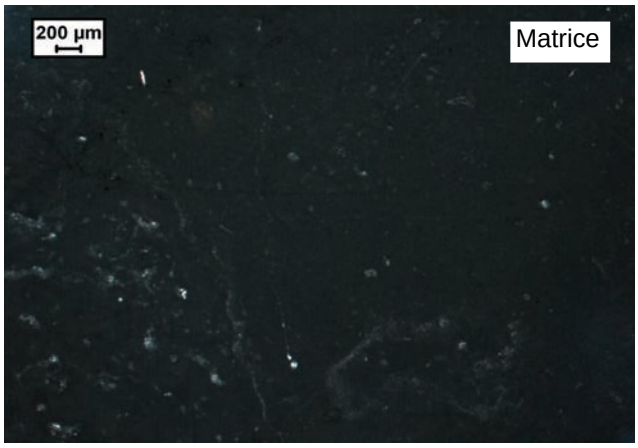
Matrice	Analyses
carbonatée micritique	
Milieu de dépôt	
Marin calme, infratidal	
Diagénèse	

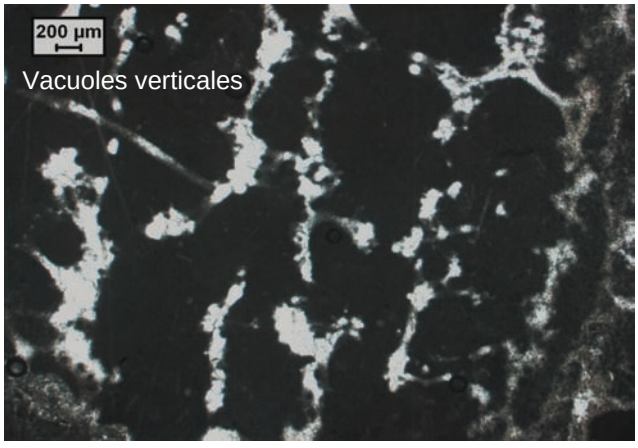
- **Vacuoles,** de forme irrégulière, à bordures irrégulières, verticales, remplies de **calcite** sparitique (300 µm)

- Grande **vacuole** (ou veine très irrégulière?) (ph02), à bordures +/- nettes, et +/- irrégulières, à cristallisation de **calcite** sparitique limpide (1,6 mm). Puis silicification associée à la calcite en petits cx (50µm) localement micritique

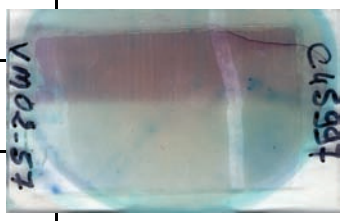
-**Stylolite** formé de matériel argileux brun clair, de calcite, de chalcédoine et d'opaque (ph03)

Pas de callage entre: association calcite microsparitique et silicification, et calcite sparitique. Et entre les vacuoles verticales irrégulière et la grande vacuole


200 µm
Matrice


200 µm
Vacuoles verticales

LAME MINCE couverte, horizontale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1610,87 m - 1610,92 m
N° LM	VMO2-57		**Age**	Oxf-Kimm
Carotte	7	**Nom Roche**	Calcaire micritique beige à rare bioclastes	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Type mudstone		

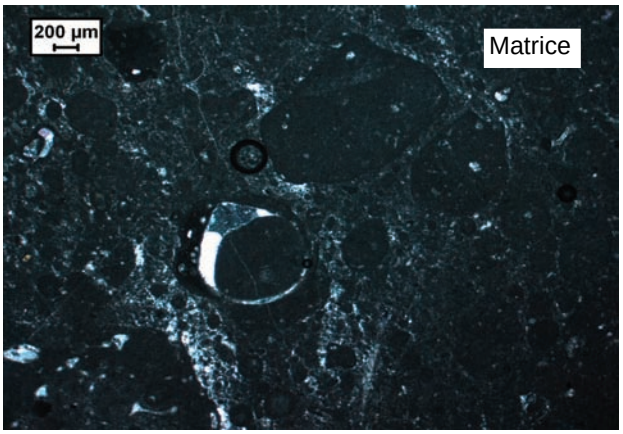


Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Lamellibranches (grands) Echinodermes Gastéropodes Annélides Spicule Foraminifère		
Autre pellet oolithe intraclastes	Intraclastes (ph00)		
Clastique détritique	matériel brun éparse (matière organique?)		

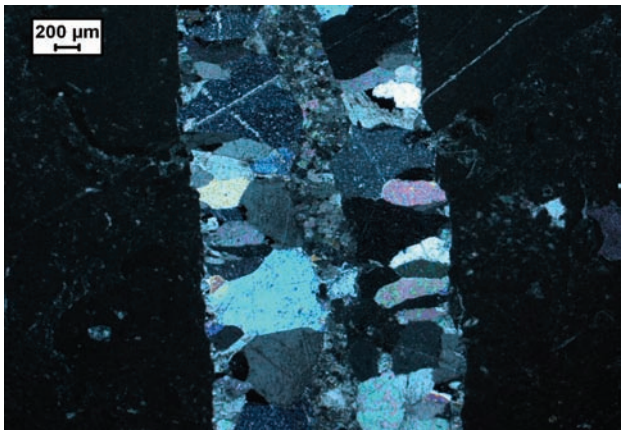
Matrice	Analyses
Milieu de dépôt	
Marin calme, infralittoral moyen	
Diagénèse	

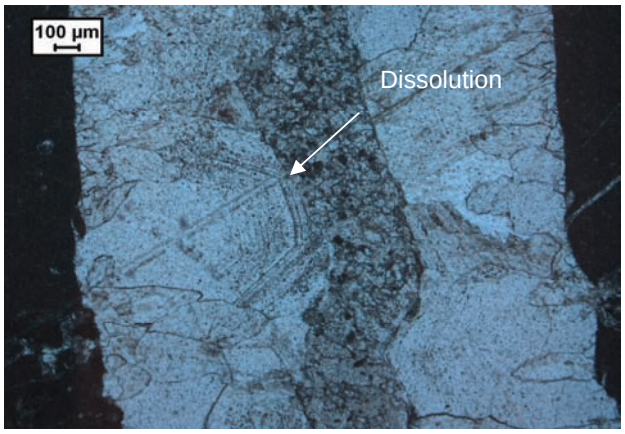
<u>Fracturation a)</u>: à bordures rectilignes et nettes, cristallisation d'une frange irrégulière (ph01) de 400 µm de large (max) formée de **calcite** limpide. Puis cx° de **calcite** sparitique euhédrale, avec zone de croissance bien marquée par les inclusions (ph02)
- Puis **dissolution** (ph03)
4-Cristallisation (ou remplissage?) du reste de la fracture par de la **calcite** anhédrale sparitique (50 µm et 200µm) et micritique (ph04)

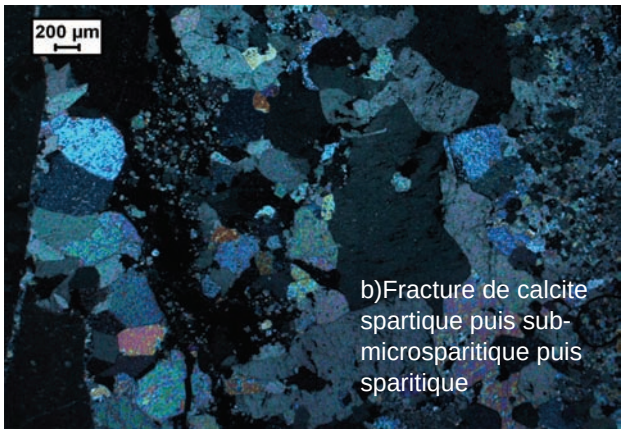
<u>Fracturation</u> b) (ph05): à bordures rectilignes et nettes, avec cx° de calcite limpides avec des tailles de grains variable: d'abord 800 µm, puis 50 µm (avec matériel brunâtre à fort relief = abrasif ou minéral?), puis 1,6 mm; puis <20 µm. La calcite semble altérée (naturel ou lié à la fabrication des LM?)
Pas de callage entre: les deux fractures a) et b)


200 µm
Matrice

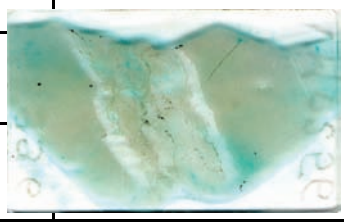
200 µm
a)Fracture de calcite spartique puissub-microsparitique


200 µm


100 µm
Dissolution

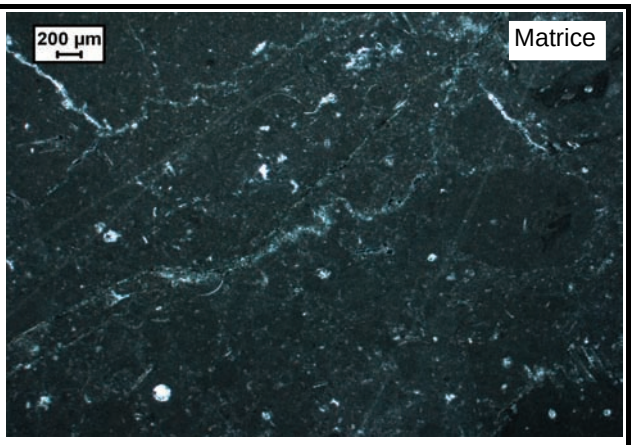

200 µm
b)Fracture de calcite spartique puis sub-microsparitique puis sparitique

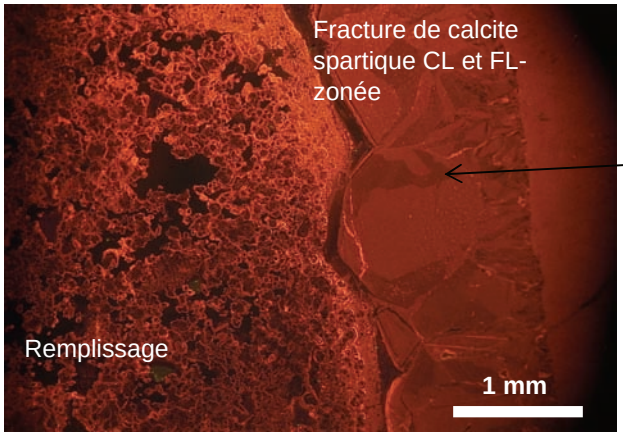
LAME MINCE découverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2	**Profondeur**	1610,77 m - 1610,82 m	
N° LM	VMO2-56	**Age**	Oxf-Kimm	
Carotte	7	**Nom Roche**	Calcaire micritique beige à rare bioclastes	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone (ph00)		

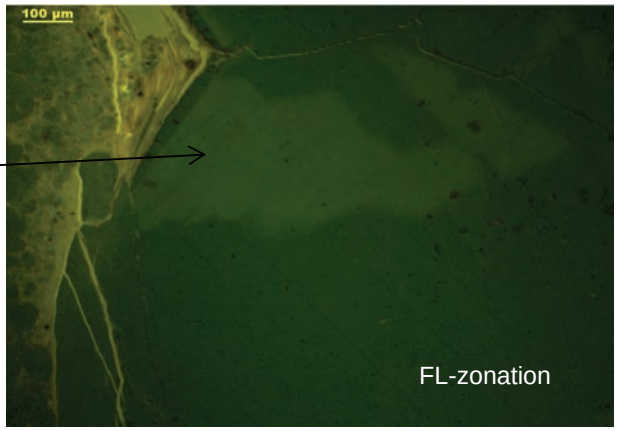


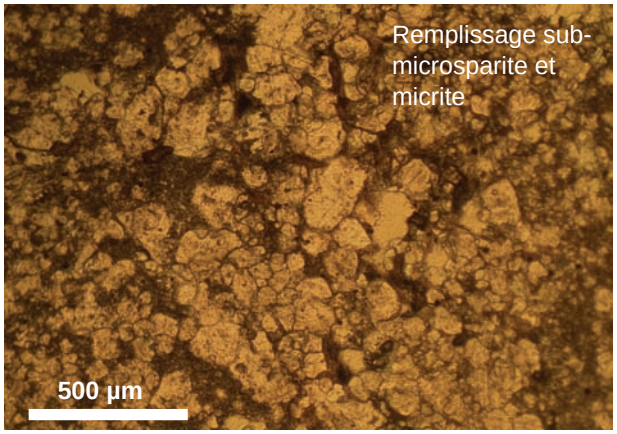
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Echinoderme (1) Spicule Lamellibranches (petits) Radiolaire Saccocomidés, posidonomie		
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Intraclastes (peu visibles) (ph00)		
Clastique détritique	Pyrite en amas, liés aux stylolites (ph01) Fragments d'éponte dans la fracture		

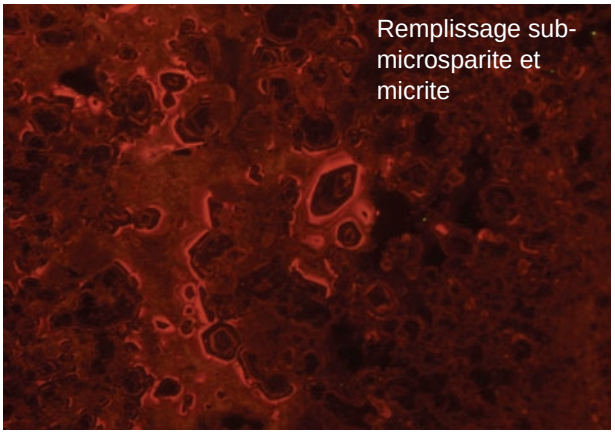
Matrice		Analyses
	carbonatée micritique	
Milieu de dépôt		
environnemt de dépôt	Marin calme, infratidal, circalittoral	
Diagénèse		
Recristallisation		
Remplacement	**<u>1- Stylolites</u>** de +/- grandes amplitudes, pics +/- fréquents, contenant du matériel argileux, des carbonates, de la pyrite et du matériel gris en LPA (siliceux?) **<u>2- Fracturation:</u>** cristallisation d'une **frange** (ph02-03) (800 µm et 2,5 mm de large) de **calcite** limpide sauf certaines zones riches en inclusions (notament de carbonates) marquant des zones de croissances. Ces cristaux (de 800 µm à 1,2 mm) sont allongés ou trapus. Ils présentent une zonation FL-vert foncé à vert clair (ph1-2-3) qui localement se raccorde à la zonation en CL. Certaines inclusions sont FL-vert pâle (ph1et1zoom) mais ne sont pas des inclusions fluides. Présence de pyrite à l'intergrain. Puis phase de "nappage" discontinu d'**argiles brunâtre** a FL-vert (ph4), associée à de la pyrite. Puis cristallisation (remplissage?) de la fracture par un mélange de **calcite** sub-sparitique (100µm et 200 µm) assez limpide à FL-vert foncé (ph5-6), d' **argiles** brunâtre à FL-vert (ph5), et de **micrite** à FL-vert vif (ph06) avec des particules FL-orange (ph6à9) qui en réflexion sont gris terne (ph9zoom) (MEB = ZnS). Présence de pyrite éparse dans les zones microsparitiques et aussi associées aux argiles, en amas de grains de 5 µm. Acune chronologie entre les vacuoles et la fracture, mais ils peuvent être co	CL calcite de frange =zonation à 2 échelles de grandeur. Grande plage zonée entre du orange et du orange foncé. A plus petite echelle à des alternance très fine (µm) de bande +/- foncée. Incl orange clair (carbonates?) CL calcite sub-microsparitique du remplissage= orange foncé à orange sombre avec recristallisation(?) par micrite orange vif CL argile = noir violet
Cimentation		
Fracturation		
paragénèse		

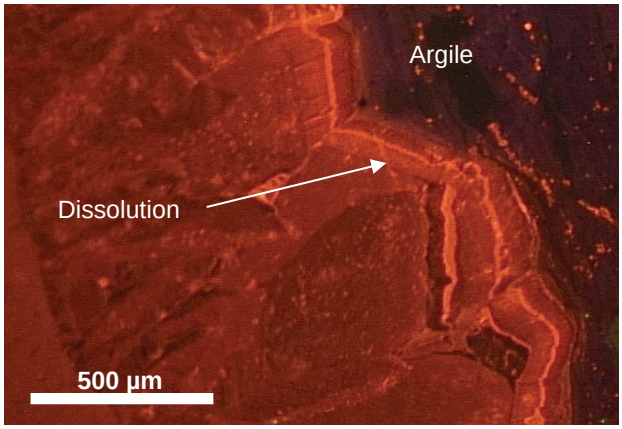

200 µm
Matrice

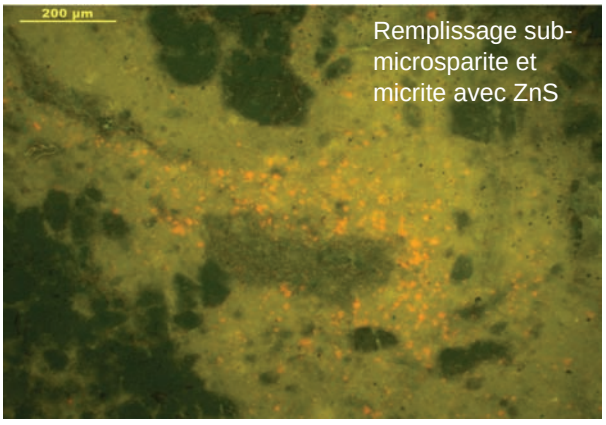

Fracture de calcite spartique CL et FL-zonée
Remplissage
1 mm


100 µm
FL-zonation

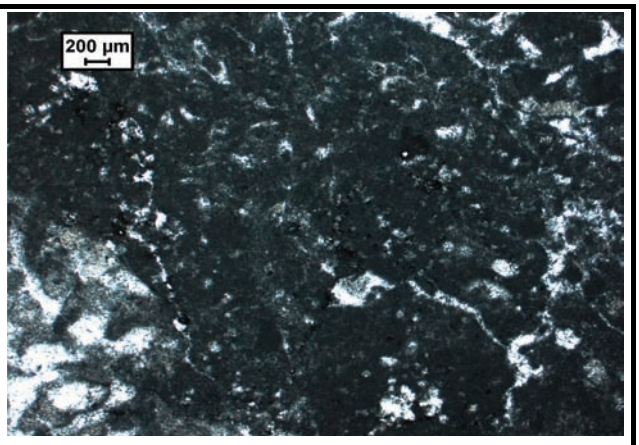

Remplissage sub-microsparite et micrite
500 µm

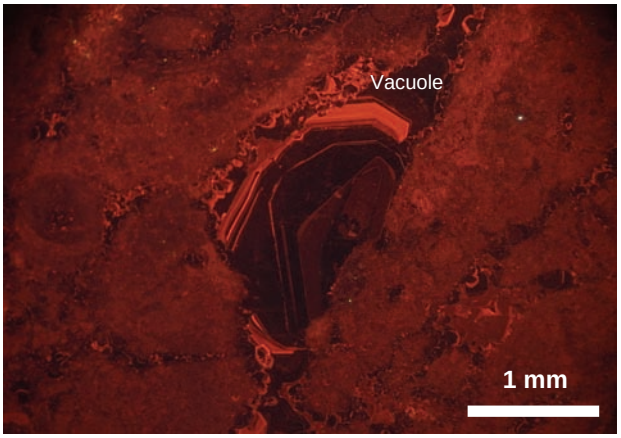

Remplissage sub-microsparite et micrite

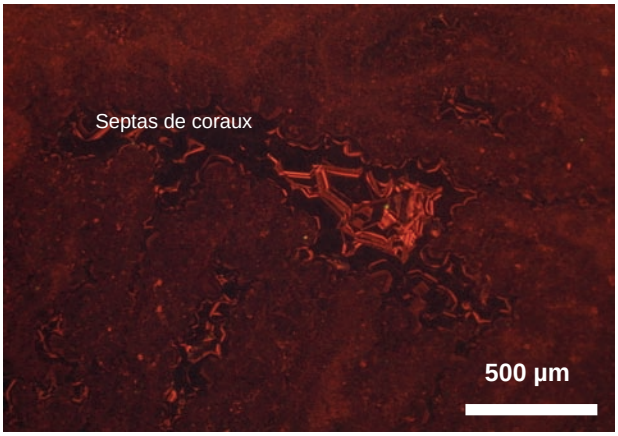

Argile
Dissolution
500 µm

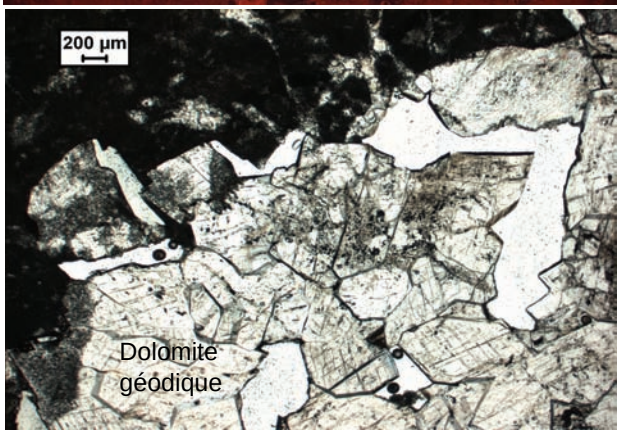

200 µm
Remplissage sub-microsparite et micrite avec ZnS

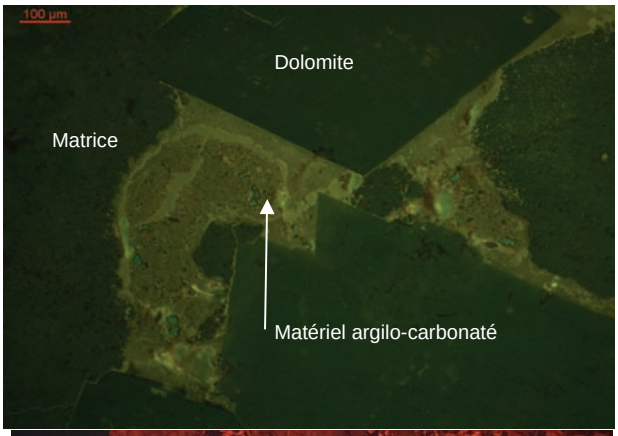
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1336,17 m - 1336,22 m	
N° LM	VMO2-55		**Age**	Tithonique Inférieur	
Carotte	5	**Nom Roche**	Calcaire micritique coralligène		
Structure	agencement du dépôt				
Texture	agencement des grains	Wakestone (ph00)			
Constituants				Rq	
Bioclaste	Coraux (hexacoralliaires) à vides crystallisée par calcite sparitique et septas micritisées Lamellibranche Echinoderme				
Autre pellet oolithe intraclastes	Vacuole à calcite sparitique qui semble imprégnées				
Clastique détritique	Rares pyrites dans la matrice. Pyrite cubique en bordure de vacuole et à l'intergrain des dolomites limpides, et en asso avec (argile + opaque gris)				
Matrice				Analyses	
	Matrice carbonatée micritique, qui localement semble imprégnée dans la porosité par du matériel brun (ph01), localement FL-vert (ph8) (huile?)				
Milieu de dépôt					
	Milieu périrécifal				
Diagénèse					
	Dans la matrice micritique, vacuoles de **calcite** sparitique (400 µm ou 2,8 mm), limpide, CL-zonée et FL-zonée mais en moindre importance. Localement les quelques zonations en FL se superposant avec les zonations en CL. Cette zonation observée dans les vacuoles est également visible dans les calcites sparitiques colmatant les vides des coraux, entre les septas micritisées. En FL les vacuoles des coraux sont non-FL (ph2-4).			CL vacuole de la matrice et dans les septas=cx zonés:coeur rouge sombre, puis noir, puis liseret orange vif, puis noir puis liseret orange vif, puis noir, puis comblement par du orange foncé.	
	Dolomitisation?? de la matrice: **dolomite** d'aspect sale car riche en inclusions de carbonates (ph02). **Veinules** de **calcite** sparitique (400 µm) recoupant la matrice et les zones semblant dolomitisées.			CLdolomitisation???= pas de différence de luminescence avec la matrice micritique CL veinule calcite=pas de différence de luminescence avec la matrice micritique	
	Fracturation: En macroscopie cette fracturation est de type hydraulique. Cette fracturation est associée à une cristallisation de **dolomite géodique**, euhédrale (600 µm), limpide (ph02-03). Cette dolomite est non FL (ph10-11-14) mais fortement zonée en CL. En CL une 2eme phase de **calcite** a été détectée. Elle se présente en cx sparitiques anhédraux ou à l'intergrain-intragrain des cx de dolomite zonée. Sa CL est rosâtre et présente une zonation. Elle est non fluorescente (ph16-17) et associée aux stylolithes verticaux.			CLdolomite=cx finement zonés (coeur orange vif, multitude de liserets orange-orange foncé, bande orange sombre, multitudes liserets orange-orange foncé, bande externe orange clair).	
	Remplissage de fines fractures et des espaces intergranulaires dans la dolomite par du **matériel brun** avec de la pyrite et un autre minéral réfléchissant dans les gris ternes (ZnS?) (15 µm ou en paillette) (ph04). En FL ce matériel est vert (ph18). En CL ce matériel brun est orange comme les carbonates environnants. Ce remplissage peut correspondre au produit de polissage (SiC) lors de la confection de la LM.				
	Stylolite verticaux postérieurs aux vacuoles et fracture de dolomite. En CL les stylolite semblent associés à une crystallisation de calcite qui forme des micro-veine recoupant la dolomite, et qui semble correspondre à celle dite CL-rosâtre. *La chronologie entre la calcite rosâtre et les fines fractures de matériel sombre n'est pas connue*				

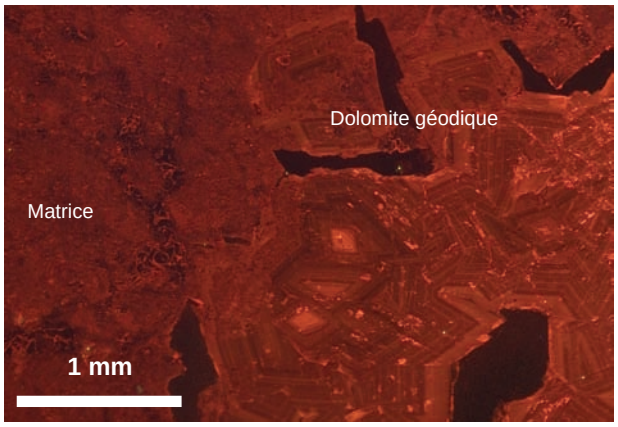


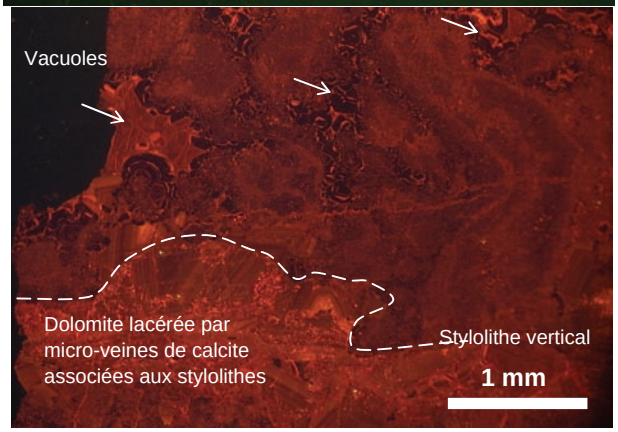






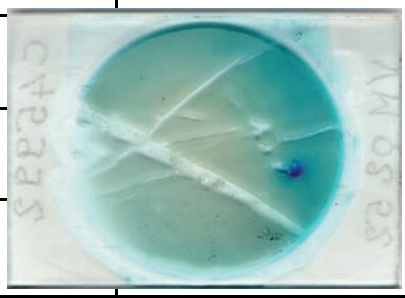






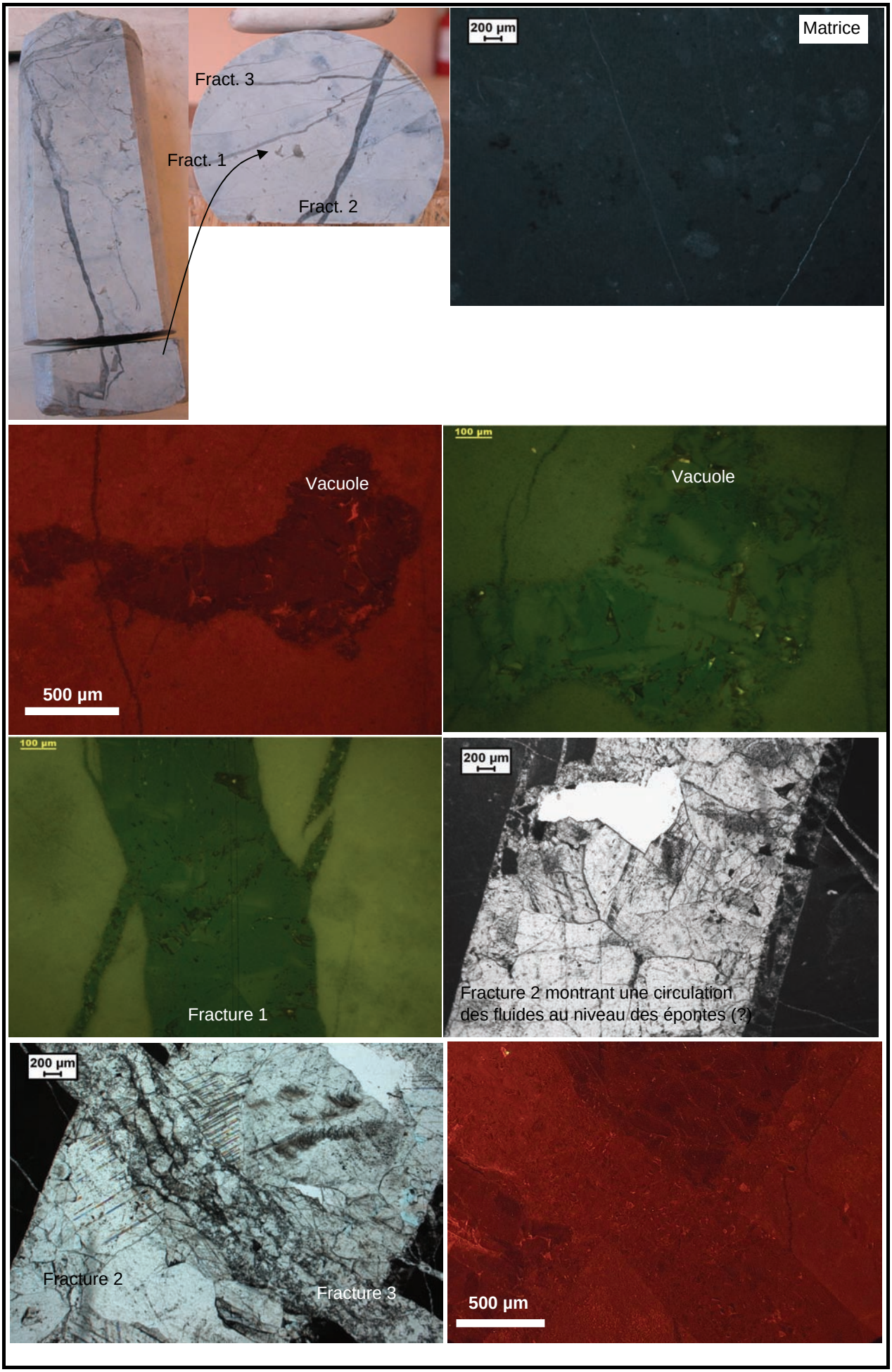
Orientation des photos de CL Haut ← Bas

Grande LAME MINCE découverte horizontale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1222,32 m - 1222,37 m
N° LM	VMO2-52		**Age**	Berriasien
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire sub-lithographique	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone très fin (ph00)		



Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste			
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique	Pyrite 5 µm, éparse dans matrice ou en amas (ph00, zones noires)		

Matrice		Analyses
	carbonatée micritique très fine	
Milieu de dépôt		
	Milieu confiné	
Diagénèse		
	1 - **Vacuole** du même type que VMO2-51 (ph01). Zonée en CL (phZ1-2,Z3-1,Z4-1) et en FL (ph2-3-13) 2 - **Fracturation 1):** fracture rectiligne (ph02), à bordure nette, et rectiligne, en baïonette. Cristallisation de **calcite** sparitique limpide, 400 µm ou 150 µm (selon la largeur de la fracture). CL-zonation et FL-zonations (ph4-5). Localement fragments d'éponte formant des liserets; inclusions de carbonates (correspondant à des restes d'épontes); jolies IF biphasées L+V, en plan et en amas; localement coloration brunâtre (effet optique ou m.o.?) 3 - **Fracturation 2):** fracture rectiligne (ph03), à bords nets et rectilignes, 2,8 mm de large; avec cristallisation de **calcite** sur une frange de 400 µm de largeur, puis cristallisation de **calcite** sparitique (1,2 mm) allongée ou trapue, clivages localement bien visibles, assez limpide avec quelques zones riches en incl (ph04). CL-zonation localement, FL-zonation (ph6à8), IF brunâtres biphasées. Localement les bordures de la fractures semblent avoir subit de la fracturation hydraulique au niveau des épontes (?) (ph5) 4 -**Fracturation 3):** rectiligne et bords nets, ouverture en baïonnette (ph06); avec cristallisation de **calcite sparitique** (800µm), limpide, trapue; localement inclusions carbonatées, rares plans 2aires d'IF, incluant des fragments d'épontes, FL-zonation (ph11-12). Dans zones où elle recoupe la fracture 3 les cx sont plus petits (200µm) (ph07) sans FL-zonation (ph9-10). Présence de petites veinules bordières (ph08)	CLvacuole=zonations irrégulière entre orange foncé et noir orange entourées de liseret orange vifs


Fract. 3
Fract. 1
Fract. 2
200 µm
Matrice
Vacuole
500 µm
100 µm
Vacuole
100 µm
Fracture 1
200 µm
Fracture 2 montrant une circulation
des fluides au niveau des épontes (?)
200 µm
Fracture 2
Fracture 3
500 µm

Grande LAME MINCE découverte, verticale				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1222,07 m -1222,12 m
N° LM	VMO2-51		**Age**	Berriasien
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire sub-lithographique	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Mudstone très fin (ph00)		

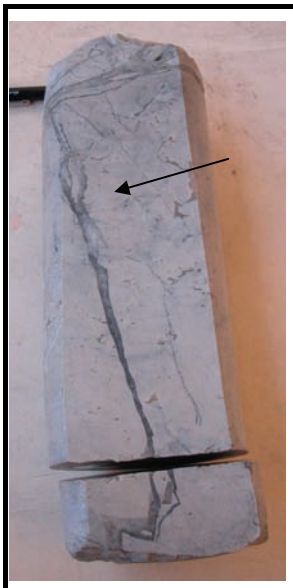
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Lamellibranche (1)		
Autre pellet oolithe intraclastes			Vacuole à figure géopètale
Clastique détritique	Pyrite 5 µm, éparse dans la matrice (1-2%)		

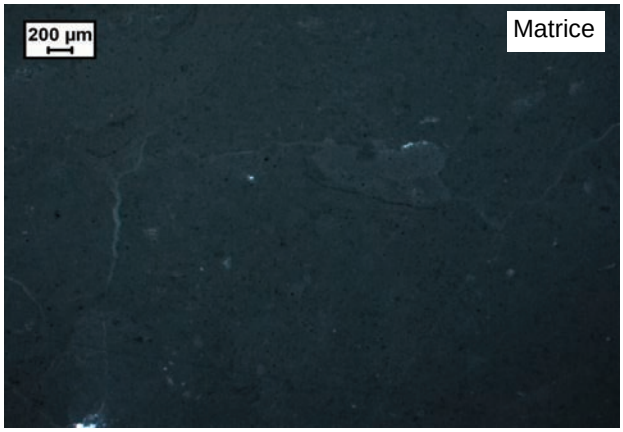
Matrice	Analyses
Carbonatée micritique	
Milieu de dépôt	
Milieu calme infratidal	
Diagénèse	

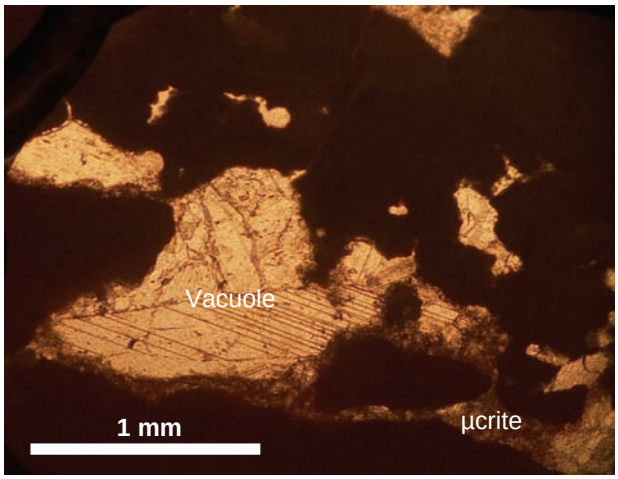
1 - **Ensemble de vacuole/veinules** irrégulières (ph02) à bordures irrégulières, pluri-mmtrique, avec cristallisation de **calcite** µsparitique et sparitique (50 µm), anhédrale toujours située à la base des vacuoles, turbide, à inclusions de carbonates et d'IF (biphasée, L+V, phase V petite) + pyrite. FL-non zonée, FL-vert à l'intergrain (ph1-2-5). Puis cristallisation de **calcite** sparitique, hétérogranulaire (1,2 mm), limpide, à clivages bien visibles. Dans certaines vacuoles la calcite présente des teintes orangées (ph05-06). FL-zonation irrégulière (ph2à5)

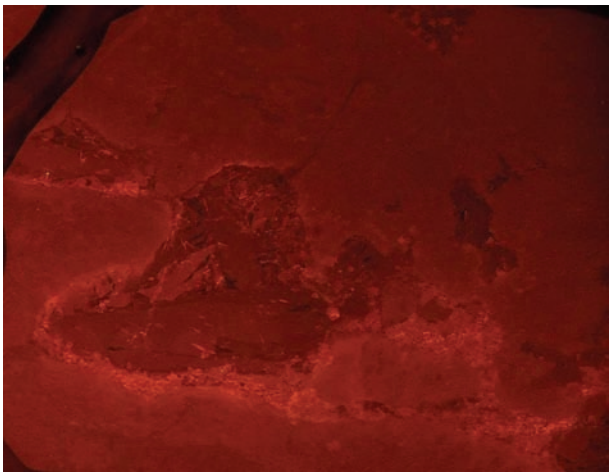
2-**Fracturation (équivalente de la fracture 2 de VMO2-52),** avec cristallisation de **calcite** en petits cx (50 µm) en bordure de la fracture (ph03), puis cx° de **sparite** hétérogranulaire (2 mm) avec zonations de croissance (marquées par des incl orange clair en CL) ne moulant pas les limites actuelles des grains (ph04) (recristallisation). La calcite est FL-zonée (ph6à8), et les inclusions sont FL-verdâtre et orangeatre, mais faiblement (ph7-8). Certains bords de la fractures sont stylolitisés (horizontalement et verticalement)

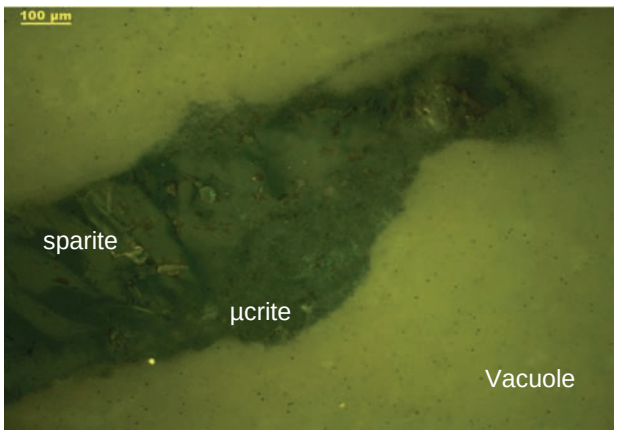
3 - **Stylolite** qui semble postérieur à tout, et qui semble emprunter les bordures des veines (ph01)

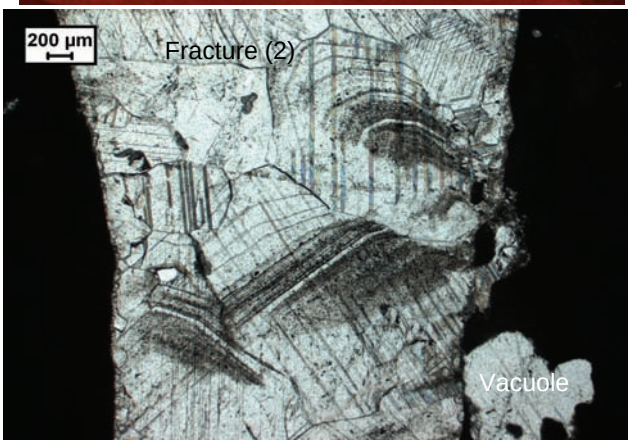


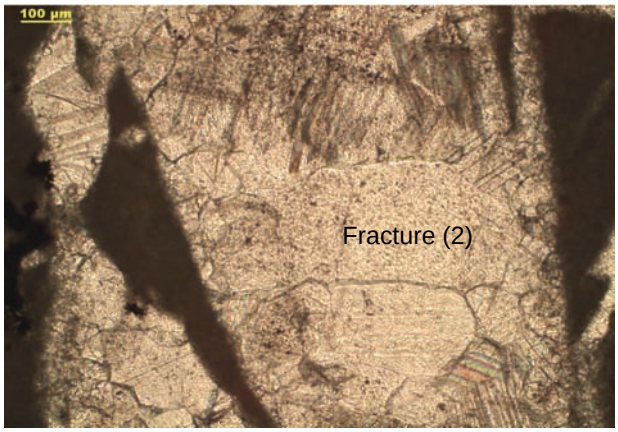

200 µm
Matrice


Vacuole
1 mm
µcrite



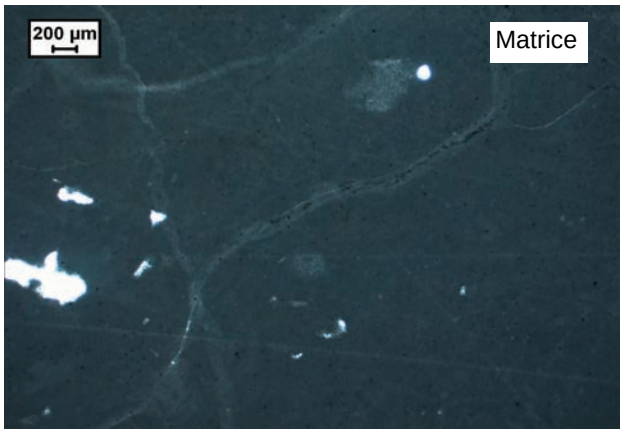

100 µm
sparite
µcrite
Vacuole

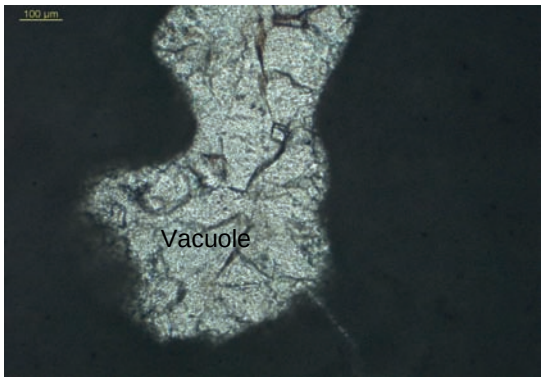

200 µm
Fracture (2)
Vacuole

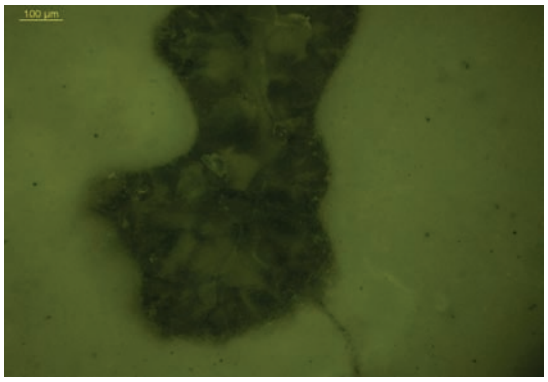

100 µm
Fracture (2)

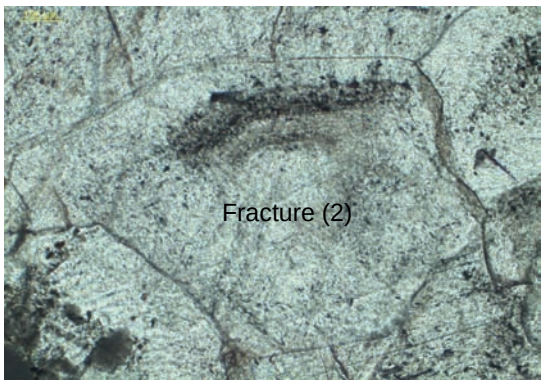
100 µm

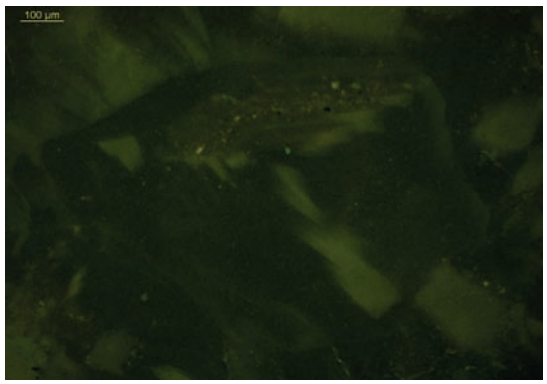
LAME MINCE couverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1222,00 m -1222,07 m	
N° LM	VMO2-50		**Age**	Berriasien	
Carotte		**Nom Roche**	Calcaire sub-lithographique		
Structure	agencement du dépôt				
Texture	agencement des grains	Mudstone très fin (ph00)			
Constituants		Nature	Abondance	Rq	
Bioclaste					
Autre pellet oolithe intraclastes					
Clastique détritique		Pyrite 5 µm, éparse dans la matrice et le long de veinules presque invisibles (circulation précoce de fluides???) (ph00)			
Matrice					Analyses
		Carbonatée micritique très fine			
Milieu de dépôt					
		Milieu calme infratidal			
Diagénèse					
		0 - Circulation de fluides précoce ou associée à la formation des vacuoles **1 - <u>Vacuoles</u>** avec cristallisation de **calcite** sparitique (idem VMO2-52). FL-zonée entre vert clair et vert foncé (ph2) **2 - <u>Fracturation (équivalente de la fracture 2 de VMO2-52) 2):</u>** de forme irrégulière à bordures nettes, mais légèrement irrégulière; bords localement stylolitisés (verticalement) (ph01-02-03). Cristallisation de **calcite** sparitique (2 mm), assez riche en inclusions épousant les zones de croissances (ph01). Ces inclusions sont FL-vert clair (ph 07-08). A clivages bien marqués. IF biphasée L+V, monophasée V, monophasée L. Les cristaux sont FL-zonés (ph 08). **3-<u>Stylolites</u>** **4 - <u>Fracturation 4):</u>** de faible pendage, avec cristallisation d'une première **calcite** sparitique, euhédrale, en cristaux **trapus** (500µm), assez turbide. Un deuxième habitus (génération?) présente des cristaux **allongés,** localement géodique contenant du matériel sombre orangeâtre dans les espaces intergranulaires, non-FL (ph9) (sédiment?). Ces 2 calcites sont de FL homogène avec peu ou pas de zonations (ph5-6) limpide ou riches en incl., avec traces de recristallisation (?) et zonation de croissance. Cette fracture inclue des **fragments microsparitiques** homogranulaire (50 µm) contenant du qtz, feldspath, glauconie, nombreuse pyrite, rares phosphates amorphes. Les zones intergranulaire sont remplis par du matériel gris en LPA (chalcédoine?). Ces fragments correspondent à la microsparitque tapissant la base des vacuoles "karstiques". Cette fracture contient également des **fragments d'épontes** de FL-verte (ph4). 5-**<u>Fracturation</u>** de **pyrite** (?) (ph3)		

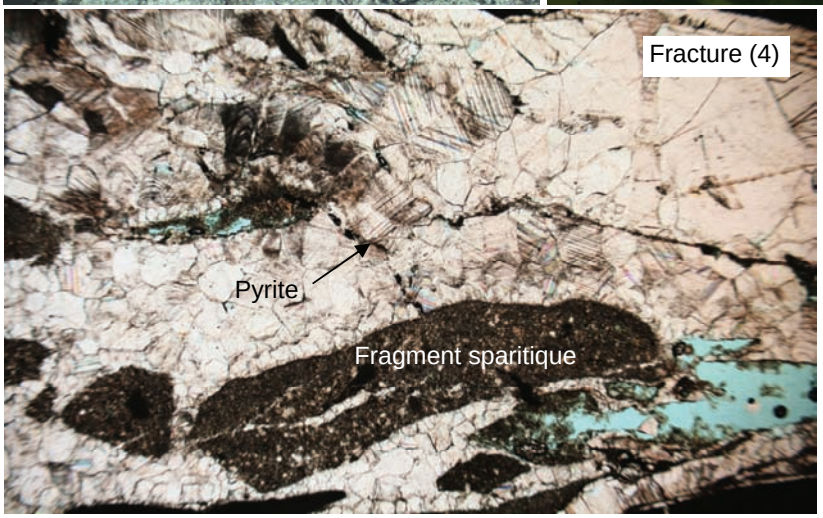

200 µm
Matrice

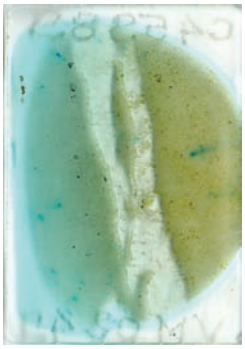

Vacuole




Fracture (2)

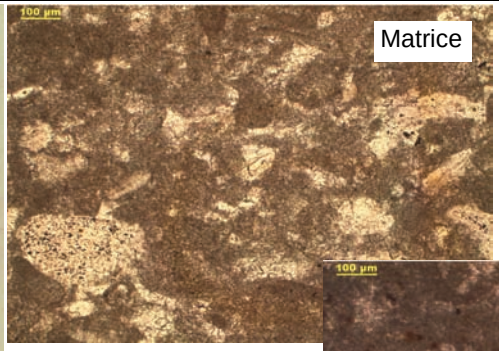


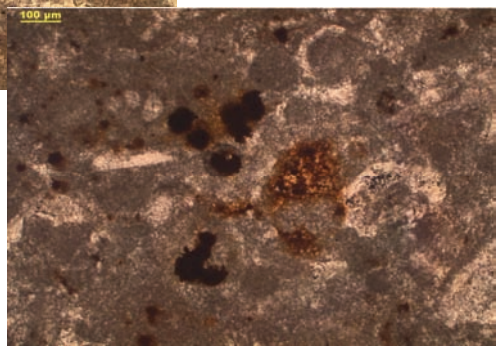

Fracture (4)
Pyrite
Fragment sparitique

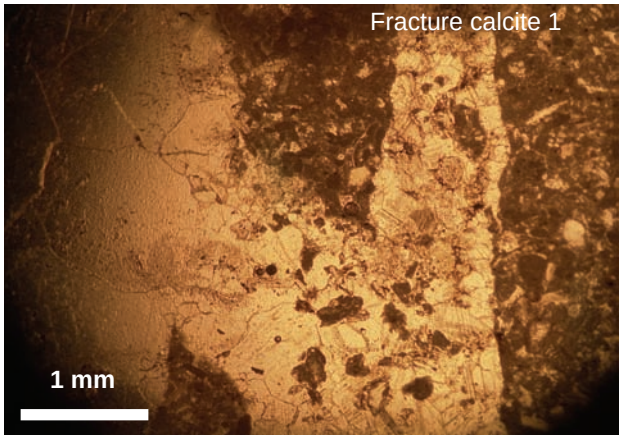
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1221,07 m - 1221,12 m	
N° LM	VMO2-49		**Age**	Berriasien	
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire micritique à bioclastes		
Structure	agencement du dépôt				
Texture	agencement des grains	Packstone à micrite			

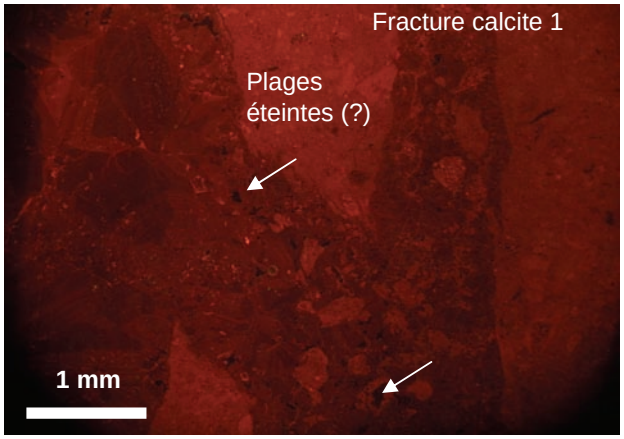
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Echinoderme (riche en incl) et cx° syntaxiale Lamellibranche Foraminifère Ostracode Annélides		
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique	Quelques qtz détritiques		Côté gris en macro (gauche): pyrite dans matrice et bioclastes, peu FL (ph1) Côté orangeatre en macro (droit): matériel brun-orangeatre dans la matrice µcritique et les bioclastes (ph01-02-03). Ce matériel semble FL-vert (ph2)

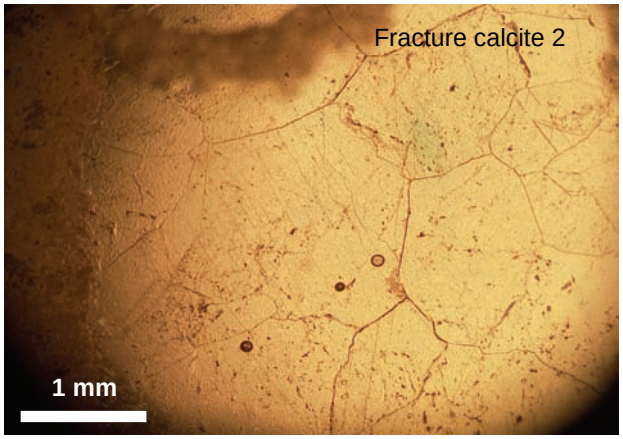
Matrice		Analyses
	carbonatée avec des zones dans la roche ou la matrice contient des oxydes (?)	
Milieu de dépôt		
	Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal à intertidal	
Diagénèse		
	Matrice: En macroscopie la matrice présente des zonations de couleur entre des zones grises et des zones beiges orangêatre. Au microscope cette différence est marquée, dans les zones beige orangeâtre par la présence de matériel brun-orangeâtre qui semblent correspondre à des oxydes ou de la matière organique oxydée. 1 - **Fracturation:** fracture rectiligne, à bords nets avec les épontes, contenant des fragments d'épontes, de 1 cm de large. Avec cristallisation de **calcite** sparitique, cx de 1 mm, localement riche en inclusions marquant des zonations de croissances (ph04-05), à clivages visibles, associée à matériel brun-orangeatre (idem que ds la matrice, côté droit) (ph05). En FL et en CL, cette calcite est localement zonée. Elle présente des zones intra-granulaires éteintes sans géométrie particulière. Le matériel orangêatre est FL-vert (ph5-8-9-10). Côté gauche de la fracture, de l'autre côté du gros fragment d'éponte, la deuxième génération de **calcite** est sparitique en plus gros cristaux (2,4 mm), plus allongés, localement géodique, plus limpide. Elles est plus finement zonée en CL et en FL avec localement les deux zonations se superposant. Les inclusions sont FL-verdâtres (ph3-4-11) 2- **Fracture** ouverte	

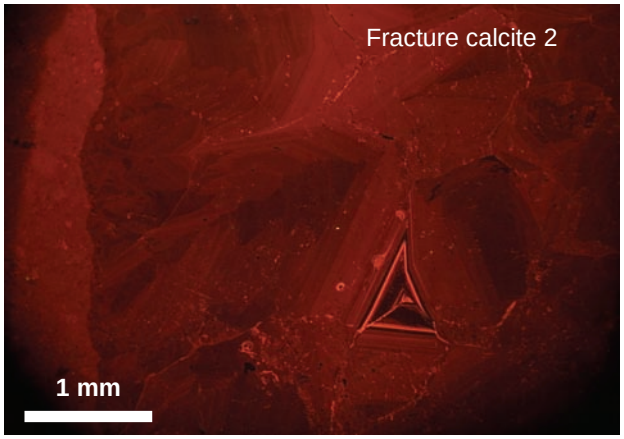

100 µm
Matrice

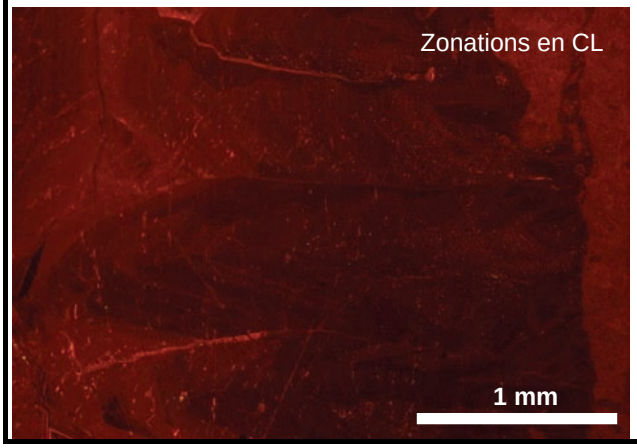

100 µm

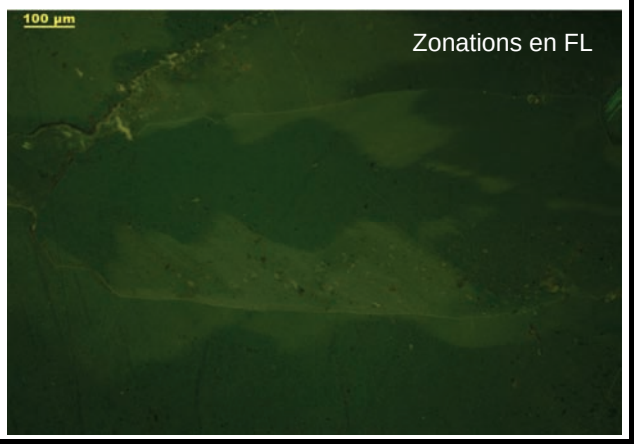

Fracture calcite 1
1 mm


Fracture calcite 1
Plages
éteintes (?)
1 mm


Fracture calcite 2
1 mm


Fracture calcite 2
1 mm

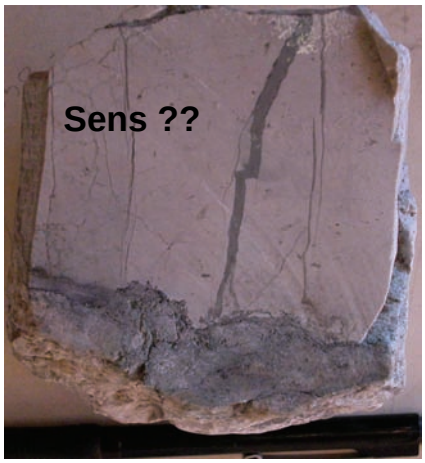

Zonations en CL
1 mm

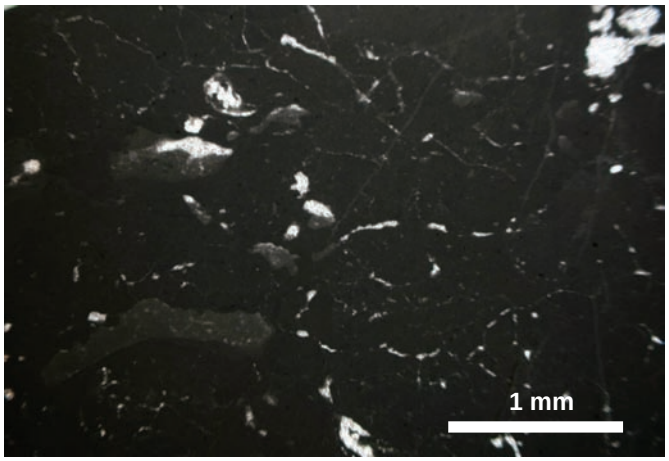

100 µm
Zonations en FL

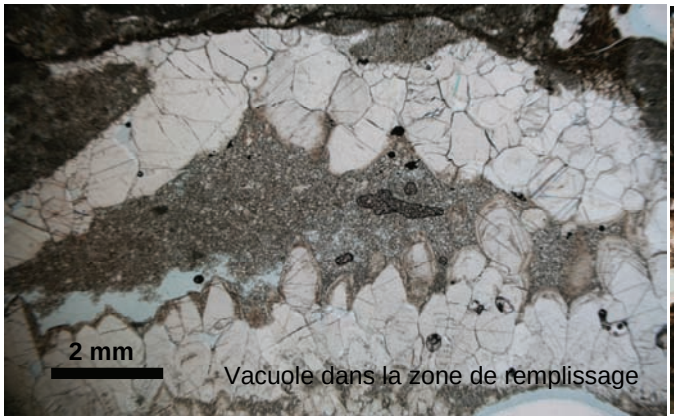
LAME MINCE couverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1220,57 m - 1220,62 m	
N° LM	VMO2-48		**Age**	Berriasien	
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire micritique vacuolaire		
Structure	agencement du dépôt				
Texture	agencement des grains	Mudstone très fin (ph01)			

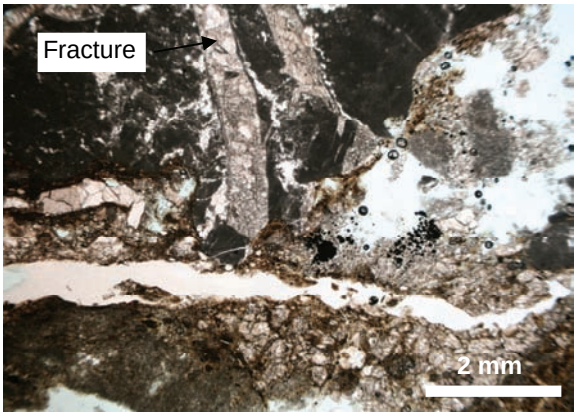
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste			
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique			

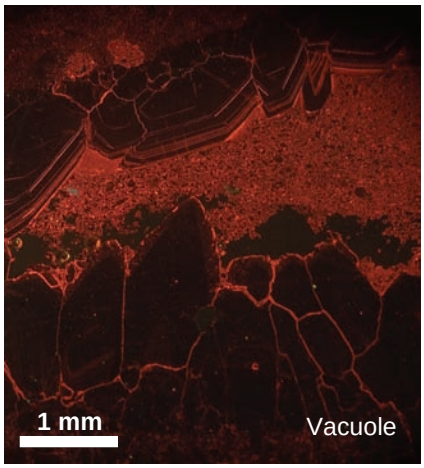
Matrice		Analyses
	Carbonatée micritique très fine, FL-vert (ph1) à nombreuses vacuoles	
Milieu de dépôt		
	Milieu calme infratidal	
Diagénèse		
	Mudstone lacéré par des fines veinules, infra-100 µm, + claire que la matrice, avec vacuoles irrégulières à remplissage calcitique µsparitique et sparitique (Rq: la calcite µsparitique est située au top des vacuoles (ph01), contrairement à VMO2-51), peu zonée en FL. a-**Stylolites** très peu marqués car peu sombres, plus visible en FL car vert clair (ph2) b - **Fracturation:** verticales à bordures nettes avec les épontes, contenant des fragments d'épontes avec cristallisation "ponctuelle" de **calcite** sparitique géodique (200 µm), dont les bordures de cristaux sont beigeatres et riches en inclusions, zonations de croissance marquées par des IF, FL-zonée (ph3-4-7-8). Puis remplissage par **calcite** µsparitique, équigranulaire (40-50µm) (ph02-03-04), avec des particules et les joints de grains FL-vert (ph3-4-7-8) 3- **Dissolution** (ph05) a - **Dépôt,** d'argiles brunâtres, FL-vert (ph9-11) et formation/accumulation de calcite µcrosparite, FL-vert (ph10), +/- riche en incl., de calcite sparitique +/- fibreuse à FL-vert bouteille (ph11), argiles, pyrite en amas, qtz , glauconie, (ph05-09), feldspath à CL bleue (?), lithoclastes de calcite laminée. b - **Vacuole** avec cristallisation disymétrique entre le haut et la bas de la vacuole. Dans la partie supérieure la calcite est sparitique assez trapue (localement en dent de chien) et en CL noire avec de fins liserés orange vifs. Dans la partie inférieure de la vacuole nous avons de la calcite sparitique à bords beigeatre, de forme irrégulière mais allongée, FL-non zonée (ph12-13), puis cristallisation de calcite µsparitique (même succession que pour fracture en b ?) puis cristallisation de grands cx euhédraux, géodique, en dent de chien, 2,4 mm, à bordures de cristaux beigeatre également, FL-non zonée (ph14à16). En CL cette calcite en dent de chien est entièrement non luminescente à part l'extrémité dont la luminescene est due aux nombreuses inclusions. La vacuole est remplie au centre par une cristrallisation de calcite µsparitique équigranulaire, 40-50 µm (ph06-07-08) avec les joints de grains FL-vert (ph17-18) *La chronologie entre la fracture verticale et la zone de remplissage n'a pas été déterminée (problème de sens de l'échantillon)*	Le sens initial de l'échantillon semble inversé

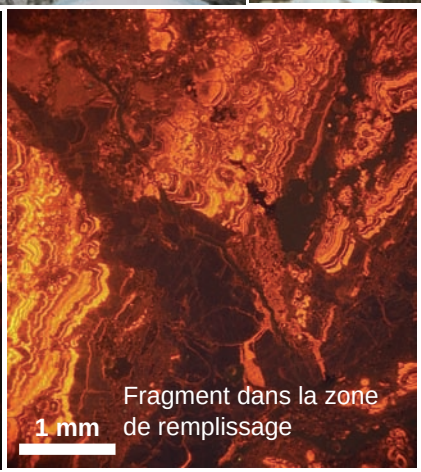

Sens ??

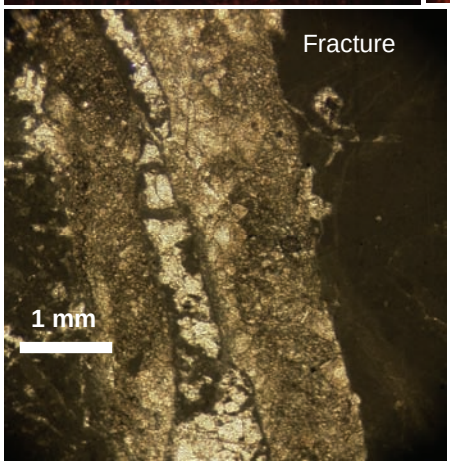

1 mm

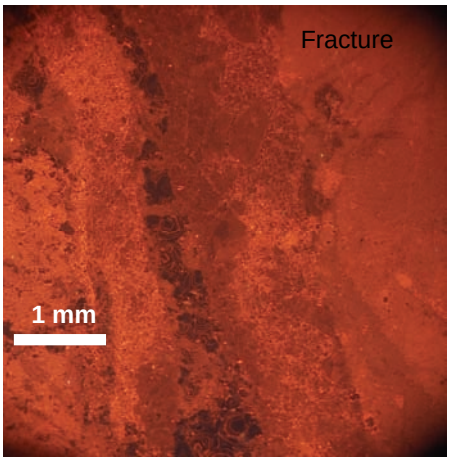

2 mm
Vacuole dans la zone de remplissage


Fracture
2 mm


1 mm
Vacuole


1 mm
Fragment dans la zone
de remplissage

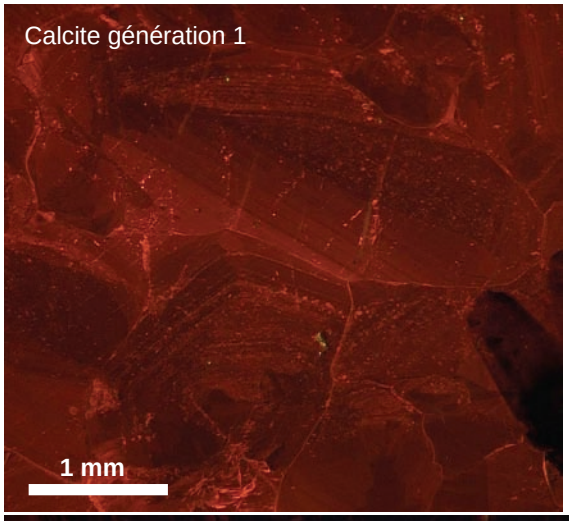

Fracture
1 mm

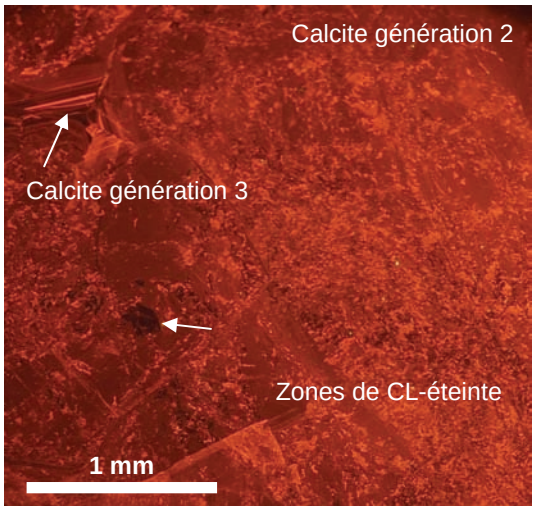

Fracture
1 mm

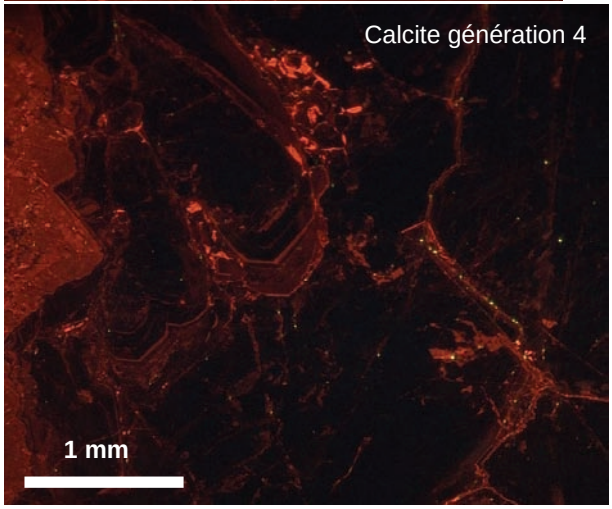
Grande LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1220,47 m - 1220,52 m	
N° LM	VMO2-47		**Age**	Berriasien	
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire bioclastique		
Structure	agencement du dépôt				
Texture	agencement des grains	Packstone à matrice micritique			

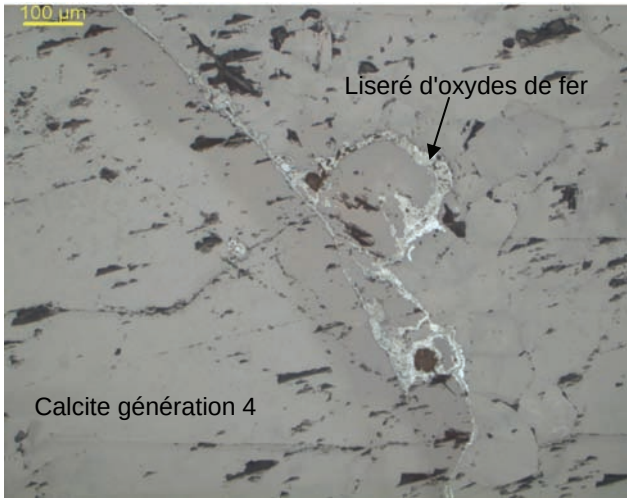
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Echinodermes Lamellibranches Oolithe (qques) Foraminifère Ostracode Bryozoaire		
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**	Pellets		
Clastique détritique	Matériel orangeatre (m.o. ?), ne FL pas, plutôt oxydes? (ph3-7)		

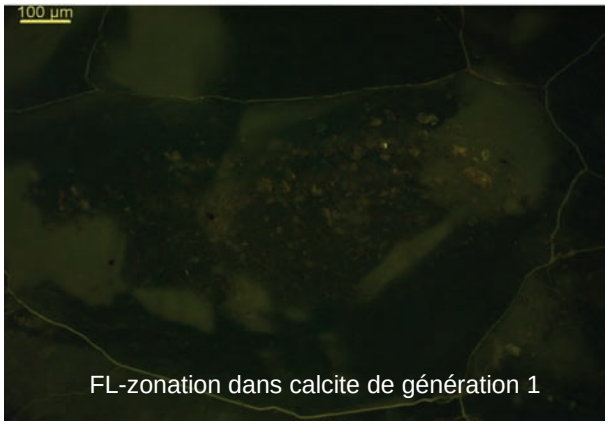
Description		Analyses
Milieu de dépôt		
	Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal à intertidal	
Diagénèse		
	a-Fracture, fine, sub-verticale, rectiligne, avec calcite sparitique, limpide avec zones riches en inclusions, très faiblement zonée en FL (ph5). B-Fracture, fine, sub-verticale, irrégulière, avec calcite sparitique, à macles visibles, quelques zones riches en incl non-FL, zonée en FL (ph1-2-4). 1-**Vacuole** recoupant fracture a, avec cristallisation de calcite noire en CL, avec des liserets orange vif (3max), de forme noduleuse, puis "comblement" par de la calcite orange. 2-**Fracture** pluri-cmtrique avec cristallisation de plusieurs générations de calcites. La 1ere correspond a celle grise en macro: en LN elle est limpide sauf les zones riches en incl qui forment des zonations de croissance. Les grains de calcite bordant les épontes sont finement FL-zonés (ph8). Ensuite les grains augmentent de taille et la zonation est moins complexe (ph 9à11), les inclusions marquant les zones de croissances sont FL-verdâtres (ph12). En CL elles sont zonées. La 2eme est une calcite sparitique, plus turbide, sans zonation de croissance, à macles visibles, FL-vert clair (ph24) ou sombre. En CL elle est orange vif avec des zones non-luminescentes (taille< 250 µm) (idem VMO2-49) La 3eme correspond à de fines fractures recoupant les épontes et une partie de la fracture pluricmtrique, avec cristallisation ce calcite très finement zonée en CL qui vient cristallisé dans les vides intergranulaires de la deuxième génération. La 4eme génération correpond à descx de la generation 3 CL-orange vif devenant CL-éteint. Cette transition se faisant de façon nette ou diffuse (ph pr7-13). Ces cristaux deviennent limpides, et en CL noirs, avec de fins liserés de CL-orange vif. Les bords de grains, sont brunâtres et la bordure externe est "tapissée" d' oxydes formant un fin liseré (ph23-28) (MEB). Ensuite on a comblement par une calcite de même CL-éteinte mais plus anhédrale accompagnée d'oxydes en amas et de fragments qui ressemble en CL à la génération 3. Présence de macles. Localement en bordure de fracture cette calcite en petits grains (200 µm) est FL-zonée. La 5eme est très localisée dans des vides intergranulaire de la 4eme calcite et détectable uniquement en CL avec une luminescence dans les oranges vifs. Certains "oxydes" luminescent dans l'orange vif aussi. Les amas brunâtres sont des oxydes (ph13-29-34), associés à un mélange d'argiles FL-vert clair et de pyrite framboïdale, la pyrite et les oxydes n'étant pas en contact (ph31-36-37) **Fracture** et remplissage sédimentaire (ph14-16-40) FL-vert --> produit de polissage ? 3-**Stylolite,** recoupant tout, FL-vert orange (ph4-6-14-15-20). Il est possible que le stylolithe soit contemporain de la génération 4.	CL fracture a= orange vif avec faibles zonation irrégulières CL fracture b=première génération zonée orange foncé et noir orange, puis comblementpar une calcite zonée irrégulièrement entre orange foncé et orange sombre CLcalcite1ere=zonée CLcalcite2eme=peu zonée CLcalcite3eme=très finement zonée CLcalcite4eme= noire avec fin liseret oranges vifs, puis noire CLcalcite5eme=orange vifs CL stylolite= noir-brun

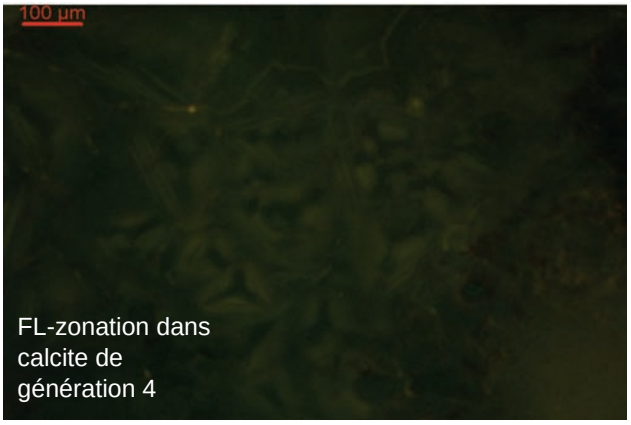

Calcite génération 1
1 mm


Calcite génération 2
Calcite génération 3
Zones de CL-éteinte
1 mm

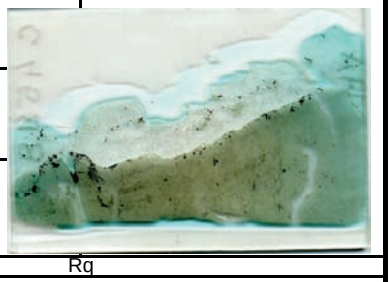

Calcite génération 4
1 mm


100 µm
Liseré d'oxydes de fer
Calcite génération 4


100 µm
FL-zonation dans calcite de génération 1

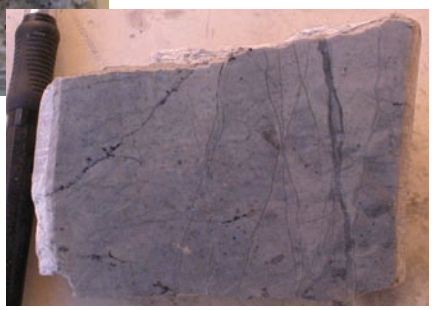

100 µm
FL-zonation dans calcite de génération 4

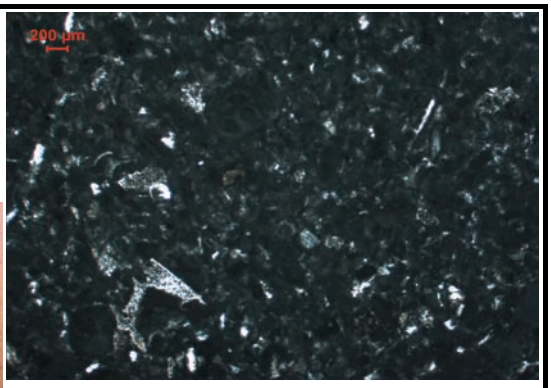
Grande LAME MINCE découverte				
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1220,40 m - 1220,45 m (arbitraire)
N° LM	VMO2-46		**Age**	Berriasien
Carotte	4	**Nom Roche**	Calcaire bioclastique	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains	Packstone (ph00)		

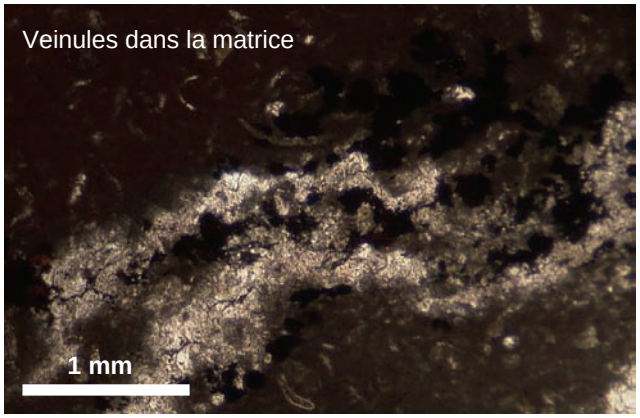


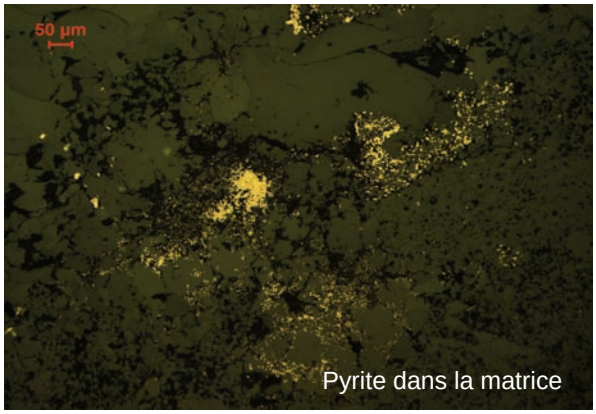
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste	Echinodermes Foraminifère Ostracode Lamellibranche Spicule		Bioclastes de taille moyenne 420 µm
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**			
Clastique détritique	Vacuole de dissolution colmatée par sparite (ph01) Pyrite, framboïdale ou en dendrite, associée aux stylolites et en bordure de fracture Particules orangeatres dans bioclastes ou vaccuoles Qtz détritique Mx non opaque, gris terne en lumière réfléchie Rare phosphate amorphe		

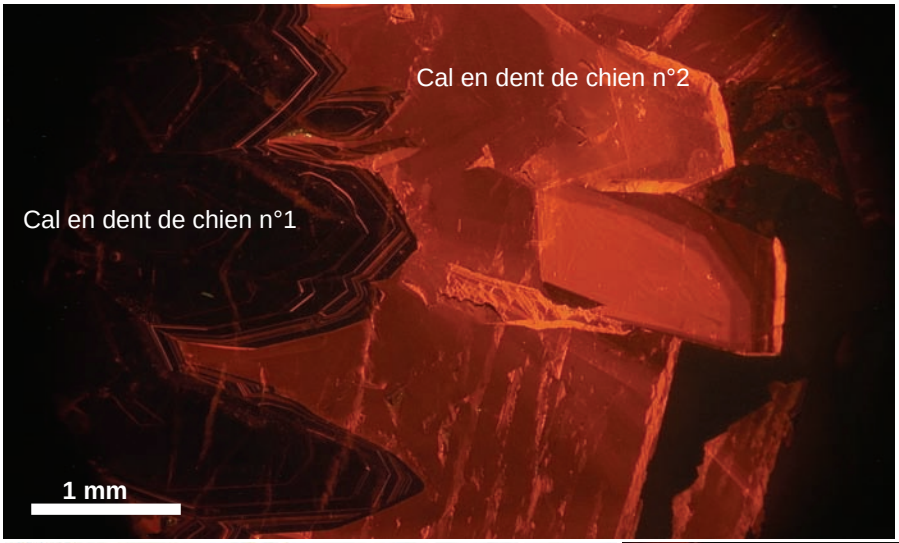
Matrice		Analyses
Milieu de dépôt		
	Milieu de faible à moyenne énergie, infratidal	
Diagénèse		
	1 - **Stylolites** associés à de la pyrite (ph02) qui FL-vert 2- **Veinules** irrégulière, à bordures floues avec les épontes (ph01), colmatées entièrement par de la **calcite** anhédrale, riche en incl (ph03) et de la calcite micritique à microsparitique semblant correspondre à des restes de matrice. 3- **Pyrite** framboïdale en amas (ph04) ou en dendrite (ph05) dans la matrice et surtout en bordure de la fracture. 4 - **Fracturation (?)** (ph06)**:** à bordures irrégulières et floues avec les épontes, et cristallisation de 3 ou 4(?) générations de calcite. # Cx° de **calcite** sparitique limpide (800µm), sur une frange irrégulière de 1,6 mm de forme trapus ou scalénoédrale. En CL, aucune luminescence. En FL zonation locale vert clair (?). Puis cx° de **calcite** en dent de chien (n°1) ou en cx arrondis avec zonation de croissance marquées par incl, bordures des cx beigeatre (ph06). En CL, aucune luminescence, en FL aucune fluorescence. # Localement nous avons cristallisation de **calcite microsparitique** (50µm), d'aspect sale, brunatre et associée à de la **pyrite** en framboïde (ph07) # Puis cx° de **calcite** sparitique en grands cx en dent de chien (n°2) (4 mm) sans zonation de croissance homogène avec à la base, à l'intergrain, des framboïdes de pyrite (ph08). La CL semble continue entre la calcite microsparitique précédente et cette calcite en dent de chien dans de l'orange avec des zonations grossières. # Puis (?) cx° de **calcite** sparitique en gds cx° trapus (1 mm) pouvant correspondre à la génération précédente. *Il est impossible de savoir si cette fracture en est vraiment une ou si c'est une vacuole.*	

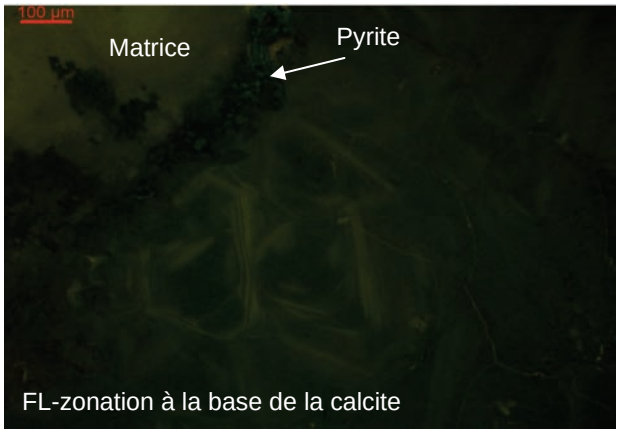


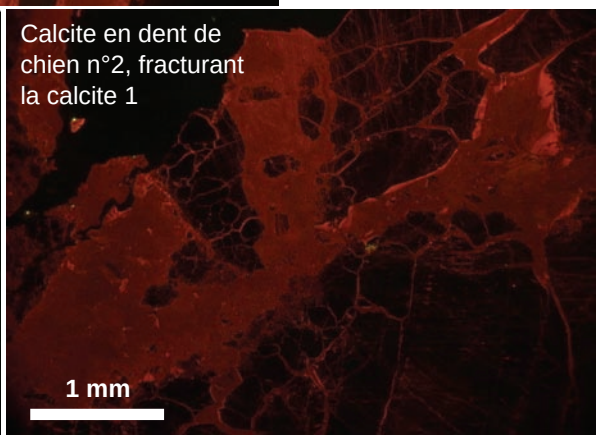

200 µm


Veinules dans la matrice
1 mm


50 µm
Pyrite dans la matrice


Cal en dent de chien n°2
Cal en dent de chien n°1
1 mm

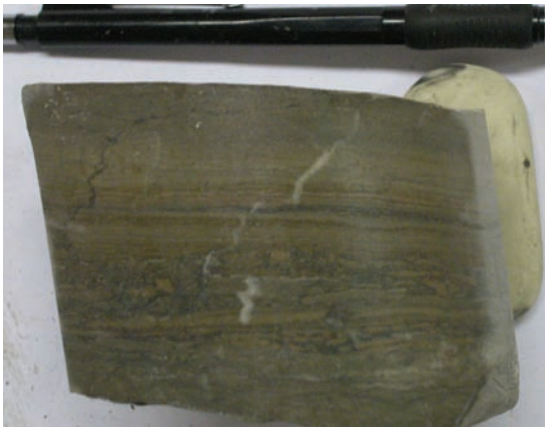

100 µm
Matrice
Pyrite
FL-zonation à la base de la calcite

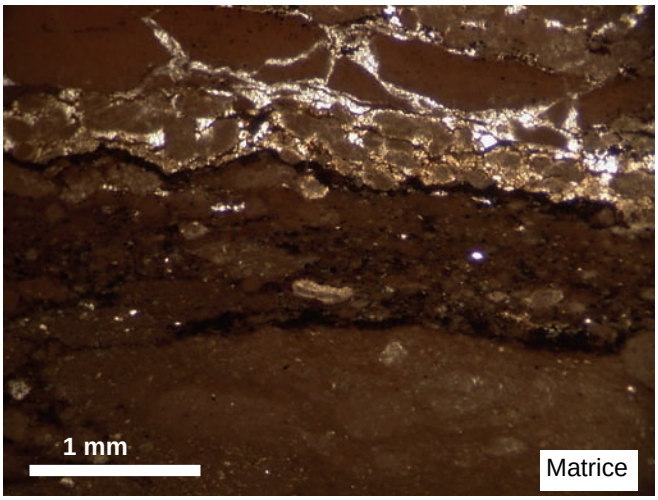

Calcite en dent de chien n°2, fracturant la calcite 1
1 mm

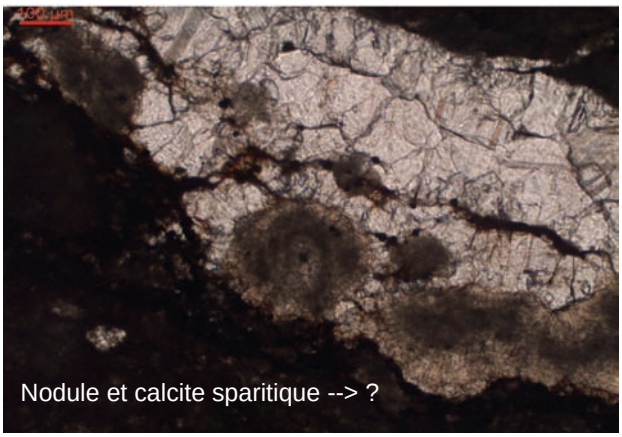
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1109,82 - 1109,87 m	
N° LM	VMO2-44		**Age**	Oligocene	
Carotte		**Nom Roche**	Calcaire micritique laminé		
Structure agencement du dépôt	Dépôt lité: niveau de texture mudstone +/- fin et niveaux noduleux avec +/- cx° de calcite, pyrite abondante dans les zones intra-nodulaires et présence de matériel orangeatre				
Texture agencement des grains	Mudstone laminé				

Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste			
Autre pellet oolithe intraclastes	Traces de silicification (calcédoine) recristallisé en calcite?		Microbreche intraformationnelle
Clastique détritique Quartz bois m.o.	Pyrite framboîdale (10 µm) nombreuses, éparses dans les niveaux ou concentrée sur certains niveaux (20-30 µm, max). Présence d'un minéral translucide et gris terne en réflexion		Matrice riche en matière organique (fluorescence importante)

Matrice	Analyses
carbonatée, micritique	
Milieu de dépôt	
environnemt de dépôt: Milieu calme, intertidal	
Diagénèse	
Recristallisation Remplacement Cimentation Fracturation paragénèse	Les niveaux riches en calcite sparitique (40-50 µm) présentent des petits nodules (200-300µm) irréguliers avec un coeur microsparitique et une frange jaunâtre de carbonates, de 50 µm d'épaisseur (nature?). La calcite spartitique présente ds sa bordure des cx de taille plus petite (20µm) 1- Veinules anté- à syn- compaction/stylolitisation Veinules stratiformes et recoupant le litage, localement affectée pas des **stylolites** mal formés, à peu de pics, plutôt ondulés (joints de dissolution), marqués par des niveaux orangeatres. Avec cristallisation de **calcite** sparitique 100 µm, hétérogranulaire, limpide, clivages visibles. Croissance syntaxiale de la calcite.

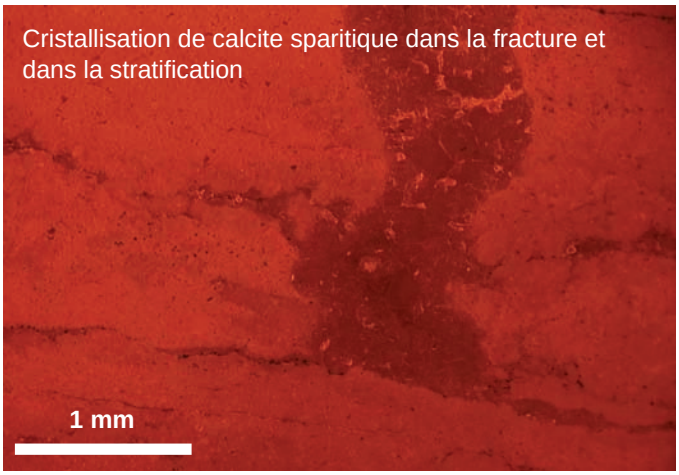



1 mm
Matrice


Nodule et calcite sparitique --> ?

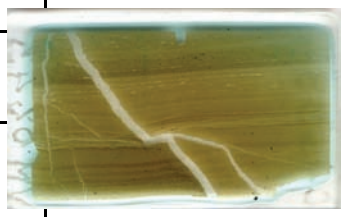
FL-zonation de la calcite dans la strati

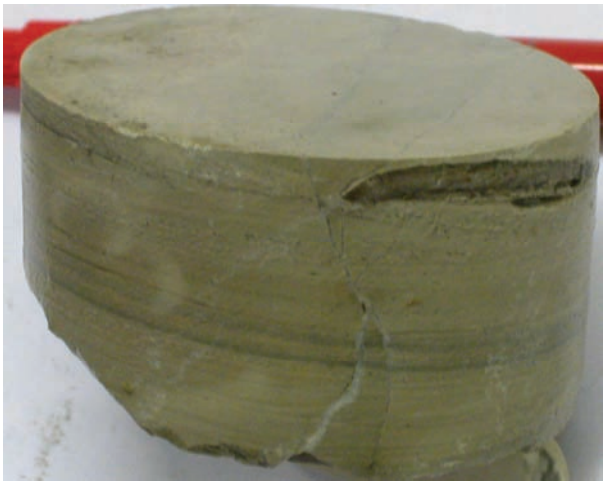
Pyrite framboïdale dans la matrice

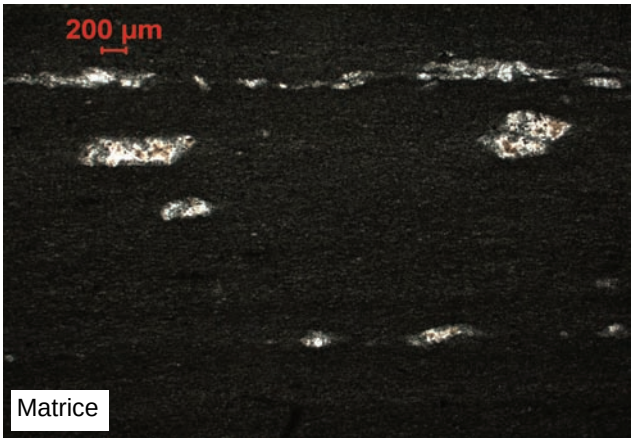

Cristallisation de calcite sparitique dans la fracture et dans la stratification
1 mm

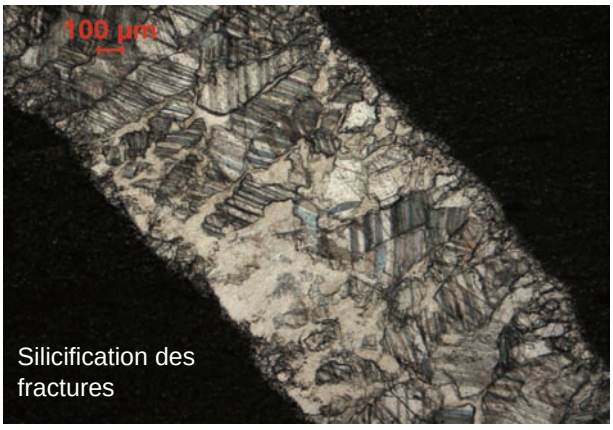
FL-zonation de la calcite dans la fracture

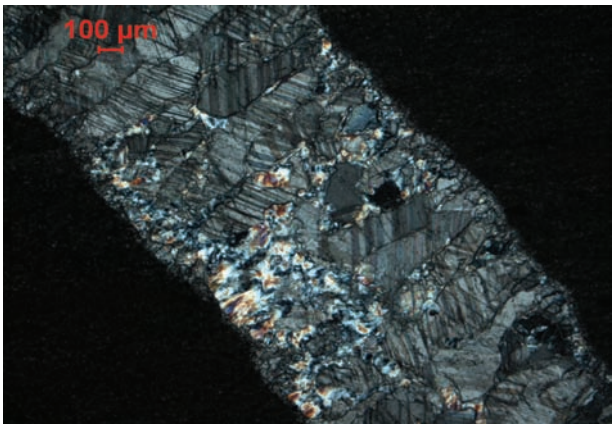
LAME MINCE découverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1095,6 - 1095,65 m	
N° LM	VMO2-43		**Age**	Oligocene	
Carotte	1	**Nom Roche**	Calcaire micritique finement laminé		
Structure agencement du dépôt	Roche finement litée horizontalement				
Texture agencement des grains	Microsparite				
Constituants	Nature	Abondance	Rq		
Bioclaste					
Autre pellet oolithe intraclastes					
Clastique détritique Quartz bois m.o.	Débris ligneux, noirs Pyrite framboïdale, éparse Phosphate amorphe Qtz anguleux (75 µm)		Matrice riche en matière organique (fluorescence importante)		
Matrice	carbonatée micritique			Analyses	
Milieu de dépôt					
environnemt de dépôt	Milieu calme, supratidal				
Diagénèse					
Recristallisation					
Remplacement	1- Dans la stratification chapelet espacé de **vacuoles** de calcite microsparitique (40-50 µm) anhédrale, partiellement **silicifiée.** Ces vacuoles sont des pseudomorphose de gypse ou d'anhydrite.				
Cimentation	2- **Fracturation** verticale et oblique, à bordures nettes, avec cristallisation sur une frange de 100µm de petits cx puis cristallisation de calcite à clivages fort marqués de 400 µm à terminaison scalénoédrique. Dans les fractures moins larges l'habitus de la calcite est plus trapus				
Fracturation	3- **Silicification** avec présence de chalcédoine en amas fibroradié ou à l'intergrain 4- **Compaction**				
paragénèse	*Chronologie entre 5 et 6?Contemporains?*				

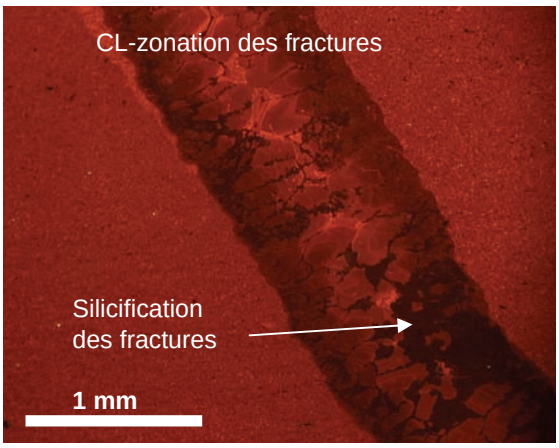




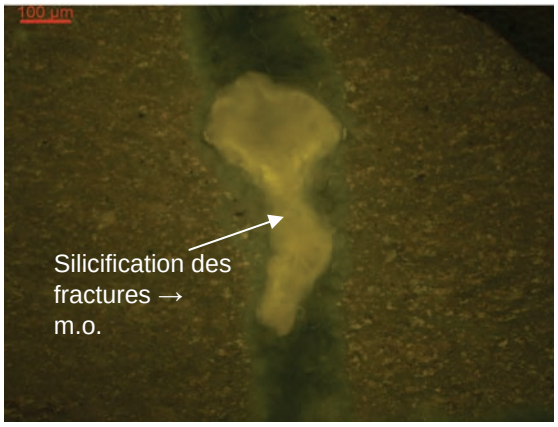

200 µm
Matrice

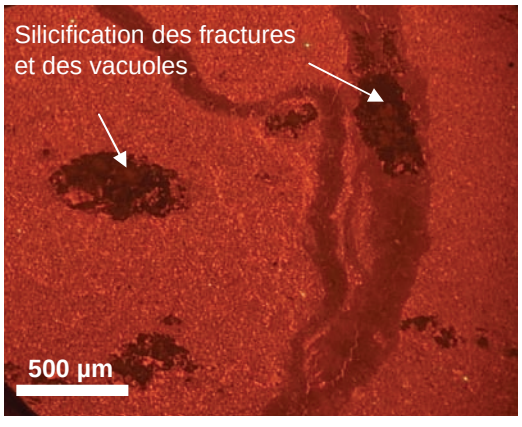

100 µm
Silicification des fractures

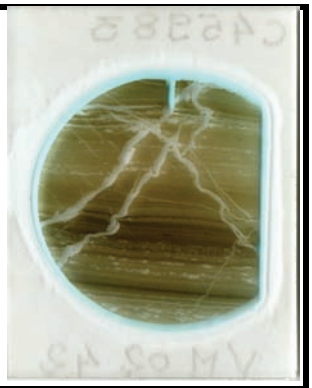

100 µm


CL-zonation des fractures
Silicification des fractures
1 mm

100 µm
FL-zonation des fractures

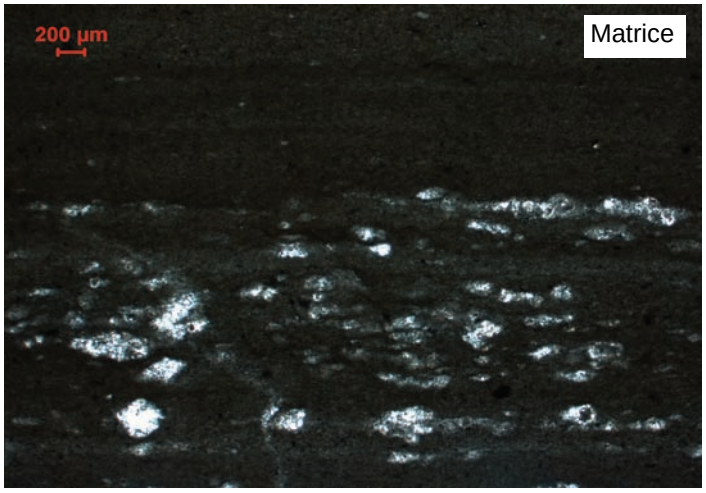

100 µm
Silicification des fractures → m.o.

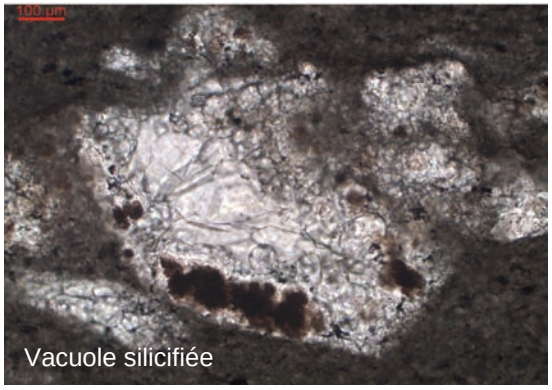

Silicification des fractures et des vacuoles
500 µm

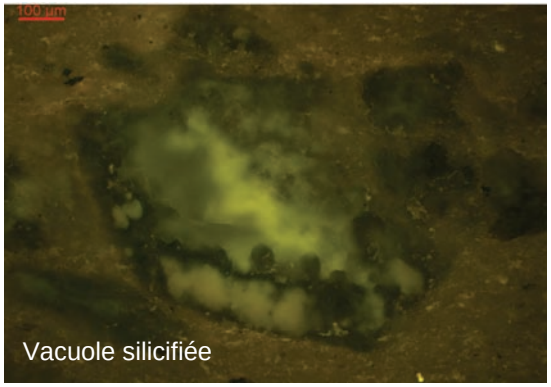
LAME MINCE couverte, verticale					
Forag/Affleur	VMO2		**Profondeur**	1095,42 - 1095,47 m	
N° LM	VMO2-42		**Age**	Oligocene	
Carotte	1	**Nom Roche**	Calcaire micritique laminé		
Structure agencement du dépôt	Sédiment finement lité avec des niveaux stratiformes de vacuoles calcitiques, recoupé par des fractures calcitiques anté-compaction				
Texture agencement des grains	Microsparite				

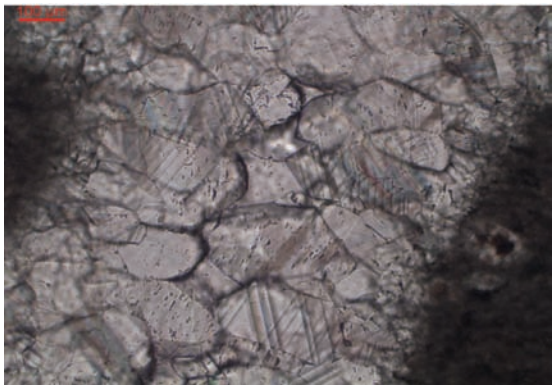
Constituants	Nature	Abondance	Rq
Bioclaste			
Autre pellet oolithe intraclastes			
Clastique détritique Quartz bois m.o.	1-2% pyrite framboïdale,locallement en amas		Matrice riche en matière organique (fluorescence importante)

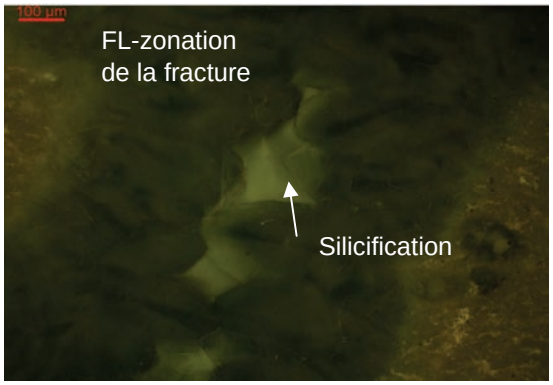
Description	Analyses
Milieu de dépôt	
environnemt de dépôt: Milieu calme, supratidal	
Diagénèse	
Recristallisation Remplacement Cimentation Fracturation	1- **Vacuoles** stratiformes de calcite **microsparitique** (40-50 µm) avec **silicification** et **matériel brun**, puis cx° de calcite **sparitique** qui colmate le reste des vacuoles (ph01-06). Ces vacuoles semblent être des pseudomorphoses (anhydrite/gypse?). Une vacuole contient un minéral non calcitique (MEB=célestine) 2 ou 1bis- **Veines stratiformes**, régulière ou en biseau avec cristallisation syntaxiale de calcite **sparitique** (100µm), à clivages forts prononcés (ph02). Une de ces veines est drusique avec du **matériel noiratre** colmattant les bords de la vacuole: en lumière réfléchie présence de paillete d'un minéral gris terne (ph03). Ces veines ne sont pas silicifiées 3-**Veines sinueuses**, irrégulières, en relais, avec cristallisation syntaxiale-géodique de calcite **sparitique géodique,** scalénoédrale, 300-400 µm, à clivages prononcés, d'aspect sale sauf en bordure de géode. Colmatage local des géode, par du **matériel sombre** d'aspect similaire à 2 5- **Silicification** (ph06) en microcristaux ou en ciment botryoïdal des vacuoles et des fractures (dans les géodes ou à la limite des grains) 6-**Compaction** entraînant l'aspect sinueux des fractures
paragénèse	*Chronologie entre 5 et 6?Contemporains?*

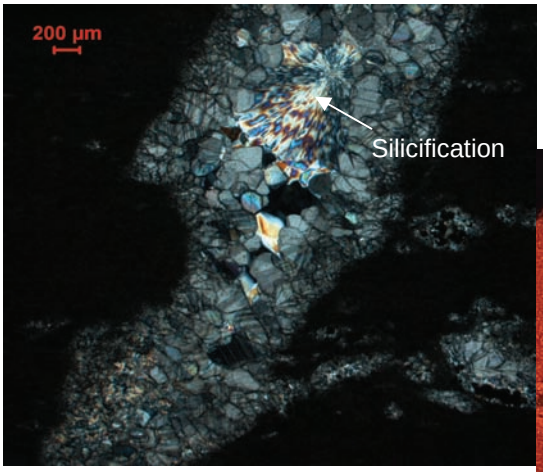

200 µm
Matrice

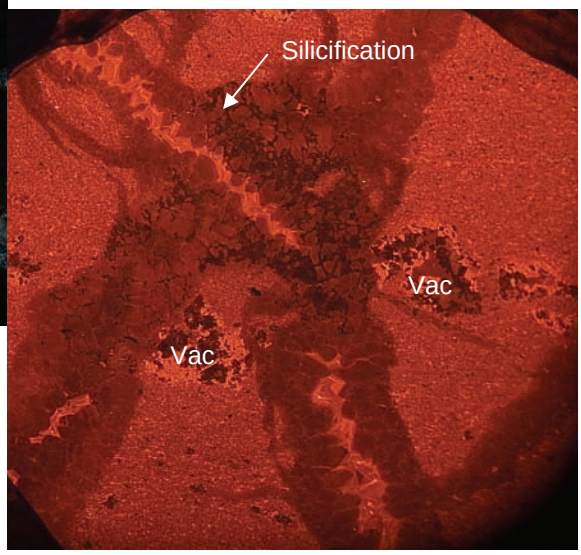

Vacuole silicifiée


Vacuole silicifiée

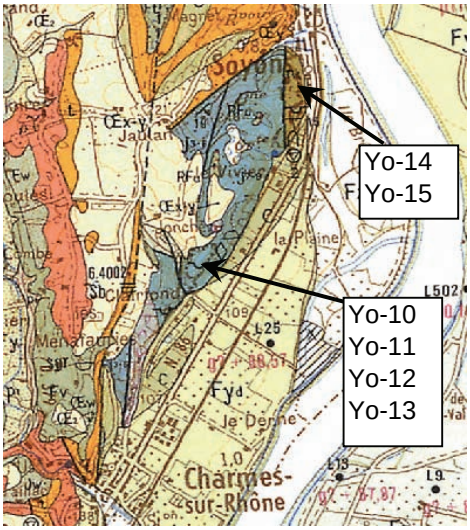



FL-zonation
de la fracture
Silicification

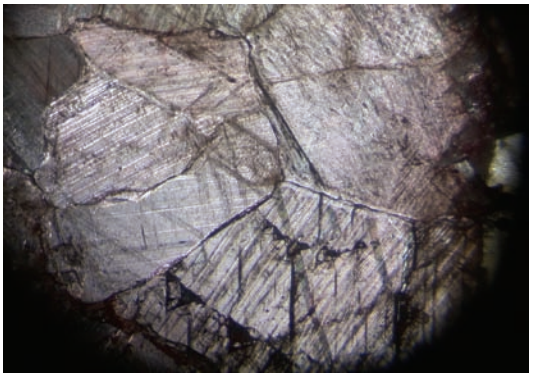

200 µm
Silicification

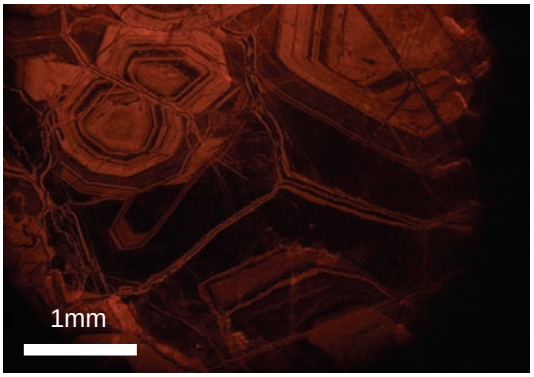

Silicification
Vac
Vac

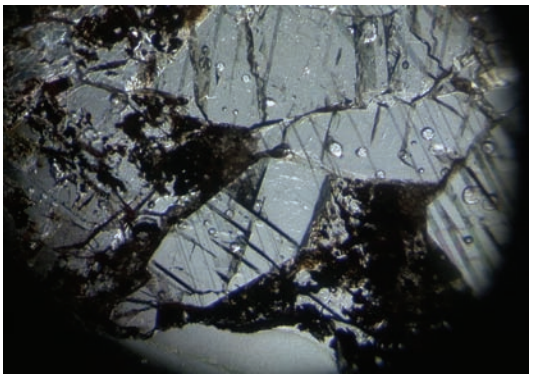
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-10		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-06		**Age**	Kimméridgien
Carotte		**Nom Roche**	Cristallisation de calcite en dent de chien dans fente de tensions, liées à compression pyrénéenne	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	En LPNA la calcite est soit anhédrale soit euhédrale, limpide à turbide, avec les clivages plus ou moins bien marqués. Des fragments de matrice sont inclus dans la fracture. En cathodoluminescence: cristallisation complexe de différentes générations. Il est impossible de déterminer une chronologie, les épontes ne sont pas présentes sur la lame mince et les cristaux semblent fracturés et remaniés. Les calcites présentent des luminescences variées entre du orange sombre, du orange, et du orange vif avec de fines zonations concentriques. Certains cristaux sont également éteints.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

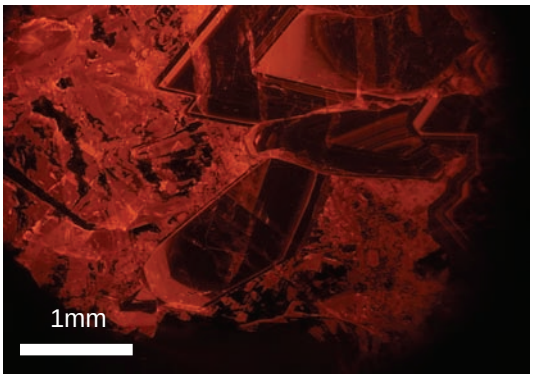


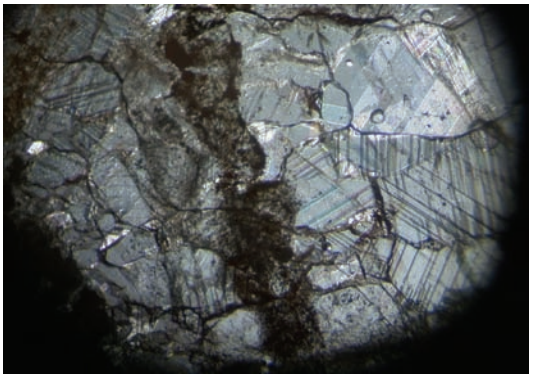
Lat	Long
44° 52' 567"	04° 50' 465"

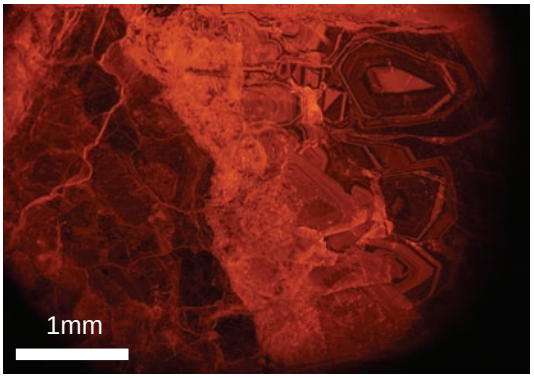




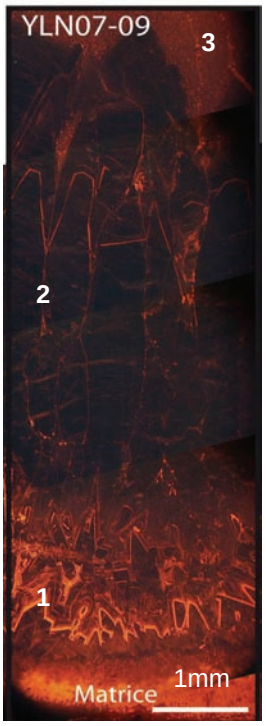


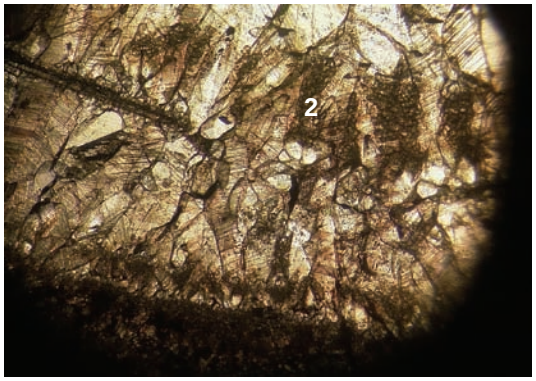




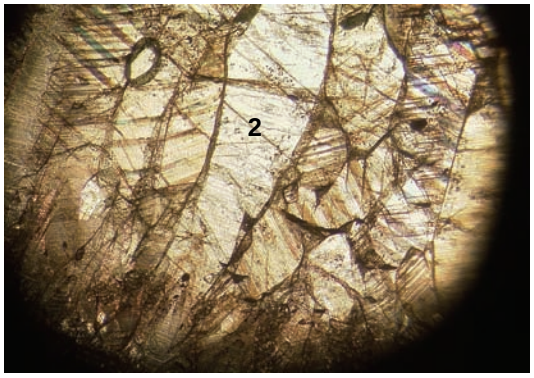


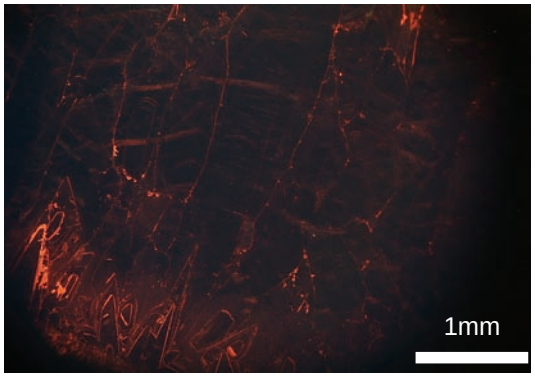
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-10		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-09		**Age**	Kimméridgien
Carotte		**Nom Roche**	Fracturation et cristallisation de calcite en dent de chien, puis remplissage sédimentaire complet, localement stratifié, de couleur orange à lie de vin. Associé à la compression pyrénéenne.	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	1-Dans la fracture une première génération de calcite précipite avec des cristaux de taille inférieure à 1 mm, assez turbides. En CL ces calcites sont zonées avec une alternance entre des zones éteintes et des zones orange vif. 2-Ensuite nous avons cristalllisation de calcite en cristaux à habitus de dent de chien, mais très allongée, limpides et de taille pluri-millimétrique, avec des clivages plus ou moins marqués. En CL ils apparaissent complètements éteints excepté aux extrémités des cristaux où l'on observe de fin liserés orange vif. 3-Le remplissage sédimentaire consiste en une micrite avec localement des niveaux de calcite sparitique. En CL cette micrite est orange à orange vif et les niveaux de calcite sparitiques sont de luminescence éteinte ou orange vif.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

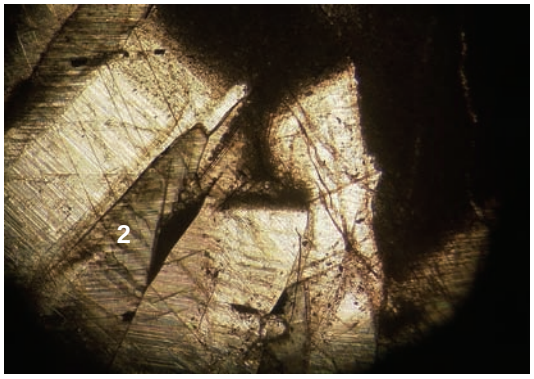


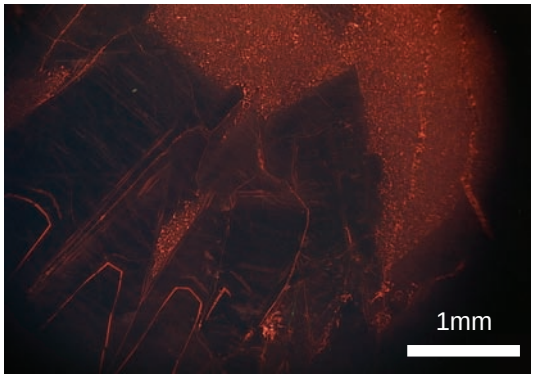

2

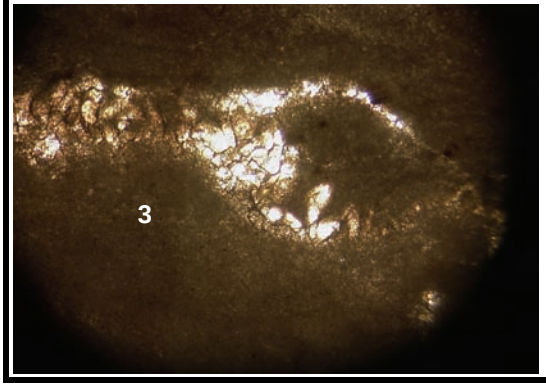
1mm

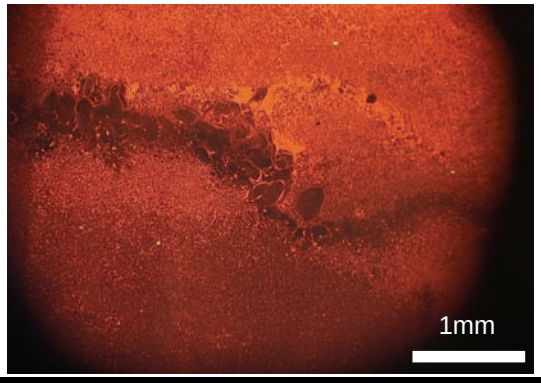

2


1mm

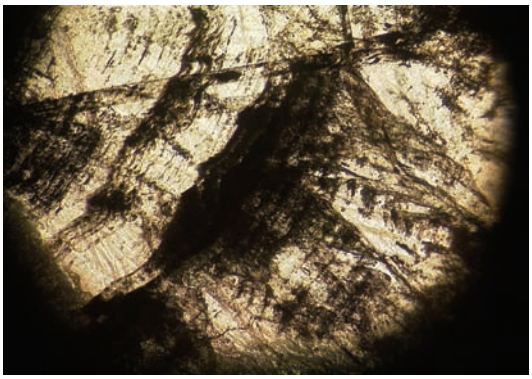

2

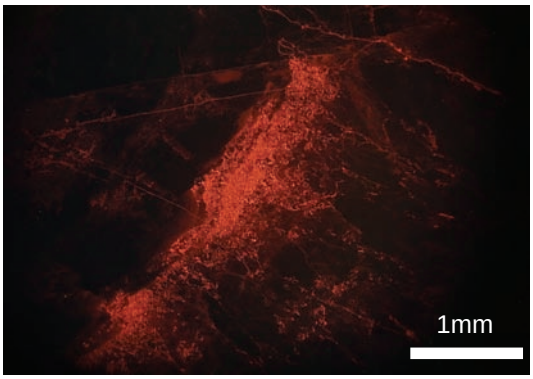

1mm

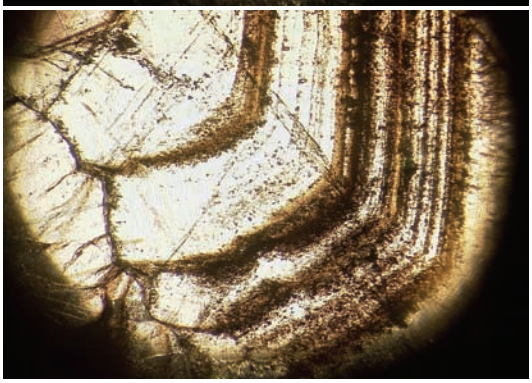

3

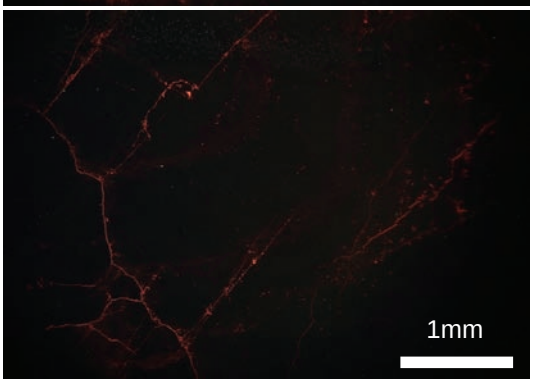

1mm

LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-11		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-11		**Age**	Kimméridgien
Carotte		**Nom Roche**	Fracturation et colmatage par calcite finement laminée puis calcite blanche laiteuse, massive, sur des épaisseurs cmtriques. Associé à la compression pyrénéenne.	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	La base de la fracture est remplie par une première génération de calcite laminée/concrétionnée avec des zonations de croissance fortement marqués par des inclusions. En CL cette calcite est éteinte excepté certains amas turbides et orange en CL, qui semblent correspondre à des reliques de la matrice.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

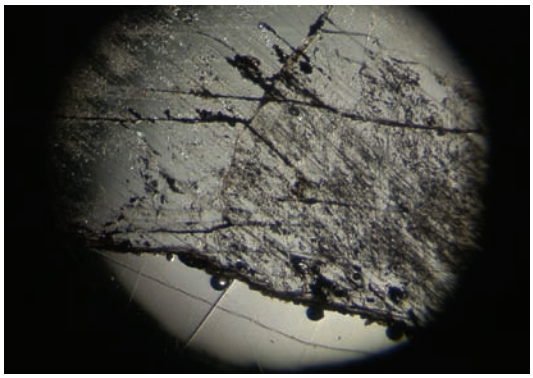


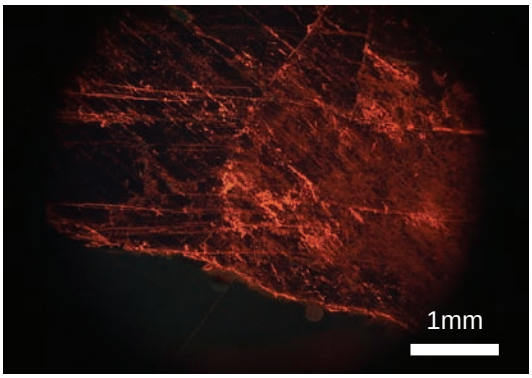

1mm

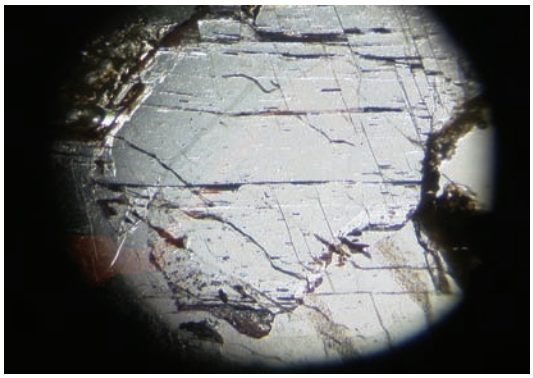


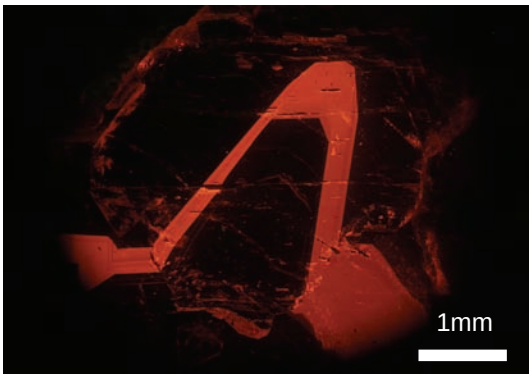

1mm

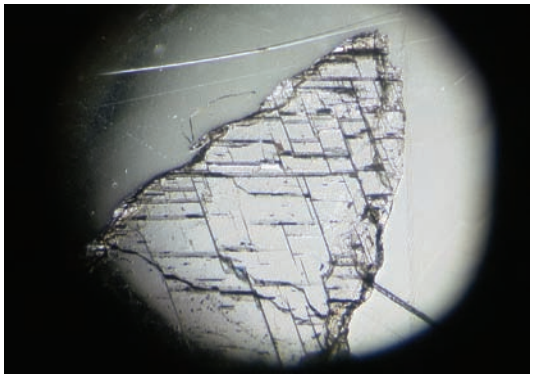
LAME épaisse découverte				
Affleur	Yo-13		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-13		**Age**	Kimméridgien
Carotte		**Nom Roche**	Cristallisation de calcite en dent de chien liée à la compression pyrénéenne.	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	En macroscopie nous avons plusieurs générations de calcite de couleur différente: calcite beige, laiteuse, géodique, ensuite un fin liseret de calcite brunâtre, puis calcite blanche localement à habitus de calcite en dent de chien, puis calcite terminale géodique à faciès de calcite en dent de chien, blanc-grisâtre translucide. C'est cette dernière génération qui a été observée en microscopie. Elle se présente en grands cristaux centimétriques globalement limpides. En Cathodoluminescence elle est éteinte de la base au sommet, excepté un liseré orange vif intermédiaire.Les cristaux de la base légèrement plus turbides présentent aussi une luminescence orange due aux défauts et inclusions.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

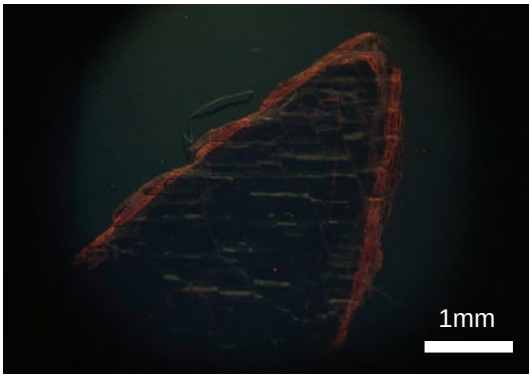



1mm




1mm



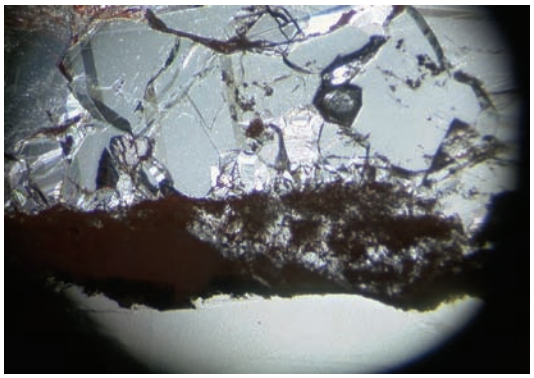

1mm

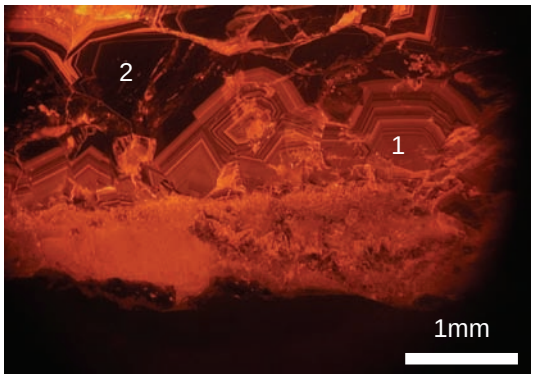
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-15		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-15		**Age**	Barrémien
Carotte		**Nom Roche**	Calcite en DtC prélevée sur le grand plan de faille, dans zone en transtension. Associée à la compression pyrénéenne.	
Structure	agencement du dépôt			
Texture	agencement des grains			
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation				
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

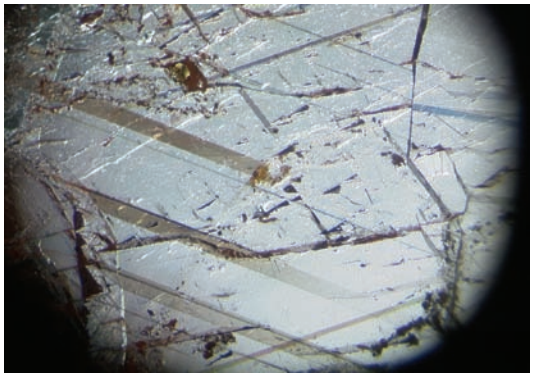
En Cathodoluminescence cette calcite présente de fines zonations concentriques de luminescence très variée. Les zonations ne se superposant pas à la limite des cristaux actuels ces calcites ont subit une recristallisation. Quatre générations ont été détectées:
1) Calcite millimétrique en cx trapus, avec des zonations entre le orange et le orange sombre.
2) Calcite en cx trapus, pluri-millimétrique avec une luminescence éteinte à la base et orange aux extémités des cristaux.
3) Calcite pluri-millimétrique avec à la base des cristaux, une luminescence orange sombre sur une large bande, suivie par une zonation fine entre de l'orange et de l'orange sombre. Aux extrémités nous avons une large bande de luminescence orange puis les cristaux se terminent par une deuxième zonation fine entre de l'orange et de l'orange sombre
4) La dernière génération présente une luminescence globalement homogène et de couleur orange.

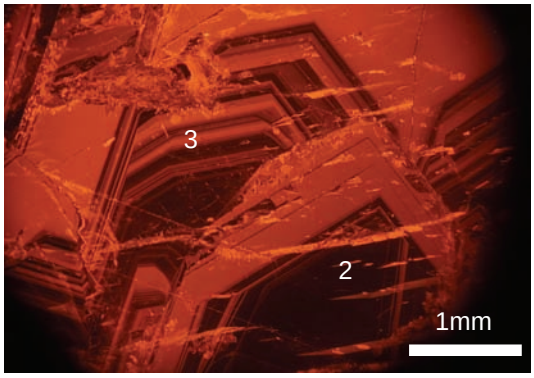
Lat Long

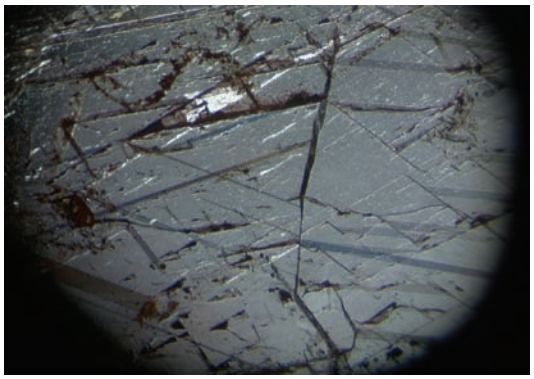
44° 53' 086" 04° 50' 976"

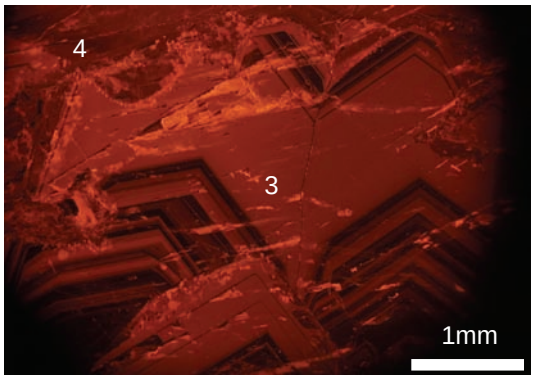


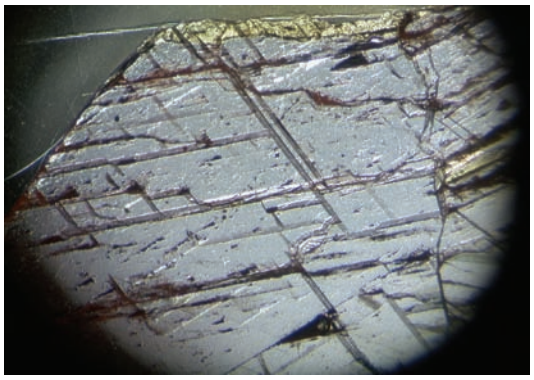


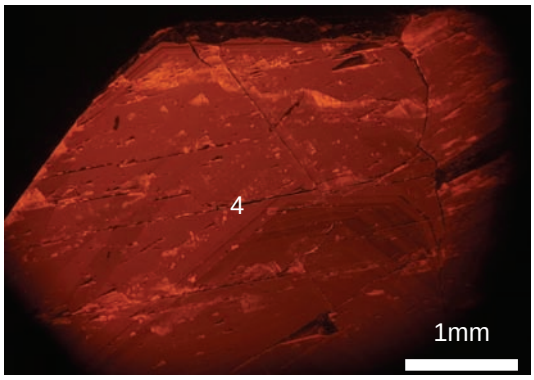




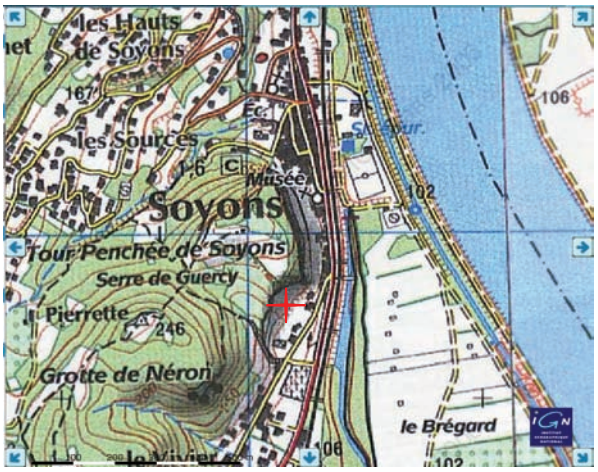




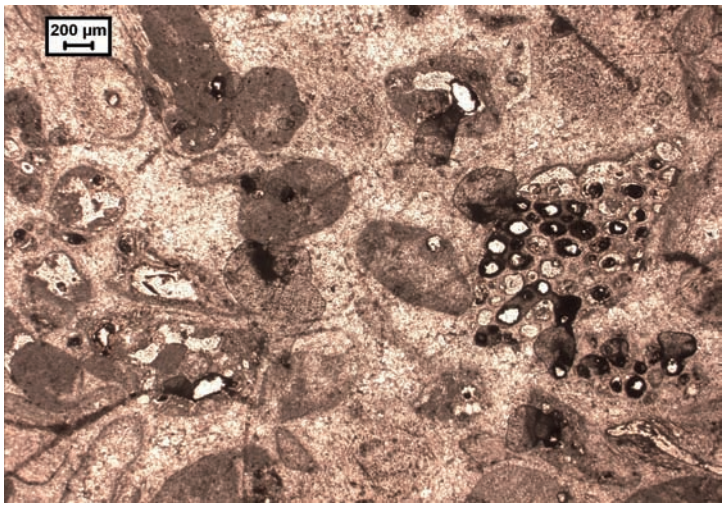




LAME MINCE couverte				
Affleur	YO-15		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-16		**Age**	Barrémien
Carotte		**Nom Roche**	Calcaire bioclastique (pellets, échinoderme), à ciment sparitique. Encaissant de fracture YLN07-15.	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains			Grains plus ou moins jointifs	
Porosité			5-7 % - Porosité "de molde" Associée à matériel noir (-->polissage?)	
Constituants		Nature		Abondance
Bioclaste			Débris d'échinoderme (avec Cx° syntaxiale) (2 %) Laméllibranche ou brachyopode (<1%) Fragments d'éponges ou de corail ou de bryozoaire	Tous les constituants 20-25 % Taille 800µm à plurimmtrique
Autre **pellet** **oolithe** **intraclastes**			Intraclastes d'oolithes micritisés (<1%) Pellets micritisés ou microsparitisés (15-20%)	Les constituant sont bien roulés
Clastique détritique Quartz bois m.o.			Qques quartz dans intraclastes ou dans porosité	
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique			carbonatée,sparitique (50-80µm) Packstone-grainstone, milieu marin ouvert à restreint, intertidal, assez agité	
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation				
Remplacement				
Cimentation			Localement ciment en frange isopaque autour des grains Cristallisation syntaxiale au niveau des échinodermes Création de la porosité "de molde" Silicification locale des tests de bioclastes.	
Fracturation				
paragénèse				



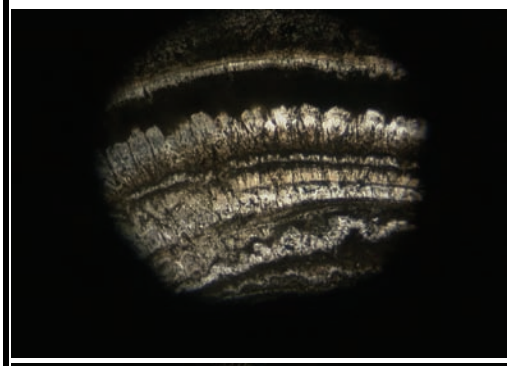
Lat	Long
44° 53' 086"	04° 50' 976"

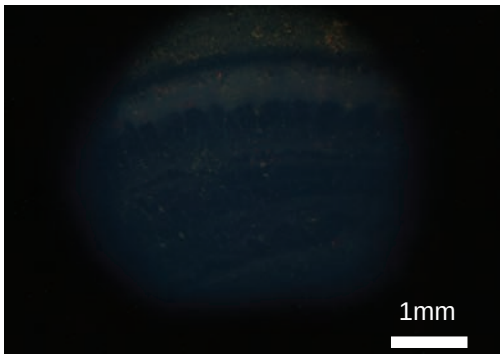


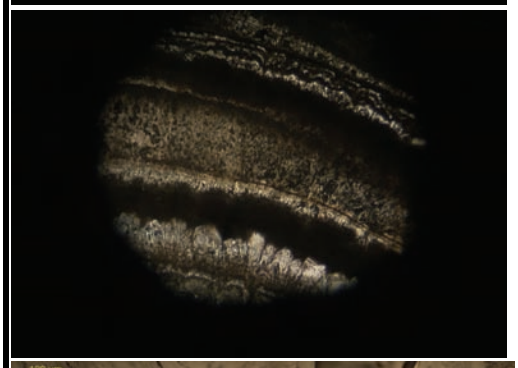
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-20		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-22		**Age**	Quaternaire
Carotte		**Nom Roche**	Fragment issu d'un travertin. Ce fragment correspond à des stalactites	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	En microscopie nous avons une alternance de cristallisation de calcite sparitique et de niveaux micritique. En CL l'ensemble est complètement éteint. En FL la base du concrétionnement est éteint. Ensuite nous avons une fluorescence dans les vert clair soit sous forme de zonation intracristalline soit en masse dans les niveaux micritiques.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

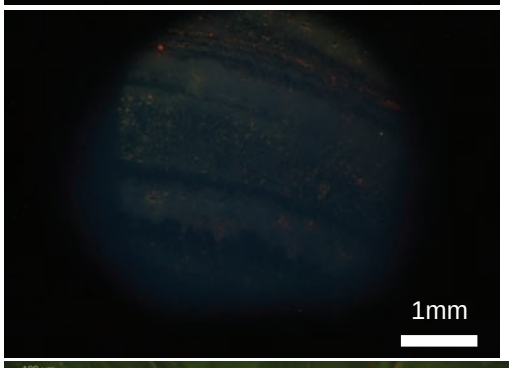
Lat
44° 53' 864"

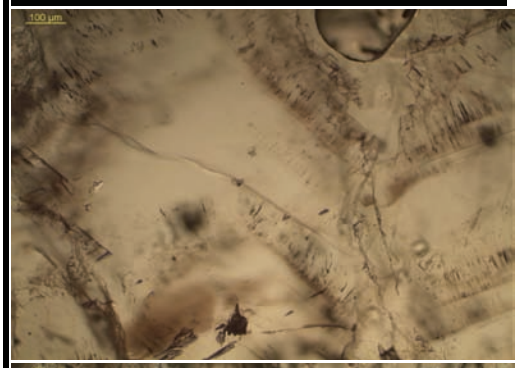
Long
05° 08' 756"

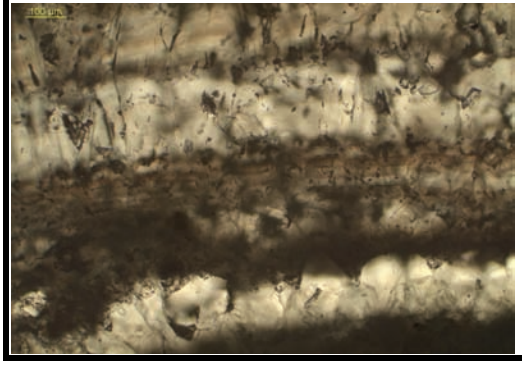


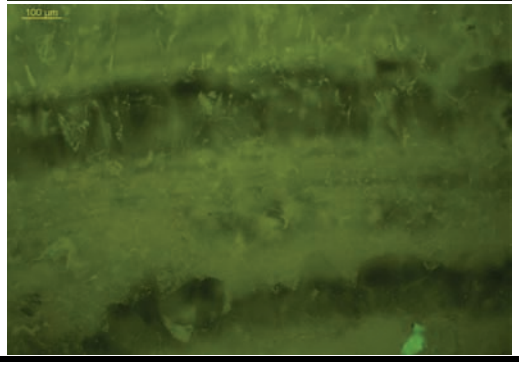






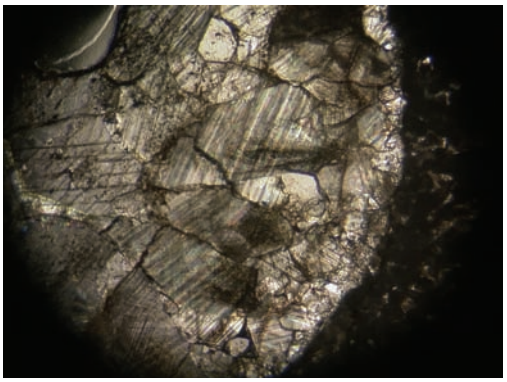


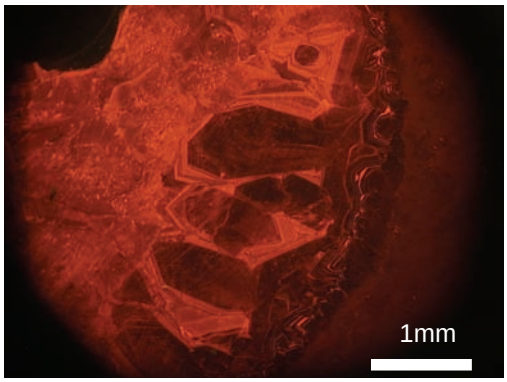


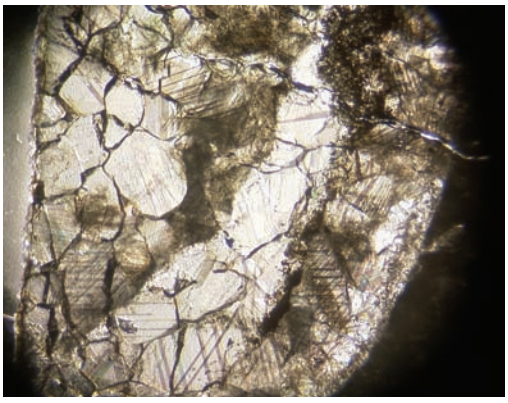


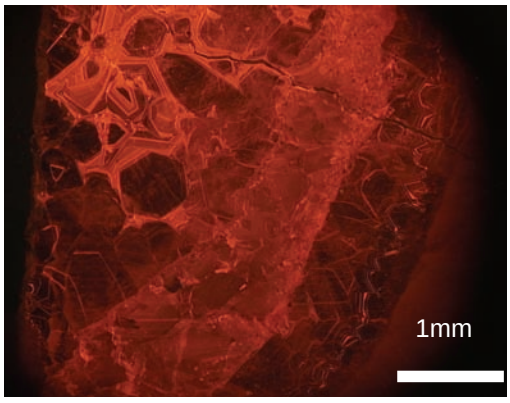
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-22		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-25		**Age**	Urgonien
Carotte		**Nom Roche**	Fente de tension remplie par calcite orangeâtre puis blanche (N110E, 60N), associée à compression alpine	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation				
Remplacement	En LPNA, la calcite remplissant la fente de tension est assez turbide avec les clivages visibles. En CL la première génération est éteinte à la base et présente des liserets orange vif aux extrémités des cristaux. Elles est sous forme de cristaux trapus ou en scalénoèdre.			
Cimentation	Ensuite nous avons cristallisation d'une calcite de luminescence orange noir à non luminescente. Des inclusions fluides monophasées primaires ont été observées. Ensuite le colmatage complet de la fente de tension se fait par précipitation de calcite finement zonés avec une alternance de zones oranges vifs et de zones oranges.			
Fracturation	Une calcite sparitique et microsparitique de luminescence orange vif recoupe la génération précédente. Des inclusions fluides monophasées primaires ont été observées.			
paragénèse				

Lat	Long
45° 57' 156"	05° 08' 627"

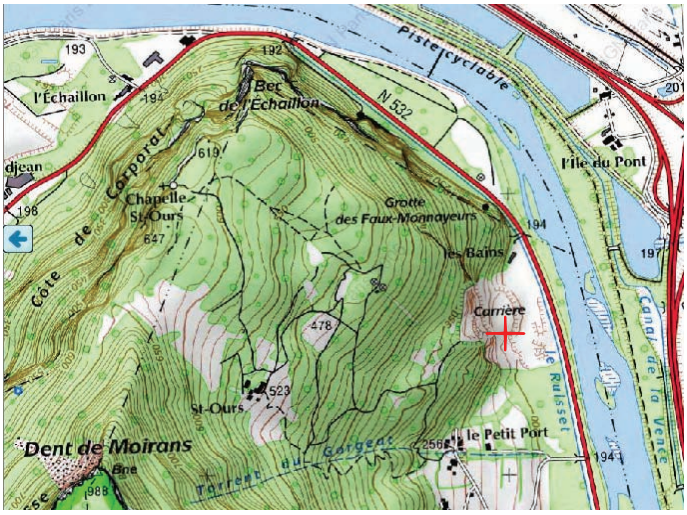




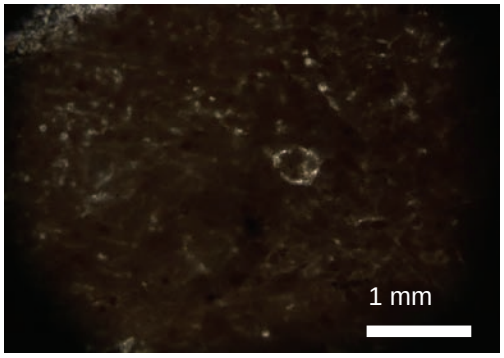


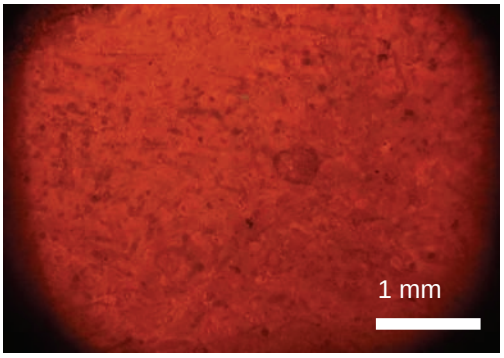


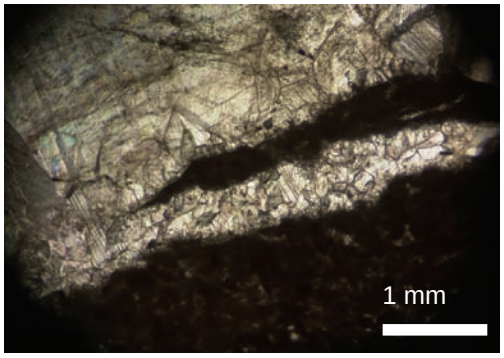
LAME epaisse découverte				
Affleur	YO-37		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-34		**Age**	Valanginien
Carotte		**Nom Roche**	Wakestone	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique	micritique			
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation				
Remplacement				
Cimentation	Fracturation: fracture syn-tectonique formée en contexte alpin Cristallisation de calcite anhédrale, hétéro-granulaire assez turbide, maclée. En cathodoluminescence elle présente des zonations mal définie entre du orange et du orange foncée, sur de très fines zones			
Fracturation				
paragénèse				

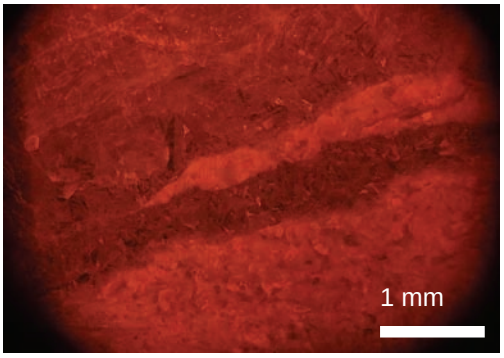


Lat	Long
45° 17' 27"	05° 36' 44"

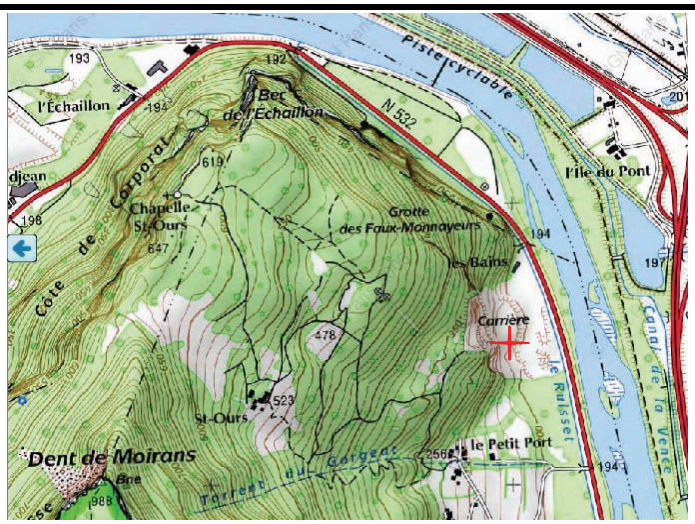




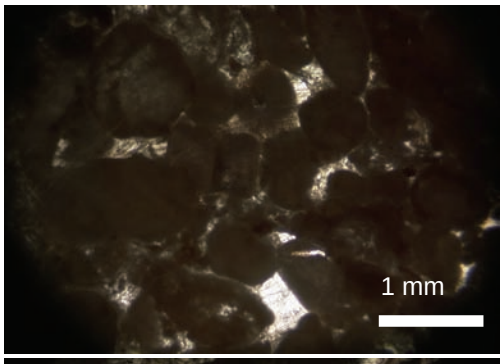


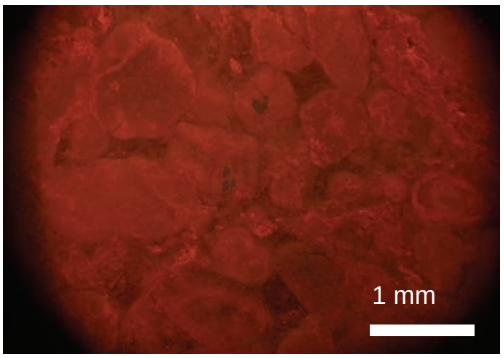


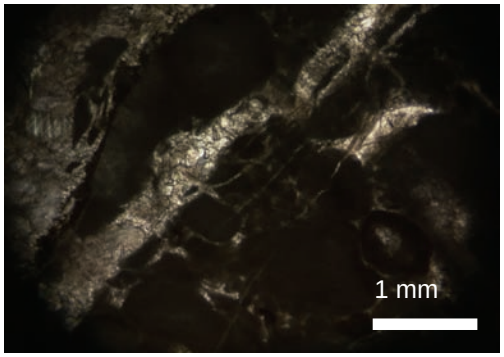
LAME épaisse découverte				
Affleur	YO-37(2)		**Profondeur**	
N° LM	YNL07-35		**Age**	Valenginien
Carotte		**Nom Roche**		
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains		Wakestone à grainstone		
Porosité				
Constituants				
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes				
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique				
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation				
Remplacement				
Cimentation	Fracturation: fente de tension formée en contexte alpin Cristallisation de calcite anhédrale, hétéro-granulaire assez turbide, maclée. En cathodoluminescence elle présente peu de zonation. Luminescence en orange foncé à orange.			
Fracturation				
paragénèse				

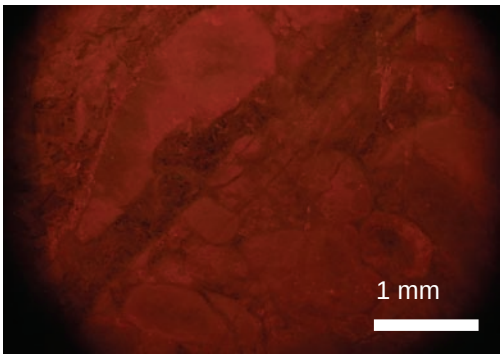


Lat	Long
45° 17' 27"	05° 36' 44"

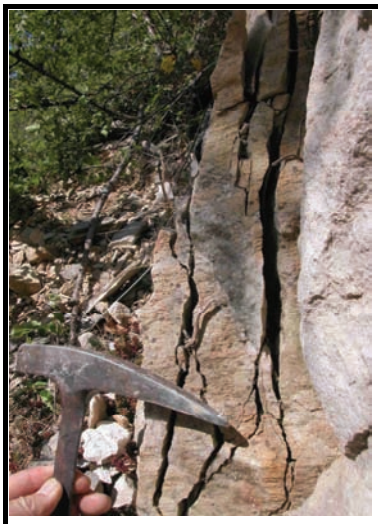


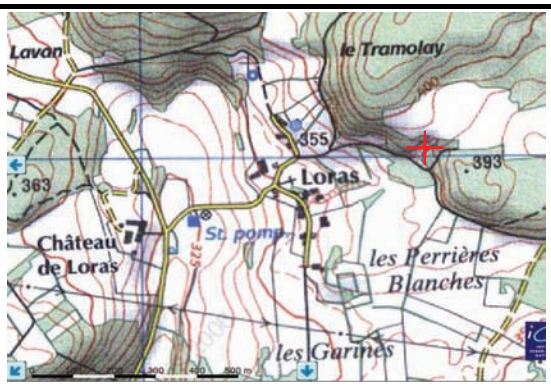




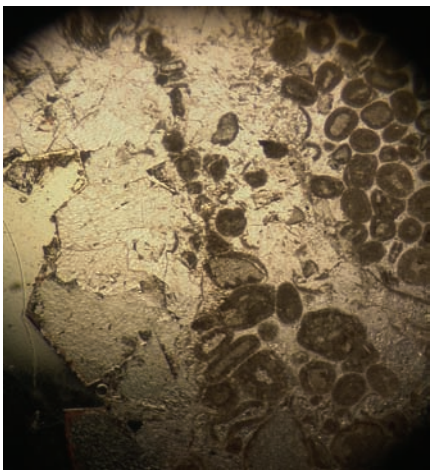


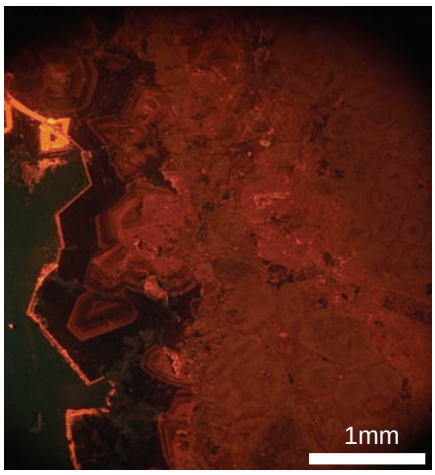
LAME MINCE découverte				
Affleur	Yo-43		**Profondeur**	
N° LM	YLN07-42		**Age**	Baajocien Supérieur
Carotte		**Nom Roche**	Calcaire oolithique et fracturation associée à la compression pyrénéenne.	
Structure agencement du dépôt				
Texture agencement des grains				
Porosité				
Constituants	Nature		Abondance	
Bioclaste				
Autre pellet oolithe intraclastes	Oolithes et oncoïdes abondants Filaments (bactériens?) à la fois dans la matrice oolithique et cimentés par la calcite fissurale.			
Clastique détritique Quartz bois m.o.				
Matrice				
carbonatée argileuse matière organique	Ciment sparitique			
Milieu de dépôt				
environnemt de dépôt				
Diagénèse				
Recristallisation	En macroscopie la calcite fissurale se présente sous forme de cristaux trapus, translucides, de taille millimétrique à pluri-millimétrique. En microscopie les cristaux sont limpides et présentent plusieurs générations de zonations différentes en cathodoluminescence. La base correspond à de petits cristaux infra-millimétrique trapus avec une alternance de fine zones orange et orange foncé. Ces cristaux présentent ensuite une luminescence éteinte sur une large bande. L'extrémité des cristaux montre une luminescence orange vif puis orange. En LPNA des filaments brunâtres ont été observés sur la patine externe de l'échantillon et également à la base de la fracture, cimentés par la calcite fissurale. Ils sont localisés dans les 500 premiers µm de la roche. En FL ils présentent une luminescence vert vif.			
Remplacement				
Cimentation				
Fracturation				
paragénèse				

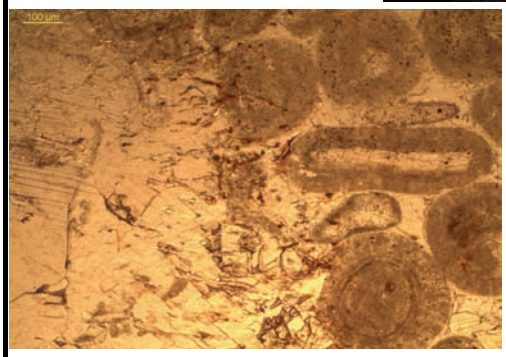


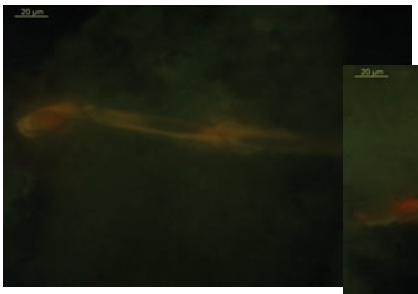


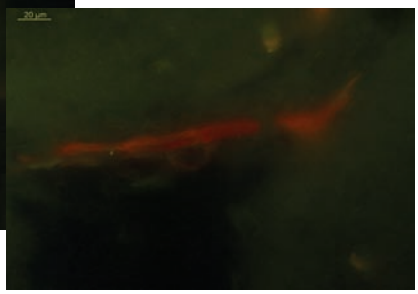
Lat	Long
45° 39' 771"	05° 14' 553"

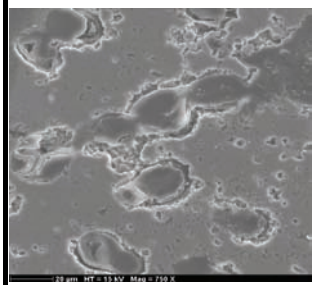


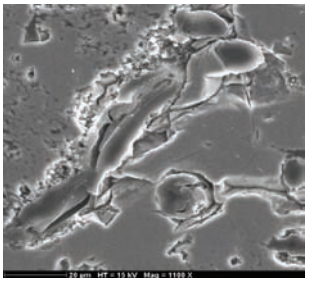


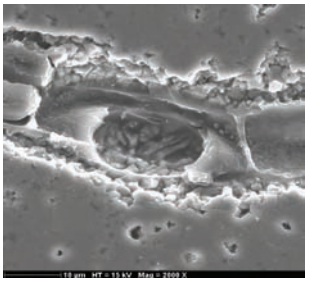


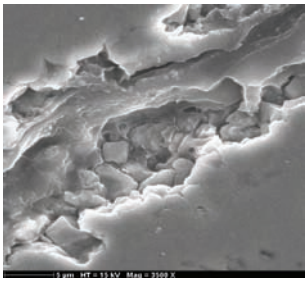


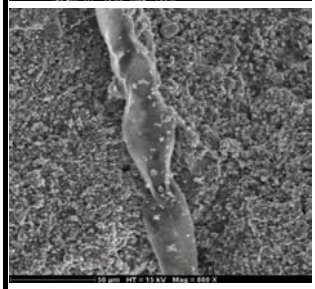












Annexe 5

Analyses à la microsonde électronique (micas)

Les résultats sont donnés en pourcent d'oxydes ou d'éléments.

Mica du substratum, échantillon VMO2-97

Cercle		Pt	Al_2O_3	BaO	CaO	Cr2O3	F	FeO	K2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO2	TiO_2	Total
7	illite	2	28,302	0	0,078	0,02	0,832	2,302	8,283	1,99	0	0,004	0	49,85	0,057	91,718
7	illite	3	28,222	0	0,031	0,159	0,576	2,343	8,989	2,451	0,058	0,046	0	49,869	0,007	92,751
7	illite	4	28,614	0	0,022	0,015	0,448	2,452	8,539	1,978	0,045	0,009	0	48,763	0,07	90,955
7	illite	5	27,019	0,027	0,045	0,072	0,644	1,773	8,368	2,482	0	0,081	0	48,804	0,052	89,367
7	illite	6	28,236	0,19	0,102	0,086	0,602	1,752	9,399	2,316	0	0,053	0	49,79	0,103	92,629
7	illite	7	27,782	0,146	0,125	0,126	1,176	2,358	8,792	2,333	0	0,049	0	48,727	0,122	91,736
7	illite	11	27,315	0	0,087	0	0,741	2,249	9,078	2,311	0,009	0,007	0,06	48,791	0,143	90,791
7	illite	12	26,926	0,103	0	0,039	0,597	2,008	8,539	2,426	0	0,061	0	48,106	0,177	88,982
9	illite	13	29,205	0,006	0,077	0	0,931	2,331	8,598	1,847	0	0,027	0	47,852	0,038	90,912
9	illite	14	28,937	0	0,105	0,094	0,048	2,052	8,749	1,746	0,027	0,03	0	47,879	0,047	89,714
9	illite	16	28,156	0	0,078	0,039	0,492	1,962	8,227	1,85	0,035	0,027	0	46,264	0,055	87,185
6	illite	25	29,43	0,217	0	0	0,394	1,456	9,261	1,879	0	0,406	0	48,196	0,237	91,476
6	illite	26	27,605	0,086	0,116	0	0,838	2,35	8,533	1,983	0	0,02	0	46,307	0,152	87,99
6	illite	27	27,612	0	0,105	0	0,344	2,076	8,363	2,177	0,017	0,024	0,094	47,689	0,048	88,549
6	illite	28	27,319	0	0,057	0,041	1,378	2,302	8,812	2,22	0	0,027	0,009	45,421	0,067	87,653
6	illite	29	28,137	0	0,099	0,127	0,483	2,241	9,41	2,31	0,054	0,07	0,041	47,618	0,138	90,728
6	illite	30	28,733	0,19	0,032	0	0,631	2,259	9,032	1,918	0	0,053	0,002	47,33	0,077	90,257
6	illite	31	27,168	0	0,032	0	0,683	2,058	8,759	2,272	0,053	0,117	0,06	46,121	0,08	87,403
6	illite	32	27,045	0,357	0,081	0,034	1,042	1,977	8,705	2,32	0	0,096	0,048	45,319	0,043	87,067
6	illite	34	28,253	0	0,035	0	0,601	2,092	8,909	2,036	0,067	0,02	0	48,256	0,105	90,374
6	illite	35	28,893	0	0,116	0,162	0,016	2,331	8,961	1,895	0,075	0,011	0	47,437	0,125	90,022
6	illite	36	28,734	0	0,115	0	0	2,581	8,677	1,971	0,053	0,054	0	47,927	0,133	90,245
6	illite	37	28,64	0	0,119	0,001	0,404	2,37	8,457	2,036	0	0,036	0	47,736	0,035	89,834
6	illite	38	27,873	0	0,125	0,066	0,376	2,569	8,575	1,912	0	0,046	0,011	46,617	0,063	88,233
6	illite	39	26,176	0,059	0	0,101	1,038	1,765	8,454	2,013	0	0,105	0	44,457	0,043	84,211
4bis	illite	43	25,496	0,124	0,05	0,127	0,702	1,935	8,439	2,029	0	0,063	0,053	43,789	0,13	82,937
4bis	illite	44	27,674	0,086	0,052	0,000	0,853	1,909	8,877	2,151	0,000	0,057	0,021	46,461	0,110	88,251
4bis	illite	46	28,387	0	0,083	0,175	0,503	2,238	9,085	2,074	0	0,051	0	48,699	0,058	91,353
5	illite	50	28,09	0	0,406	0,077	0,127	2,093	8,873	2,172	0,062	0,043	0	48,669	0,035	90,647
5	illite	52	28,445	0	0,161	0,086	0,758	2,403	9,522	2,296	0	0,049	0,085	49,803	0,125	93,733
5	illite	55	28,319	0,421	0,189	0,025	0,54	2,075	8,895	2,008	0	0,073	0	48,782	0,063	91,39

Cercle		Pt	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	F	FeO	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	TiO2	Total
5	illite	57	28,387	0	0,222	0,124	0,778	2,161	8,983	1,835	0	0,077	0	48,431	0,103	91,101
5	illite	58	28,659	0	0,132	0,018	0	2,462	9,261	2,041	0,048	0,05	0	49,492	0	92,163
4	illite	80	27,21	0	0,136	0	0,516	2,142	9,672	2,16	0	0,055	0,032	48,13	0,157	90,21
6	Musc-F-K	21	33,326	0,606	0	0,08	0,07	1,281	9,611	1,273	0	0,764	0,002	45,372	0,404	92,789
6	Musc-F-K	22	31,58	0,378	0,052	0,089	0,087	1,443	9,267	1,688	0	0,628	0	45,332	0,369	90,913
6	Musc-F-K	23	31,89	0,167	0	0,035	0	1,434	9,557	1,569	0	0,72	0	46,589	0,425	92,386
6	Musc-F-K	24	34,909	0,53	0	0,099	0,086	1,155	9,486	0,739	0	0,748	0,126	44,243	0,457	92,578
8	Musc-F-K	41	31,304	0,373	0,008	0	0,307	1,694	9,227	1,719	0,026	0,687	0,073	44,692	0,405	90,515
3	Beid?Halloy	71	34,837	0,5	0	0	0	0,886	2,413	0	0	0	0	44,234	0	82,87
3	Beid?Halloy	72	35,296	0,866	0	0	0,152	1,151	3,945	0,015	0	0	0,05	44,611	0	86,086
3	Beid?Halloy	73	35,431	0,919	0,011	0,00	0,145	0,872	0,682	0	0	0	0	45,062	0,02	83,14
2	Kaolinite?	66	28,956	0	0	0,029	0	1,949	0,022	0	0	0	0,016	49,816	0	80,788
2	Kaolinite?	70	28,521	0,199	0,003	0,007	0,114	2,329	0,205	0,003	0,014	0,001	0	49,843	0,01	81,249

Micas du substratum, SL1

LM	Pt	Cercle	Mineral	Al2O3	BaO	CaO	Cr_2O_3	Cs2O	FeO	K_2O	MgO	MnO	Na2O	NiO	Rb2O	SiO2	SrO	TiO2	Total
SL1	1	1a	Biot	20,291	0,068	0,010	0,000	0,000	17,376	8,568	9,279	0,026	4,016	0,010	0,000	35,955	0,000	1,445	97,044
SL1	2	1a	Biot	18,821	0,010	0,000	0,016	0,000	18,503	8,274	10,098	0,058	0,179	0,000	0,000	35,534	0,000	1,563	93,056
SL1	3	1a	Biot	19,514	0,041	0,000	0,000	0,000	18,672	6,406	9,653	0,018	0,078	0,009	0,000	34,903	0,000	1,323	90,617
SL1	4	1b	Biot	19,576	0,011	0,000	0,026	0,000	19,012	8,331	10,237	0,093	0,183	0,000	0,000	35,328	0,000	1,558	94,355
SL1	5	1b	Biot	20,372	0,049	0,006	0,000	0,000	17,953	8,166	9,874	0,014	0,198	0,000	0,000	36,259	0,000	1,771	94,662
SL1	6	1b	Biot	19,775	0,035	0,000	0,028	0,015	17,630	8,619	10,918	0,130	0,189	0,009	0,000	36,759	0,000	1,535	95,642
SL1	12	3	Biot	21,194	0,041	0,000	0,000	0,000	17,634	7,920	10,078	0,008	0,117	0,024	0,000	36,034	0,000	1,139	94,189
SL1	13	3	Biot	20,893	0,000	0,000	0,000	0,000	15,325	8,320	9,070	0,003	0,167	0,042	0,000	40,255	0,000	1,440	95,515
SL1	15	3	Biot	19,624	0,084	0,004	0,007	0,000	18,879	8,503	10,736	0,000	0,253	0,000	0,000	35,857	0,000	1,581	95,528
SL1	19	3	Biot	20,070	0,047	0,000	0,000	0,000	19,184	7,941	10,396	0,056	0,187	0,009	0,000	35,125	0,000	1,563	94,578
SL1	20	3	Biot	19,593	0,097	0,000	0,023	0,006	18,555	8,655	10,759	0,034	0,240	0,000	0,000	35,872	0,000	1,645	95,479
SL1	21	3	Biot	19,474	0,052	0,000	0,004	0,000	18,309	8,336	11,008	0,004	0,259	0,031	0,000	36,225	0,000	1,568	95,270
SL1	17	3	Biot/chl	25,658	0,000	0,014	0,018	0,003	14,656	5,248	6,004	0,004	0,032	0,034	0,000	40,967	0,000	0,107	92,745
SL1	18	3	Biot/chl	22,768	0,045	0,038	0,001	0,000	20,557	3,222	8,216	0,000	0,024	0,061	0,000	34,325	0,000	0,225	89,482
SL1	23	4a	Biot/chl	23,864	0,000	0,000	0,000	0,000	13,035	5,636	4,732	0,039	0,023	0,017	0,000	41,387	0,000	0,038	88,771
SL1	29	4b	Biot/chl	24,617	0,000	0,017	0,034	0,001	13,150	5,759	4,765	0,000	0,003	0,000	0,000	40,606	0,000	0,130	89,082
SL1	33	5a	Biot/chl	21,326	0,036	0,146	0,048	0,017	20,153	3,256	9,890	0,036	0,066	0,017	0,000	31,676	0,000	0,472	87,139
SL1	34	5a	Biot/chl	20,789	0,015	0,106	0,003	0,000	18,619	5,053	10,321	0,008	0,066	0,011	0,000	32,622	0,000	0,996	88,609
SL1	35	5a	Biot/chl	21,224	0,054	0,077	0,000	0,005	18,550	5,994	9,501	0,068	0,088	0,033	0,000	34,002	0,000	1,017	90,613
SL1	36	5a	Biot/chl	23,293	0,041	0,077	0,054	0,004	12,860	6,999	6,757	0,000	0,012	0,020	0,000	38,956	0,000	0,534	89,607
SL1	37	5b	Biot/chl	20,085	0,000	0,287	0,056	0,000	22,947	2,500	12,712	0,097	0,038	0,005	0,000	26,897	0,000	1,184	86,808
SL1	38	5b	Biot/chl	20,839	0,000	0,083	0,041	0,000	19,792	3,728	11,570	0,000	0,032	0,029	0,000	30,419	0,000	0,887	87,420
SL1	39	5b	Biot/chl	24,982	0,000	0,056	0,026	0,000	14,566	3,422	7,080	0,000	0,035	0,008	0,000	35,339	0,000	0,477	85,991
SL1	7	2	Chlorite	22,274	0,000	0,067	0,038	0,000	26,041	1,603	8,761	0,000	0,000	0,014	0,000	30,560	0,000	0,088	89,446
SL1	14	3	Chlorite	22,284	0,013	0,011	0,000	0,000	25,490	1,623	8,393	0,000	0,015	0,029	0,000	30,395	0,000	0,045	88,298
SL1	28	4b	Chlorite	22,146	0,057	0,063	0,000	0,000	29,163	0,985	8,781	0,021	0,024	0,032	0,000	28,230	0,000	0,065	89,567
SL1	31	4b	Chlorite	23,899	0,038	0,017	0,016	0,000	26,181	0,111	7,617	0,000	0,004	0,000	0,013	28,057	0,000	0,045	85,998
SL1	32	5a	Chlorite	22,309	0,000	0,571	0,023	0,000	23,662	0,938	8,972	0,101	0,000	0,047	0,000	28,547	0,000	0,160	85,330

LM	Pt	Cercle	Mineral	Al2O3	BaO	CaO	Cr_2O_3	Cs2O	FeO	K_2O	MgO	MnO	Na2O	NiO	Rb2O	SiO2	SrO	TiO2	Total
SL1	16	3	illite	28,353	0,000	0,043	0,018	0,000	4,784	7,780	3,472	0,000	0,032	0,000	0,000	49,129	0,000	0,110	93,721
SL1	22	4a	illite	27,882	0,000	0,018	0,000	0,000	6,679	7,365	3,285	0,000	0,015	0,000	0,000	48,506	0,000	0,048	93,798
SL1	30	4b	illite	25,670	0,002	0,000	0,000	0,006	5,865	8,354	3,615	0,000	0,016	0,000	0,000	48,337	0,000	0,083	91,948
SL1	24	4a	Musc	36,198	0,257	0,000	0,001	0,000	1,792	8,942	1,099	0,000	1,061	0,000	0,000	44,792	0,000	0,292	94,434
SL1	25	4a	Musc	36,287	0,250	0,000	0,000	0,003	1,168	8,777	0,710	0,035	1,131	0,000	0,000	45,507	0,000	0,130	93,998
SL1	26	4a	Musc	36,492	0,360	0,000	0,018	0,000	1,064	8,814	0,698	0,049	1,076	0,000	0,000	45,421	0,000	0,229	94,221
SL1	27	4b	Musc	34,779	0,137	0,000	0,000	0,000	1,891	9,410	1,242	0,000	0,422	0,000	0,000	46,352	0,000	0,264	94,497
SL1	40	5b	Musc	35,682	0,281	0,029	0,000	0,000	1,384	8,937	0,793	0,000	0,829	0,000	0,000	43,449	0,000	0,304	91,688
SL1	41	5b	Musc	35,398	0,241	0,078	0,048	0,000	1,298	8,762	0,693	0,019	0,833	0,005	0,000	44,193	0,000	0,335	91,903

Annexe 6

Analyses à la microsonde électronique (carbonates)

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Socle	VMO2-97	7	Ank-Fib	1	2	0,06	27,51	13,53	13,697	0,393		0	0,09	55,285
Socle	VMO2-97	7	Ank-Fib	1	3	0	27,52	13,741	13,444	0,343		0	0	55,046
Socle	VMO2-97	7	Ank-Fib	1	4	0	27,79	13,418	13,74	0,476		0,008	0,13	55,559
Socle	VMO2-97	7	Ank-Fib	1	5	0	27,66	13,144	13,641	0,434		0,076	0	54,951
Socle	VMO2-97	7	Ank-Fib	1	6	0,066	27,9	13,265	13,724	0,267		0	0	55,217
Socle	VMO2-97	7	Ank-Epar-FK	1	12	0,075	26,8	15,794	10,476	0,301		0,041	0	53,487
Socle	VMO2-97	7	Ank-Epar-FK	1	14	0,088	27,47	15,372	9,141	2,576		0	0,06	54,712
Socle	VMO2-97	7	Ank-Epar-FK	1	15	0	27,3	10,074	11,406	1,595		0	0	50,37
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	16	0,088	26,7	16,543	11,091	0,608		0,067	0	55,092
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	17	0	27,97	15,689	11,721	0,102		0,018	0	55,502
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	18	0	28,12	14,93	11,832	0,115		0,123	0	55,121
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	19	0,15	28,39	14,168	12,308	0,165		0	0,1	55,276
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	20	0	28,14	15,918	11,524	0,085		0,024	0	55,693
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	21	0,131	26,89	16,942	10,565	0,373		0	0	54,896
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	22	0,07	28,16	15,62	10,217	0,724		0,014	0	54,809
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	23	0,065	26,54	16,975	10,283	0,675		0	0,02	54,562
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	24	0,166	26,98	21,689	6,486	0,918		0	0	56,235
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	25	0	26,58	21,675	6,908	0,868		0	0,05	56,084
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	26	0	26,3	18,88	9,672	0,371		0,02	0	55,243
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	27	0	26,74	17,01	10,645	0,455		0	0	54,851
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	29	0,004	27,04	16,463	10,688	0,367		0	0	54,561
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	30	0	28,45	16,144	9,73	0,562		0	0	54,884
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	31	0	27,72	17,065	11,225	0,17		0,018	0	56,199
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	32	0	28,04	17,406	10,098	0,582		0,076	0	56,206
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	33	0	28,99	15,595	10,275	0,518		0	0	55,373
Socle	VMO2-97	9	Ank-Fib	1	34	0,112	28,17	16,529	9,083	1,308		0,032	0	55,231
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		35	0,18	27,58	10,601	15,596	0,16		0,105	0,03	54,251
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		36	0	27,15	14,12	12,946	0,467		0	0,17	54,857
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		37	0	27,06	9,098	16,625	0,248		0,03	0	53,057
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		38	0	27,27	15,233	10,703	0,718		0	0	53,923
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		39	0	27,13	14,073	12,968	0,345		0	0	54,516
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		40	0	28,59	15,103	10,325	0,788		0,091	0	54,899
Socle	VMO2-97	5	Ank-InclCelest		41	0,061	28,82	15,047	10,331	0,474		0	0	54,733
Socle	VMO2-97	1	Ank-Veine	2	43	0	27,33	15,335	10,607	0,225		0,014	0,05	53,553
Socle	VMO2-97	1	Ank-Veine	2	44	0	27,87	16,214	10,86	0,285		0	0	55,233
Socle	VMO2-97	1	Ank-Veine	2	45	0	27,15	15,016	11,752	0,079		0	0	53,997

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Socle	VMO2-97	1	Ank-Veine	2	46	0	27,63	15,981	10,655	0,09		0,032	0	54,39
Socle	VMO2-97	1	Ank-Veine	2	49	0	27,31	15,336	11,326	0,247		0,035	0	54,256
Socle	VMO2-97	3	Ank-Asso-Sider	1	54	0	27,77	17,028	9,696	0,577		0,038	0	55,111
Socle	VMO2-97	3	Ank-Sider	1	55	0	27,28	14,798	11,756	0,293		0,161	0,13	54,417
Socle	VMO2-97	3	Ank-Sider	1	56	0	27,6	15,46	10,844	0,429		0,105	0	54,438
Socle	VMO2-97	3	Siderite	1	57	0,229	3,678	46,374	7,559	0,923		0	0	58,763
Socle	VMO2-97	3	Ank-Sider	1	58	0	27,59	17,515	9,187	0,507		0	0	54,799
Socle	VMO2-97	3	Siderite	1	59	0,176	2,983	47,627	8,086	1,002		0	0	59,874
Socle	VMO2-97	3	Siderite	1	60	0,033	0,75	49,248	5,747	4,113		0	0,1	59,987
Socle	VMO2-97	4	Ank-Cliv	1	61	0	27,31	10,828	14,987	0,112		0	0	53,232
Socle	VMO2-97	4	Ank-Cliv	1	62	0	27,48	12,436	13,535	0,253		0,184	0,1	53,981
Socle	VMO2-97	4	Ank-Cliv	1	63	0	27,29	13,168	13,457	0,17		0,158	0	54,24
Socle	VMO2-97	4	Ank-Veine	2	65	0	26,92	14,403	11,565	0,485		0	0	53,369
Socle	VMO2-97	4	Ank-Veine	2	66	0	26,44	16,538	10,645	0,612		0	0	54,23
Socle	VMO2-97	4	Ank-Veine	2	67	0	26,59	16,942	10,53	0,559		0,093	0	54,717
Socle	VMO2-97	4	Ank-Veine	2	69	0,163	26,2	14,753	12,149	0,354		0	0,03	53,642
Socle	VMO2-97	4	Ank-Veine	2	70	0	26,74	14,566	11,767	0,44		0,014	0	53,531
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	71	0	25,52	16,105	9,451	1,357		0,044	0	52,475
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	74	0	24,48	13,76	11,938	0,414		0,058	0	50,651
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	75	0,075	27,41	17,429	9,749	0,567		0	0,1	55,327
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	76	0	27,62	16,144	9,738	0,553		0	0	54,058
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	77	0	27,25	14,693	11,383	0,461		0	0,04	53,824
Socle	VMO2-97	8	Ank-Veine	2	78	0	27,42	16,223	10,428	0,5		0,041	0,2	54,807
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	79	0,141	28,43	13,769	11,948	0,262		0	0,05	54,606
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	80	0,169	27,1	14,45	11,812	0,431		0,213	0	54,179
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	81	0	28,06	15,403	10,996	0,421		0,058	0,11	55,04
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	82	0	26,15	14,679	10,736	0,281		0	0	51,847
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	83	0	28,45	15,425	10	0,263		0	0,07	54,21
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	84	0	27,99	15,536	10,486	0,139		0	0	54,154
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	85	0,037	27,83	15,359	10,05	0,718		0,046	0	54,041
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	86	0,181	27,38	17,051	9,64	0,59		0	0	54,837
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	87	0,153	26,47	16,753	10,842	0,759		0	0	54,974
Socle	VMO2-97	6	Ank-Fib	1	88	0	26,96	15,271	11,461	0,192		0	0	53,882
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	89	0	27,22	12,773	12,26	1,429		0,227	0	53,911
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	90	0	27,23	12,831	12,112	2,127		0,03	0	54,327
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	91	0	26,8	13,989	11,227	1,925		0,014	0	53,956
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	92	0	26,58	15,12	9,902	0,551		0,026	0	52,176
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	93	0	26,66	12,943	10,021	2,465		0	0	52,09
Socle	VMO2-97	6	Ank-Epar-FK	1	95	0,075	26,92	13,531	11,713	0,332		0,137	0,11	52,818
Socle	VMO2-97	6	Siderite	1	96	0	1,339	48,85	7,768	0,354		0,136	0	58,447
Socle	VMO2-97	6	Siderite	1	97	0,192	0,726	48,872	8,877	0,269		0	0	58,936

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	98	0	28,02	13,44	12,19	0,25		0,052	0	53,955
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	99	0	27,52	13,008	12,616	0,483		0,038	0	53,661
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	100	0	28,04	12,798	12,242	0,398		0	0,03	53,512
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	101	0,146	27,25	11,021	14,599	0,012		0	0	53,031
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	102	0	27,67	12,785	12,726	0,469		0,143	0	53,79
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	103	0	27,26	12,444	14,084	0,208		0,061	0	54,061
Socle	VMO2-97	6	Ank-Cliv	1	104	0,098	27,77	12,827	13,818	0,21		0,141	0	54,865
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92) bord	Dol 1 bord	106	0,076	30,61	7,122	15,576	0,133		0	0,05	53,569
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	107	0	28,43	9,776	13,681	0,296		0	0	52,187
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	108	0	28,43	8,214	14,901	0,23		0,098	0	51,873
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	109	0,028	29,48	9,443	14,515	0,186		0,131	0	53,784
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	110	0	29,46	8,219	15,201	0,223		0,096	0,25	53,441
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	111	0	30,38	8,947	14,317	0,155		0	0,04	53,837
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	112	0	29,32	9,499	14,39	0,147		0,006	0,02	53,38
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92) bord	Dol 1 bord	113	0,128	30,34	7,536	14,618	0,272		0,032	0,09	53,021
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92) bord	Dol 1 bord	114	0	29,17	6,232	16,498	0,141		0	0	52,045
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92) bord	Dol 1 bord	115	0	29,61	8,695	14,128	0,231		0,002	0,03	52,686
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92) bord	Dol 1 bord	116	0	28,74	5,092	18,151	0,081		0,034	0,02	52,114
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	117	0,099	28,51	9,607	13,195	0,186		0,032	0,02	51,655
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	118	0,047	28,19	10,164	12,426	0,265		0	0	51,088
Rhétien	VMO2-92	1	Dol 2-(92)	Dol 1	119	0	29,99	10,081	13,273	0,279		0	0,08	53,706
Rhétien	VMO2-92	1	Ank 1-(92)	Ank 1	120	0,142	29,73	8,686	14,08	0,241		0,061	0	52,944
Rhétien	VMO2-92	1	Ank 1-(92)	Ank 1	121	0	31,39	7,889	14,016	0,218		0,154	0	53,669
Rhétien	VMO2-92	1	Ank 1-(92)	Ank 1	122	0	31,06	7,557	14,113	0,239		0,136	0	53,108
Rhétien	VMO2-92	1	Ank 1-(92)	Ank 1	123	0,218	31,24	8,23	13,759	0,28		0,078	0	53,807
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	124	0,182	53,34	0,713	0,138	0,008		0	0	54,385
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	126	0,039	53,52	0,457	0,07	0,213		0,142	0,12	54,561
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	127	0,22	50,53	0,687	0,103	0,118		0	0	51,658
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	128	0	53,03	0,495	0,159	0,161		0	0	53,841
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	129	0	54,42	0,292	0,063	0,009		0,033	0	54,813
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	130	0	54,83	0,489	0,095	0		0,195	0	55,606
Rhétien	VMO2-92	1	Cal (92)	Cal I	131	0,152	52,24	1,059	0,158	0,018		0,144	0,01	53,781
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	134	0	31,16	5,208	16,08	0,301		0,186	0	52,939
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	135	0	30,93	5,244	16,115	0,341		0,058	0	52,683
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	136	0,171	30,5	6,052	15,889	0,218		0,078	0	52,907
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	137	0	31,13	5,094	15,972	0,311		0	0	52,51
Rhétien	VMO2-92	2	Cal (92)	Cal I	139	0	53,44	0,49	0,058	0,045		0	0	54,029
Rhétien	VMO2-92	2	Cal (92)	Cal I	141	0,191	52,87	0,371	0,07	0,01		0,035	0	53,542
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	142	0	35,55	7,356	10,19	0,138		0	0,07	53,296
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	143	0	28,76	9,903	14,037	0,186		0	0,14	53,025
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	144	0,066	27,84	9,898	13,974	0,333		0,002	0,02	52,132

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	145	0,015	28,22	9,606	13,371	0,309		0,093	0,09	51,702
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	146	0	28,73	10,481	13,16	0,13		0,17	0,36	53,023
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92) bord	Ank 1 bord	147	0	28,61	10,091	13,517	0,196		0	0,16	52,574
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	148	0	29,54	5,317	15,597	0,3		0	0	50,753
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	149	0	29,27	4,934	15,742	0,541		0,078	0,21	50,774
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	150	0	31	4,418	15,755	0,256		0,054	0,11	51,592
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	151	0	30,52	4,999	15,083	0,293		0,008	0	50,906
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	152	0	28,33	4,24	19,456	0,159		0	0	52,188
Rhétien	VMO2-92	2	Ank 1-(92)	Ank 1	153	0,124	31,42	5,523	15,954	0,329		0	0	53,346
Rhétien	VMO2-87	6	Cal trapue	Cal IIIb	30	0,045	52,6	0,708	0,497	0,142	0,028	0,017	0	54,032
Rhétien	VMO2-87	6	Cal trapue	Cal IIIb	31	0	53,26	0,628	0,3	0,103	0,025	0,077	0	54,397
Rhétien	VMO2-87	6	Cal trapue	Cal IIIb	32	0,03	53,76	0,409	0,262	0,09	0	0,073	0	54,622
Rhétien	VMO2-87	6	Cal allongée	Cal IIIa	33	0,015	53,53	0,517	0,491	0,128	0	0,079	0,03	54,792
Rhétien	VMO2-87	6	Cal allongée	Cal IIIa	34	0	53,47	0,408	0,272	0,094	0	0,058	0	54,3
Rhétien	VMO2-87	6	Cal allongée	Cal IIIa	35	0	53,52	0,257	0,35	0,045	0	0,104	0,04	54,309
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	36	0	31,87	4,921	16,111	0,289	0	0,001	0	53,195
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	37	0	31,76	4,581	16,8	0,226	0	0	0	53,363
Rhétien	VMO2-87	5	Dol bord	Dol 1 bord	38	0,011	31,59	6,193	15,422	0,292	0,011	0	0	53,522
Rhétien	VMO2-87	5	Dol bord	Dol 1 bord	39	0	31,52	6,946	15,13	0,261	0,006	0,018	0	53,882
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	40	0	31,56	5,143	15,974	0,3	0,033	0,002	0	53,008
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	41	0	31,65	7,58	14,216	0,272	0,025	0	0,01	53,758
Rhétien	VMO2-87	5	Dol bord	Dol 1 bord	42	0	31,92	6,023	15,339	0,232	0	0	0	53,511
Rhétien	VMO2-87	5	Dol bord	Dol 1 bord	43	0	32,1	5,864	15,377	0,283	0	0,031	0	53,656
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	44	0	31,77	6,835	14,568	0,274	0	0,005	0	53,452
Rhétien	VMO2-87	5	Dol coeur	Dol 1 cœur	45	0,104	31,97	5,165	15,821	0,214	0	0	0	53,272
Rhétien	VMO2-87	5	Dol bord	Dol 1 bord	46	0	31,69	5,899	15,07	0,23	0	0,019	0	52,909
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue cœur	Cal IIIb cœur	47	0	54,31	0,334	0,166	0,045	0,016	0,122	0	54,994
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue cœur	Cal IIIb cœur	48	0,007	51,91	1	0,806	0,196	0,003	0,025	0	53,951
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue cœur	Cal IIIb cœur	49	0	54,45	0,336	0,217	0,093	0,012	0,112	0	55,222
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue cœur	Cal IIIb cœur	50	0	54,02	0,436	0,169	0,085	0	0,17	0	54,875
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue bord	Cal IIIb bord	51	0,03	52,85	0,599	0,449	0,15	0,052	0,014	0,05	54,191
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue bord	Cal IIIb bord	52	0	51,98	0,994	0,856	0,134	0,028	0,041	0	54,031
Rhétien	VMO2-87	4b	Cal trapue bord	Cal IIIb bord	53	0	52,2	0,796	0,914	0,164	0,022	0,035	0	54,133
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract cal	Cal IIIb	54	0	53,53	0,621	0,763	0,121	0	0,057	0,08	55,17
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract cal	Cal IIIb	55	0	53,29	0,378	0,395	0,13	0	0,084	0	54,279
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract cal	Cal IIIb	56	0,083	52,72	0,792	0,741	0,183	0,004	0,05	0	54,569
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract Dol	Dol 1	57	0	32,08	5,157	15,967	0,283	0,014	0	0	53,504
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract cal	Cal IIIb	58	0	51,78	0,827	0,962	0,173	0	0,028	0	53,767
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract Dol	Dol 1	59	0	31,89	5,156	16,15	0,275	0,034	0,024	0	53,533
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract Dol	Dol 1	60	0	31,99	4,608	16,352	0,276	0	0	0,06	53,292
Rhétien	VMO2-87	4b	Fine fract cal	Cal IIIb	61	0	53,07	0,665	0,575	0,087	0	0,082	0	54,474

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-87	4b	Eponte inconnue	Eponte	62	0	51,43	1,262	1,341	0,159	0	0,061	0	54,248
Rhétien	VMO2-87	4b	Eponte inconnue	Eponte	63	0	29,6	3,273	17,755	0,208	0	0	0,02	50,848
Rhétien	VMO2-87	4b	Eponte inconnue	Eponte	64	0	30,74	2,48	18,128	0,176	0	0,004	0	51,531
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µ	Matrice-µ	65	0	53,66	0,008	0,751	0,067	0,045	0	0,01	54,548
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µ	Matrice-µ	66	0	54,47	0,01	0,718	0,062	0	0	0,04	55,297
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µsp	Matrice-µsp	67	0	52,87	0,817	0,282	0,136	0	0,032	0,02	54,157
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µ	Matrice-µ	68	0,088	52,86	0,196	0,474	0,081	0	0,043	0	53,742
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µsp	Matrice-µsp	69	0	54,84	0,998	0,371	0,263	0,093	0	0	56,562
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µsp	Matrice-µsp	70	0	52,4	1,191	0,318	0,4	0,079	0	0,01	54,396
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µ	Matrice-µ	71	0	54,09	0,282	0,585	0,079	0	0,052	0	55,088
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µ	Matrice-µ	72	0,01	53,73	0,454	0,613	0,116	0	0,011	0	54,935
Rhétien	VMO2-87	4	Matrice-µsp	Matrice-µsp	73	0,048	52,78	1,029	0,29	0,111	0,042	0	0	54,297
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc	Cal I	74	0	54,73	0,147	0,04	0,066	0	0,025	0	55,003
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc	Cal I	75	0,074	54,09	0,535	0,159	0,093	0,034	0,024	0	55,011
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc	Cal I	76	0,03	54,15	0,279	0,217	0,128	0	0,04	0	54,844
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc post (Pyr + Bar)	Cal I'	77	0	52,53	0,897	0,431	0,342	0	0,033	0	54,232
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc post (Pyr + Bar)	Cal I'	78	0	52,88	0,785	0,451	0,208	0,071	0	0	54,397
Rhétien	VMO2-87	3	Cal IF hc	Cal I	79	0,042	54,02	0,432	0,333	0,105	0	0,032	0,01	54,964
Rhétien	VMO2-87	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	80	0	53,93	0,446	0,113	0,08	0	0,032	0	54,598
Rhétien	VMO2-87	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	81	0,01	53,69	0,781	0	0	0	0	0	54,476
Rhétien	VMO2-87	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	82	0	52,68	0,796	0,562	0,11	0	0,031	0,02	54,195
Rhétien	VMO2-87	2	Cal IF hc I'	Cal I'	83	0,127	52,85	0,648	0,247	0,266	0	0,02	0	54,158
Rhétien	VMO2-87	2	Cal IF hc I'	Cal I'	84	0	53,15	0,636	0,28	0,218	0,02	0,013	0	54,316
Rhétien	VMO2-87	2	Cal IF hc I'	Cal I'	85	0,094	52,78	0,668	0,4	0,312	0	0	0,02	54,269
Rhétien	VMO2-87	1	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	86	0	53,51	0,767	0,451	0,089	0	0,109	0	54,922
Rhétien	VMO2-87	1	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	87	0,126	52,09	1,069	0,884	0,187	0	0	0	54,355
Rhétien	VMO2-87	1	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	88	0,1	52,44	1,104	0,731	0,198	0	0,051	0	54,621
Rhétien	VMO2-87	1	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	89	0,029	51,42	1,393	0,917	0,17	0	0,051	0	53,977
Rhétien	VMO2-87	1	Cal I ou I'	Cal I'	90	0,003	52,29	1,036	0,36	0,331	0,014	0	0	54,03
Rhétien	VMO2-84	1	Cal I'	Cal I'	91	0,05	52,25	0,506	0,441	0,084	0,088	0	0,02	53,439
Rhétien	VMO2-84	1	Cal I'	Cal I'	92	0	52,42	0,462	0,403	0,147	0	0,039	0	53,466
Rhétien	VMO2-84	1	Cal I'	Cal I'	93	0	52,88	0,488	0,516	0,134	0,013	0,05	0	54,084
Rhétien	VMO2-84	2	Cal I'	Cal I'	94	0,061	53,12	0,74	0,703	0,139	0	0,018	0	54,778
Rhétien	VMO2-84	2	Cal I'	Cal I'	95	0	53,87	0,592	0,512	0,108	0	0,025	0,07	55,173
Rhétien	VMO2-84	2	Cal I'	Cal I'	96	0	53,13	0,512	0,473	0,018	0	0,027	0	54,164
Rhétien	VMO2-84	3	Cal I assos Pyr	Cal I	97	0,143	53,44	0,342	0,129	0,096	0	0	0	54,147
Rhétien	VMO2-84	3	Cal I assos Pyr	Cal I	98	0,015	51,72	1,145	0,801	0,121	0,043	0,013	0	53,861
Rhétien	VMO2-84	3	Cal I assos Pyr	Cal I	99	0	53,16	0,459	0,284	0,094	0,03	0,046	0	54,073
Rhétien	VMO2-84	3	Cal I assos Pyr	Cal I	100	0	52,34	1,007	0,657	0,098	0	0,012	0	54,113
Rhétien	VMO2-84	5	Cal I assos Pyr	Cal I	101	0	51,87	1,378	0,754	0,213	0	0,025	0,01	54,255
Rhétien	VMO2-84	5	Cal I assos Pyr	Cal I	102	0,118	52,17	1,443	0,829	0,178	0	0,006	0	54,742

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-84	5	Cal I assos Pyr	Cal I	103	0,064	52,68	0,893	0,552	0,084	0	0,052	0	54,328
Rhétien	VMO2-84	5	Cal I assos Pyr	Cal I	104	0	52,94	1,055	0,521	0,065	0,089	0,039	0	54,708
Rhétien	VMO2-84	6	Cal III	Cal IIIa	105	0	53,28	0,382	0,451	0,089	0	0,066	0	54,27
Rhétien	VMO2-84	6	Cal III	Cal IIIa	106	0,059	53,78	0,794	0,872	0,159	0	0,064	0	55,73
Rhétien	VMO2-84	6	Cal III	Cal IIIa	107	0	54,61	0,377	0,315	0,044	0	0,117	0	55,467
Rhétien	VMO2-84	6	Cal III	Cal IIIa	108	0	53,44	0,583	0,824	0,164	0	0,061	0	55,075
Rhétien	VMO2-84	6	Cal III	Cal IIIa	109	0,011	54,26	0,3	0,421	0,111	0,025	0,079	0	55,203
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	110	0,08	53,95	0,641	0,327	0	0	0	0	54,998
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	111	0,013	52,7	1,348	0,546	0,167	0	0,046	0,02	54,831
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	112	0	54,49	0,849	0,366	0,044	0	0,031	0	55,778
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	113	0	54,71	0,772	0,303	0,128	0	0,001	0	55,909
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	114	0,001	52,88	1,108	0,4	0,085	0	0,013	0	54,488
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, Cal CL orang	Cal IIIb cœur	115	0	53,81	0,964	0,393	0,159	0,002	0,017	0,07	55,407
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	116	0	52,23	1,178	0,759	0,11	0	0,021	0,02	54,322
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	117	0	52,7	1,083	0,852	0,138	0,016	0	0	54,785
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, CL orang foncé	Cal IIIb bord	118	0	52,48	1,496	0,605	0,177	0	0,017	0	54,777
Rhétien	VMO2-84	7	Fract Large droit, Cal CL orang	Cal IIIb cœur	119	0	53,33	0,602	0,655	0,107	0,005	0,072	0	54,768
Rhétien	VMO2-84	8	Dol	Dol 1	120	0	31,93	4,98	16,48	0,232	0	0,004	0	53,621
Rhétien	VMO2-84	8	Dol	Dol 1	121	0,075	31,5	5,26	15,985	0,266	0	0,012	0	53,094
Rhétien	VMO2-84	10	Matrice	Matrice	122	0,015	54,6	0,47	0,473	0,08	0	0,077	0,01	55,726
Rhétien	VMO2-84	10	Matrice	Matrice	123	0,032	53,24	0,512	0,584	0,141	0	0,04	0	54,545
Rhétien	VMO2-84	10	Matrice	Matrice	124	0	51,98	0,144	1,229	0,027	0	0,017	0	53,397
Rhétien	VMO2-83	1	Fract-cal spar	Cal I	33	0,078	54,77	1,227	0,388	0,145	0	0,011	0	56,621
Rhétien	VMO2-83	1	Fract-cal spar	Cal I	34	0,048	56,84	0,773	0,166	0,201	0	0,008	0,06	58,094
Rhétien	VMO2-83	1	Fract-cal spar	Cal I	35	0	54,67	1,256	0,529	0,262	0	0,005	0	56,726
Rhétien	VMO2-83	1	Fract-cal spar	Cal I	36	0	52,85	1,139	0,424	0,145	0	0	0	54,558
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (micrite)	Matrice-µ	37	0	55,73	0,178	0,812	0,025	0	0,059	0	56,801
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (micrite)	Matrice-µ	38	0	54,08	0,19	0,751	0,072	0,031	0,018	0	55,138
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (micrite)	Matrice-µ	39	0	54,33	0,31	0,895	0,021	0	0,05	0	55,61
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (micrite)	Matrice-µ	40	0	54,9	0,533	0,831	0,124	0	0,005	0,01	56,402
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	41	0,035	55,53	0,362	0,824	0,052	0	0,04	0	56,838
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal spar intergranulaire)	Matrice-sp	42	0	55,77	0,899	0,458	0,333	0	0,012	0	57,475
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	43	0	55,52	1,11	0,095	0,07	0	0,05	0	56,847
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal spar intergranulaire)	Matrice-sp	44	0	55,53	0,88	0,391	0,287	0	0,004	0	57,093
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	45	0	54,43	1,672	0,227	0,315	0,005	0,004	0	56,654
Rhétien	VMO2-83	2	Matrice (cal spar intergranulaire)	Matrice-sp	46	0	55,83	0,724	0,453	0,271	0	0	0	57,274
Rhétien	VMO2-83	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	47	0	55,81	0,407	0,191	0,074	0	0,052	0	56,529
Rhétien	VMO2-83	3	Fract-cal spar	Cal I	48	0	55,01	0,628	0,274	0,179	0	0	0	56,091
Rhétien	VMO2-83	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	49	0	56,77	0,292	0,106	0,102	0	0,018	0	57,283
Rhétien	VMO2-83	3	Fract-cal spar	Cal I	50	0	53,25	0,863	0,307	0,147	0,06	0,04	0	54,666
Rhétien	VMO2-83	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	51	0	55,65	0,897	0,275	0,141	0	0,035	0	57

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-83	3	Cal fibr fiss Pyr	Cal fib fiss Py	52	0	55,91	0,454	0,356	0,058	0	0	0	56,779
Rhétien	VMO2-83	3	Fract-cal spar	Cal I	53	0,073	54,3	0,578	0,289	0,013	0	0,019	0	55,276
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (micrite)	Matrice-µ	54	0,109	55,46	0,121	0,736	0	0	0,047	0	56,468
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (micrite)	Matrice-µ	55	0	55,69	0,197	1,051	0,052	0	0,05	0	57,039
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	56	0	55,91	0,359	0,287	0,014	0	0,096	0,01	56,676
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	57	0	56,88	1,304	0,277	0,059	0	0,039	0	58,557
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (micrite)	Matrice-µ	58	0	56,77	0,045	0,938	0	0	0,077	0	57,826
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (cal spar intergranulaire)	Matrice-sp	59	0	53,65	1,121	0,212	0,297	0,004	0,013	0	55,299
Rhétien	VMO2-83	4	Matrice (cal frange isopaq)	Matrice-isop	60	0,001	55,58	0,444	0,604	0,058	0,028	0,012	0	56,722
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	1	0,061	52,36	0,65	0,567	0,089	0	0,14	0	53,864
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	2	0	52,76	0,961	0,635	0,088	0	0,142	0,06	54,643
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	3	0	55,61	0,853	0,496	0,063	0	0,145	0,03	57,195
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	4	0	54,55	1,226	0,786	0,155	0,055	0,064	0,01	56,847
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	5	0,037	55,73	1,118	0,822	0,08	0	0,066	0	57,851
Rhétien	VMO2-82GL	2	Cal fibr fine (II)	Cal II	6	0,022	52,93	1,05	0,861	0,063	0,019	0,082	0	55,024
Rhétien	VMO2-82GL	1	Matrice	Matrice	7	0,046	53,48	1,016	0,322	0,208	0	0	0	55,069
Rhétien	VMO2-82GL	1	Matrice	Matrice	8	0	54,25	1,557	0,521	0,143	0,01	0	0	56,48
Rhétien	VMO2-82GL	1	Matrice	Matrice	9	0	53,18	0,54	0,541	0,099	0	0,031	0	54,394
Rhétien	VMO2-82GL	1	Matrice	Matrice	10	0,141	52,04	0,659	0,456	0,174	0,061	0,004	0	53,533
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	11	0,176	54,18	1,167	0,768	0,099	0	0,032	0	56,422
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	12	0,088	54,88	0,536	0,322	0,072	0	0,18	0,06	56,135
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	13	0	54,29	1,092	0,676	0,173	0	0,031	0	56,257
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	14	0	55,41	0,916	0,426	0,046	0,043	0,221	0,01	57,068
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	15	0,164	54,32	1,094	0,552	0,097	0	0,143	0	56,365
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	16	0	54,57	0,609	0,293	0,155	0,061	0,034	0	55,72
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar	Cal II spar	17	0,182	54,27	1,213	0,804	0,089	0,015	0,057	0	56,633
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	18	0	56,82	1,063	0,308	0,08	0	0,022	0,01	58,295
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	19	0	55,78	1,352	0,337	0,014	0	0,046	0,05	57,58
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	20	0,063	55,87	1,647	0,547	0,012	0	0,024	0,06	58,223
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	21	0	55	1,415	0,436	0,072	0	0,024	0	56,952
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	22	0,042	57,04	1,499	0,433	0,076	0	0,04	0	59,13
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	23	0,013	56,07	1,038	0,265	0,084	0	0,089	0	57,56
Rhétien	VMO2-82GL	4	Cal spar CL sombre (IV)	Cal IV	24	0,063	55,21	1,93	0,494	0,066	0	0,028	0	57,795
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb	Cal IIIa	25	0	55,47	1,286	0,663	0,09	0,003	0,095	0	57,607
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb	Cal IIIa	26	0,02	54,98	0,989	0,643	0,094	0	0,041	0	56,768
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb	Cal IIIa	27	0	56,05	0,668	0,265	0,031	0	0,151	0	57,161
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb	Cal IIIa	28	0	55,88	0,943	0,565	0,04	0,024	0,027	0,01	57,491
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb cœur	Cal IIIa cœur	29	0	54,21	0,979	0,451	0,023	0	0,158	0	55,822
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb bord	Cal IIIa bord	30	0	56,98	1,387	0,902	0,13	0,005	0,056	0	59,459
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb cœur	Cal IIIa cœur	31	0	55,49	0,61	0,242	0,076	0,025	0,117	0,11	56,667
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb bord	Cal IIIa bord	32	0,076	55,52	1,274	0,169	0,129	0	0,004	0	57,17

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb bord	Cal IIIa bord	33	0	54,94	1,196	0,691	0,111	0,041	0,05	0	57,025
Rhétien	VMO2-82GL	5	Cal allong turb cœur	Cal IIIa cœur	34	0,181	54,76	0,912	0,361	0,044	0	0,205	0	56,463
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp cœur	Cal IIIb cœur	35	0,078	56,15	1,783	0,285	0,015	0	0,093	0	58,399
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp bord	Cal IIIb bord	36	0,05	56,91	1,483	0,754	0,179	0	0,033	0	59,408
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp bord	Cal IIIb bord	37	0,052	56,83	1,173	0,151	0,07	0,092	0,045	0	58,411
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp cœur	Cal IIIb cœur	38	0,051	54,1	1,517	0,942	0,177	0	0,007	0	56,793
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp bord	Cal IIIb bord	39	0,19	55,59	2,727	0,406	0,138	0	0,04	0,03	59,115
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp cœur	Cal IIIb cœur	40	0	55,83	2,941	0,665	0,084	0	0,047	0	59,571
Rhétien	VMO2-82GL	6	Ank	Ank 1	41	0	30,3	13,004	10,479	0,128	0	0	0	53,907
Rhétien	VMO2-82GL	6	Ank	Ank 1	42	0	31,45	13,765	9,628	0,128	0	0,025	0	54,998
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp bord	Cal IIIb bord	43	0,114	55,45	2,735	0,645	0,085	0	0,043	0	59,076
Rhétien	VMO2-82GL	6	Cal spar limp cœur	Cal IIIb cœur	44	0	55,06	2,73	0,819	0,098	0,014	0,075	0	58,791
Rhétien	VMO2-82GL	7	Ank	Ank 1	45	0	31,13	13,819	10,335	0,11	0,017	0	0	55,411
Rhétien	VMO2-82GL	7	Ank	Ank 1	46	0,035	30,95	14,509	9,141	0,147	0,016	0	0,02	54,818
Rhétien	VMO2-82GL	7	Ank	Ank 1	47	0,066	31,91	13,903	9,244	0,106	0,062	0	0	55,292
Rhétien	VMO2-82GL	7	Ank	Ank 1	48	0,007	31,62	13,589	10,29	0,146	0,026	0,006	0	55,683
Rhétien	VMO2-82GL	7	Ank	Ank 1	49	0	30,57	14,043	9,655	0,19	0	0,014	0	54,475
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar cœur	Cal II spar cœur	50	0,015	54,8	0,837	0,245	0,128	0,014	0,088	0	56,129
Rhétien	VMO2-82GL	3	Cal fibr fine (II) --> spar bord	Cal II spar bord	51	0	55,28	1,357	0,798	0,116	0	0,034	0,04	57,625
Rhétien	VMO2-82	1	Matrice	Matrice	62	0,029	56,42	0	0,26	0	0	0	0,02	56,727
Rhétien	VMO2-82	1	Matrice	Matrice	63	0,023	54,64	0,178	0,809	0,076	0	0,136	0	55,859
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-cal 1	Cal IIIb	64	0	54,22	0,828	0,464	0,015	0	0,106	0	55,634
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-dol 1	Ank 1	65	0	31,28	12,9	8,907	0,168	0	0	0,03	53,284
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-dol 1	Ank 1	66	0,052	31,79	12,26	9,26	0,139	0	0	0	53,5
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-cal 1	Cal IIIb	67	0	55,08	1,313	0,736	0,159	0	0,032	0,02	57,34
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-dol 1	Ank 1	68	0,012	31,86	11,939	9,348	0,105	0	0,017	0	53,276
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-dol 1	Ank 1	69	0,14	31,61	12,642	9,708	0,121	0	0,026	0	54,25
Rhétien	VMO2-82	1	Fract-cal 1	Cal IIIb	70	0	55,35	1,276	0,584	0,101	0	0,061	0	57,369
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 2	Cal IIIb	71	0	56,69	0,603	0,191	0,065	0,011	0,179	0	57,737
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-dol 2	Ank 1	72	0	31,04	10,262	11,361	0,158	0,004	0,026	0	52,849
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 3	Cal IV	73	0	54,7	2,68	0,451	0,142	0	0,03	0	58,003
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 2	Cal IIIb	74	0	55,15	1,777	0,884	0,127	0,012	0,085	0	58,038
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-dol 2	Ank 1	75	0	31,59	9,151	12,424	0,289	0	0	0	53,452
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 3	Cal IV	76	0,007	54,77	2,399	0,458	0,099	0	0,008	0	57,739
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-dol 2	Ank 1	77	0,066	30,6	9,309	12,978	0,231	0,016	0	0	53,2
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 3	Cal IV	78	0,137	54,62	1,313	0,217	0,019	0	0,033	0,03	56,365
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 2	Cal IIIb	79	0	54,91	1,389	0,67	0,267	0,086	0,028	0,05	57,399
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-dol 2	Ank 1	80	0	30,28	9,269	13,369	0,261	0	0,008	0	53,184
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 3	Cal IV	81	0	53,67	2,759	0,6	0,101	0	0,032	0	57,166
Rhétien	VMO2-82	2	Fract-cal 2	Cal IIIb	82	0	55,48	1,395	0,726	0,203	0	0,035	0	57,834
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 2	Cal IV	83	0	53,33	2,349	0,71	0,092	0	0,047	0	56,531

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 2	Cal IV	84	0	53,19	2,496	0,746	0,067	0,026	0,028	0	56,553
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-dol 2	Ank 1	85	0	30,93	12,907	9,426	0,124	0	0	0,05	53,436
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	86	0	55,2	1,916	0,302	0,075	0,031	0,048	0	57,567
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	87	0	55,2	2,771	0,429	0,154	0,014	0,046	0,03	58,639
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	88	0	53,58	2,455	0,416	0,133	0	0,037	0	56,62
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	89	0	54,74	1,365	0,227	0,071	0,013	0,044	0	56,464
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	90	0	55,33	2,036	0,693	0,066	0	0,026	0	58,158
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	91	0	55,9	1,702	0,406	0,036	0	0,011	0,05	58,096
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	92	0	54,89	2,025	0,526	0,052	0	0	0	57,489
Rhétien	VMO2-82	3	Fract-cal 3	Cal IV	93	0,011	54,54	2,709	0,426	0,114	0	0,022	0	57,825
Rhétien	VMO2-82	4	Fract-cal 2	Cal IIIb	94	0,06	52,91	2,018	0,507	0,074	0	0	0,04	55,606
Rhétien	VMO2-82	4	Fract-dol 2	Ank 1	95	0,029	31	11,303	10,101	0,158	0	0,014	0	52,602
Rhétien	VMO2-82	4	Fract-cal 2	Cal IIIb	96	0	54,89	1,321	0,872	0,205	0	0	0	57,292
Rhétien	VMO2-82	4	Fract-dol 2	Ank 1	97	0	31,27	11,209	10,796	0,127	0	0	0	53,399
Rhétien	VMO2-82	4	Fract-dol 2	Ank 1	98	0	30,64	13,053	9,517	0,096	0,006	0	0	53,315
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-cal 3	Cal IV	99	0	52,5	2,448	0,618	0,052	0	0,032	0	55,65
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-dol 2	Ank 1	100	0	30,78	13,207	9,479	0,083	0	0,013	0	53,563
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-cal 3	Cal IV	101	0	55,2	2,492	0,754	0,054	0	0,031	0	58,533
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-dol 2	Ank 1	102	0	30,4	13,55	9,618	0,107	0,006	0	0	53,685
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-dol 2	Ank 1	103	0	31,15	13,529	9,121	0,178	0	0,024	0,02	54,02
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-cal 3	Cal IV	104	0,016	53,7	2,376	0,466	0,132	0,044	0,021	0	56,754
Rhétien	VMO2-82	5	Fract-cal 3	Cal IV	105	0	55,47	2,458	0,398	0,2	0,051	0,05	0	58,627
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	128	0	52,75	1,196	0,438	0,115	0,018	0,066	0	54,582
Hettang.	VMO2-77	1	Matrice	Matrice	129	0,213	52,36	0,262	0,68	0,114	0,07	0	0	53,695
Hettang.	VMO2-77	1	Matrice	Matrice	130	0	53,81	0,116	1,277	0,056	0	0,098	0	55,355
Hettang.	VMO2-77	1	Matrice	Matrice	133	0,111	51,55	0,574	0,627	0,076	0	0,012	0	52,947
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	134	0,009	54,26	0,695	0,453	0,088	0	0,088	0,01	55,596
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	135	0,077	52,71	1,158	0,877	0,108	0	0,032	0	54,963
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	136	0,04	53,25	1,052	0,759	0,108	0,031	0,051	0	55,294
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	137	0	52,23	1,046	0,997	0,136	0,001	0,054	0	54,464
Hettang.	VMO2-77	2	Cal fib fine (II)	Cal fib	138	0,116	53,18	1,16	0,856	0,119	0,061	0,058	0	55,554
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	139	0	53,28	0,79	0,391	0,09	0	0,089	0	54,637
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	140	0,169	54,12	0,695	0,204	0,065	0	0,028	0	55,284
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	141	0	54,14	0,756	0,381	0,04	0	0,05	0,04	55,408
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	142	0	54,13	0,72	0,265	0,057	0	0,035	0,02	55,23
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	143	0	53,88	0,656	0,259	0,008	0	0,028	0,04	54,871
Hettang.	VMO2-77	3	Cal à IF hc	Cal I	144	0	53,45	0,738	0,274	0,09	0,023	0,056	0	54,634
Hettang.	VMO2-77	4	Cal trapue	Cal III	145	0,026	53,83	0,562	0,151	0,022	0	0,024	0	54,613
Hettang.	VMO2-77	4	Cal trapue	Cal III	146	0	53,73	0,574	0,172	0,071	0,011	0,061	0	54,615
Hettang.	VMO2-77	4	Cal trapue	Cal III	147	0,039	54,05	0,565	0,395	0,04	0	0,076	0	55,167
Hettang.	VMO2-77	4	Cal trapue	Cal III	148	0	54,51	0,726	0,335	0,088	0,018	0,083	0	55,756

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Hettang.	VMO2-77	5	Cal trapue	Cal III	149	0	53,55	0,729	0,327	0,084	0,061	0,015	0	54,764
Hettang.	VMO2-77	5	Cal trapue	Cal III	150	0,061	53,12	1,09	0,532	0,087	0	0,039	0	54,929
Hettang.	VMO2-77	5	Cal trapue	Cal III	151	0,135	52,78	0,899	0,542	0,12	0	0,04	0	54,521
Hettang.	VMO2-77	5	Cal trapue	Cal III	152	0	53,22	0,884	0,418	0,096	0	0,076	0	54,696
Hettang.	VMO2-77	5	Cal trapue	Cal III	153	0,068	53,13	0,672	0,38	0,084	0	0,048	0	54,386
Hettang.	VMO2-77	6	Cal trapue	Cal III	154	0,003	53,87	0,75	0,438	0,054	0	0	0	55,119
Hettang.	VMO2-77	6	Cal trapue	Cal III	155	0	53,45	0,787	0,479	0,07	0	0,06	0	54,85
Hettang.	VMO2-77	6	Cal trapue	Cal III	156	0	53,19	0,751	0,381	0,098	0	0,002	0	54,425
Hettang.	VMO2-77	6	Cal trapue	Cal III	157	0	53,91	0,467	0,25	0,08	0	0,127	0	54,83
Hettang.	VMO2-77	6	Cal trapue	Cal III	158	0	53,24	0,713	0,532	0,057	0,017	0,047	0	54,603
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar cœur	Cal IIIb cœur	52	0	56,93	0,814	0,555	0,058	0	0,054	0	58,409
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar bord	Cal IIIb bord	53	0	55,73	0,826	0,444	0,037	0,001	0,008	0	57,048
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar bord	Cal IIIb bord	54	0	56,41	0,498	0,224	0,028	0	0	0	57,155
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar cœur	Cal IIIb cœur	55	0	56,14	0,509	0,222	0,066	0	0,116	0,03	57,081
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar bord	Cal IIIb bord	56	0	56,6	0,711	0,221	0,077	0	0	0	57,61
Hettang.	VMO2-76	1	Cal spar cœur	Cal IIIb cœur	57	0	56,3	0,544	0,159	0,04	0	0	0,07	57,11
Hettang.	VMO2-76	2	Dol	Dol 1	58	0	30,72	6,456	17,242	0,17	0,042	0	0	54,626
Hettang.	VMO2-76	2	Dol	Dol 1	59	0	30,29	3,387	19,837	0,084	0	0	0	53,595
Hettang.	VMO2-76	2	Dol	Dol 1	60	0	30,42	7,251	16,299	0,167	0,004	0	0	54,139
Hettang.	VMO2-76	2	Dol	Dol 1	61	0,022	29,02	9,678	15,362	0,229	0	0	0	54,306
Hettang.	VMO2-76	2	Dol	Dol 1	62	0	30,78	5,088	17,547	0,097	0	0,015	0	53,53
Hettang.	VMO2-76	2	Cal spar bord	Cal IIIb	63	0	58,84	0,874	0,124	0,072	0	0,034	0	59,942
Hettang.	VMO2-76	2	Cal spar bord	Cal IIIb	64	0	56,08	1,061	0,212	0,067	0	0,057	0,01	57,484
Hettang.	VMO2-76	2	Cal spar bord	Cal IIIb	65	0,052	56,56	0,91	0,171	0,062	0	0,08	0	57,837
Hettang.	VMO2-76	3	Ank	Ank 1	66	0,004	30,08	11,725	11,313	0,196	0,018	0	0	53,334
Hettang.	VMO2-76	3	Ank	Ank 1	67	0	31,09	11,586	11,606	0,173	0	0	0,06	54,518
Hettang.	VMO2-76	3	Ank	Ank 1	68	0	30,16	10,927	13,124	0,207	0,054	0	0	54,467
Hettang.	VMO2-76	3	Ank	Ank 1	69	0	30,29	11,737	12,296	0,136	0	0	0,01	54,463
Hettang.	VMO2-76	3	Cal IF hc	Cal I'	70	0	56,81	1,109	0,411	0,079	0,075	0,054	0	58,536
Hettang.	VMO2-76	3	Cal IF hc	Cal I'	71	0,143	56,98	1,24	0,484	0,111	0	0,07	0	59,028
Hettang.	VMO2-76	3	Cal IF hc	Cal I'	72	0	53,26	1,353	0,536	0,173	0,005	0,034	0	55,359
Hettang.	VMO2-76	3	Ank	Ank 1	73	0,028	31,12	10,695	11,95	0,15	0,022	0	0	53,966
Hettang.	VMO2-76	4	Cal IF hc	Cal I	74	0	56,95	0,826	0,255	0,146	0	0,031	0	58,212
Hettang.	VMO2-76	4	Cal IF hc	Cal I	75	0	55,38	1,153	0,28	0,132	0	0,065	0	57,01
Hettang.	VMO2-76	4	Cal IF hc	Cal I	76	0	52,89	0,996	0,272	0,045	0,024	0	0	54,222
Hettang.	VMO2-76	4	Cal IF hc	Cal I	77	0	53,29	1,051	0,204	0,092	0	0,066	0	54,706
Hettang.	VMO2-76	4	Cal IF hc	Cal I	78	0,073	58,29	0,943	0,431	0,046	0,031	0,034	0	59,848
Hettang.	VMO2-76	5	Matrice	Matrice	79	0	57,29	1,461	0,358	0,227	0,023	0	0	59,36
Hettang.	VMO2-76	5	Matrice	Matrice	80	0	58,82	0,347	0,396	0,022	0,004	0,041	0	59,63
Hettang.	VMO2-76	5	Matrice	Matrice	81	0,008	58,51	0,143	0,182	0,036	0,026	0,018	0	58,923
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	3	0,048	54,07	0,569	0,249	0,054	0,01	0,103	0	55,102

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	4	0	52,7	1,294	0,743	0,107	0,047	0,022	0	54,917
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	5	0	52,22	0,938	0,685	0,115	0	0,021	0	53,982
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	6	0	54,05	0,636	0,181	0,04	0,017	0,066	0	54,986
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	7	0	53,83	0,589	0,282	0	0	0,071	0	54,774
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	8	0	52,31	1,294	0,69	0,088	0,095	0,017	0	54,491
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	9	0	52,1	1,217	0,781	0,068	0,069	0,02	0	54,253
Hettang.	VMO2-75	2b	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	10	0	53,65	0,647	0,239	0,028	0	0,069	0,08	54,715
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	11	0	52,37	1,218	0,902	0,112	0,03	0,06	0	54,688
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair 2	Cal IIIb cœur	12	0	53,79	0,78	0,391	0,066	0,012	0,103	0	55,146
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair 2	Cal IIIb cœur	13	0	53,45	0,647	0,338	0,015	0	0,063	0,05	54,563
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	14	0	54,21	0,553	0,177	0,025	0	0,156	0	55,117
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair 2	Cal IIIb cœur	15	0,01	53,39	0,714	0,381	0,067	0	0,08	0,02	54,659
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair 2	Cal IIIb cœur	16	0	52,38	0,798	0,434	0,01	0	0,053	0	53,675
Hettang.	VMO2-75	4	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	17	0	54,73	0,306	0,156	0,015	0	0,157	0	55,364
Hettang.	VMO2-75	6	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	18	0	52,22	1,364	0,885	0,108	0,002	0,032	0	54,606
Hettang.	VMO2-75	6	Matrice	Matrice	19	0,023	54,87	0,105	0,468	0	0,031	0,114	0	55,611
Hettang.	VMO2-75	6	Matrice	Matrice	20	0	54,37	0,374	0,502	0,079	0	0,037	0	55,363
Hettang.	VMO2-75	6	Matrice	Matrice	21	0	53,68	0,068	0,584	0	0	0,041	0	54,371
Hettang.	VMO2-75	7	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	24	0,069	54,16	0,536	0,217	0,018	0,003	0,115	0	55,117
Hettang.	VMO2-75	7	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	25	0	52,61	1,36	0,756	0,119	0,001	0,039	0	54,886
Hettang.	VMO2-75	7	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	26	0	54,36	0,471	0,169	0,045	0,102	0,099	0	55,247
Hettang.	VMO2-75	7	Cal CL-orang foncé	Cal IIIb bord	27	0,15	52,45	1,016	0,696	0,009	0	0,014	0	54,33
Hettang.	VMO2-75	7	Cal CL-orang clair	Cal IIIb cœur	28	0	54,77	0,575	0,216	0,062	0	0,077	0	55,701
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	2	0,15	53,62	0,621	0,184	0,058	0	0,097	0	54,731
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	3	0	53,77	0,494	0,027	0,146	0,078	0	0	54,517
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	4	0,011	50,42	2,87	1,312	0,142	0	0,024	0	54,783
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	5	0	53,63	1,005	0,524	0	0	0,027	0,05	55,234
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	6	0,07	53,79	0,454	0,078	0,061	0	0,009	0	54,458
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	7	0	54,95	0,364	0,118	0,031	0	0,012	0	55,474
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	8	0	54,26	0,489	0,159	0,101	0,097	0,009	0,08	55,192
Sinemur.	VMO2-66	1	Cal associée à la pyr	Cal I	9	0,055	53,76	0,542	0,549	0	0,024	0,004	0	54,935
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	10	0,008	53,24	0,668	0,3	0,015	0	0,082	0	54,317
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	11	0	53,19	0,81	0,308	0,01	0	0,092	0	54,406
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	12	0	52,72	1,108	0,448	0,096	0	0,039	0,01	54,424
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	13	0,035	52,89	0,431	0,443	0	0	0,025	0	53,824
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	14	0,001	53,45	0,557	0,502	0	0	0,031	0	54,544
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	15	0	51,5	1,124	0,62	0,079	0,031	0,043	0	53,395
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	16	0	53,01	0,98	0,56	0,142	0	0	0	54,691
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	17	0	53,05	0,637	0,406	0,103	0	0,075	0,04	54,31
Sinemur.	VMO2-66	3	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	18	0,092	53,17	0,556	0,484	0	0	0	0	54,304
Sinemur.	VMO2-66	4	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	19	0	53,33	1,247	0,567	0,065	0	0,031	0	55,238

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Sinemur.	VMO2-66	4	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	20	0	52,67	1,109	0,565	0	0	0,004	0	54,352
Sinemur.	VMO2-66	4	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	21	0	53,8	0,759	0,194	0	0	0,004	0,1	54,852
Sinemur.	VMO2-66	4	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	22	0	51,94	1,11	0,63	0,037	0	0,032	0	53,752
Sinemur.	VMO2-66	6	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	23	0	53,44	0,524	0,182	0	0	0,193	0	54,334
Sinemur.	VMO2-66	6	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	24	0,052	54,25	0,575	0,209	0,015	0	0,054	0	55,154
Sinemur.	VMO2-66	6	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	25	0,103	54,3	1,009	0,204	0,058	0	0,076	0	55,754
Sinemur.	VMO2-66	6	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	26	0,027	53,62	1,297	0,536	0,116	0,001	0,026	0,06	55,68
Sinemur.	VMO2-66	7	Matrice carbonatée, cal spar	Matrice-sp	29	0	55,1	0,446	0,007	0,165	0	0	0	55,722
Sinemur.	VMO2-66	7	Matrice carbonatée, micrite	Matrice-µ	30	0	54,7	0,135	0,315	0,148	0	0,038	0	55,338
Sinemur.	VMO2-66	7	Matrice carbonatée, cal spar	Matrice-sp	31	0,03	53,94	0,073	0,013	0,103	0,048	0,019	0	54,222
Sinemur.	VMO2-66	7	Matrice carbonatée, micrite	Matrice-µ	32	0	53,85	0,271	0,257	0,084	0,064	0,064	0	54,592
Sinemur.	VMO2-66	8	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	33	0	53,42	1,337	0,653	0,023	0	0,009	0	55,437
Sinemur.	VMO2-66	8	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	34	0,015	52,62	0,847	0,254	0,103	0,04	0,044	0,05	53,972
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	36	0	54,65	0,589	0,497	0,021	0	0,05	0	55,81
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	37	0,068	53,39	0,706	0,375	0,108	0,038	0,024	0	54,713
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	38	0	55,45	0,556	0,337	0,017	0	0,101	0,06	56,528
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	39	0	54,71	0,684	0,395	0,129	0	0,096	0	56,012
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	40	0	53,82	0,638	0,476	0,058	0	0,027	0	55,016
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	41	0	52,84	0,791	0,678	0	0	0,061	0	54,366
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	42	0	54,34	1,043	0,582	0,143	0,011	0,03	0	56,153
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	43	0,166	54,64	0,602	0,623	0,046	0,044	0,05	0	56,175
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	44	0	53,2	1,19	0,613	0,07	0	0,015	0	55,086
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	45	0	54,17	0,459	0,476	0,123	0	0,002	0	55,228
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	46	0,103	53,38	0,854	0,6	0,133	0	0,002	0	55,071
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	47	0	53,72	0,491	0,216	0,077	0,11	0,096	0,02	54,729
Sinemur.	VMO2-66	9	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	48	0	53,12	0,702	0,118	0,025	0	0,134	0,02	54,124
Sinemur.	VMO2-66	9	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	49	0	52,71	0,98	0,293	0,057	0	0,052	0	54,096
Sinemur.	VMO2-66	9	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	50	0,03	52,39	0,997	0,489	0,008	0	0,025	0	53,94
Sinemur.	VMO2-66	9	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	51	0,01	52,93	0,859	0,235	0,107	0	0,069	0	54,207
Sinemur.	VMO2-66	9	Cal riche en IF à Hc	Cal I'	54	0,145	52,77	1,092	0,507	0	0,038	0,054	0	54,607
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang foncé	Cal IIIb bord	55	0	55,01	0,599	0,559	0,044	0,014	0,004	0	56,227
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	56	0,042	52,68	1,325	0,628	0,148	0,013	0,014	0	54,849
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	57	0,046	54,41	0,399	0,196	0,115	0	0,114	0	55,277
Sinemur.	VMO2-66	8bis	Cal tardive, limpide, CL orang	Cal IIIb cœur	58	0	53,67	0,611	0,282	0,07	0,067	0,106	0	54,806
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	30	0,118	55,87	0,912	0,464	0,075	0,059	0,102	0	57,604
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	31	0	53,87	0,735	0,419	0,148	0,032	0,056	0	55,258
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	32	0,141	55,32	0,329	0,151	0,028	0,069	0,131	0	56,173
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	33	0,092	52,6	0,794	0,254	0,108	0	0	0	53,845
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	34	0	55,45	0,742	0,307	0,09	0	0,097	0	56,685
Sinemur.	VMO2-63	1	Fract-cal fibreuse (IF fluo)	Cal IIIa	35	0	56,25	0,458	0,247	0,102	0	0,142	0	57,202
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	36	0	55,77	1,177	0,635	0,232	0	0,002	0	57,82

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	37	0	55,78	0,443	0,154	0,107	0	0,188	0,01	56,676
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	38	0	54,9	1,191	0,751	0,119	0	0,034	0	56,994
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	39	0	56,27	0,468	0,189	0,075	0	0,168	0	57,167
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	40	0,009	54,89	1,258	0,468	0,141	0	0,037	0	56,802
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	41	0	56,09	1,218	0,648	0,146	0	0,008	0	58,113
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	42	0	56,05	0,657	0,347	0,12	0	0,148	0	57,318
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	43	0,055	55,65	0,363	0,211	0,132	0,012	0,202	0	56,624
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	44	0	54,85	1,533	0,66	0,185	0,057	0,004	0	57,285
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	2	0	56,02	1,092	0,473	0,231	0,011	0,034	0	57,859
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	3	0	55,98	0,437	0,174	0,146	0	0,294	0	57,032
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	4	0	57,35	0,585	0,176	0,089	0	0,227	0	58,428
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	5	0	57,63	0,674	0,25	0,112	0	0,039	0	58,706
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Dol 1	6	0	30,64	4,934	16,354	0,133	0,03	0,018	0	52,107
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Dol 1	7	0,009	29,9	6,273	15,743	0,056	0,001	0	0	51,984
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Dol 1	8	0	29,61	6,306	16,194	0,132	0,024	0	0	52,261
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Ank 1	9	0,103	27,64	13,172	12,061	0,221	0,085	0	0	53,28
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Ank 1	10	0,055	27,14	11,797	13,366	0,138	0	0	0	52,496
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Ank 1	11	0	27,36	12,864	12,101	0,198	0	0	0	52,52
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Ank 1	12	0,009	28,42	12,287	12,237	0,245	0	0,012	0	53,207
Sinemur.	VMO2-63	3	Fract-dol	Ank 1	13	0,027	28,81	12,716	11,403	0,232	0,038	0	0	53,225
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	14	0	48,32	2,669	1,95	0,137	0,029	0,045	0	53,147
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	15	0	55,53	0,615	0,289	0,129	0,065	0,122	0	56,745
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	16	0,031	55,84	0,787	0,083	0,371	0,032	0,034	0,02	57,199
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	17	0,1	53,02	0,597	0,141	0,077	0	0,052	0,02	54,004
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	18	0	55,88	0,76	0,345	0,081	0	0,073	0	57,137
Sinemur.	VMO2-63	4	Matrice (micrite)	Matrice-µ	19	0	55,9	0,371	0,237	0,101	0	0,044	0	56,65
Sinemur.	VMO2-63	4	Matrice (sparite)	Matrice-sp	20	0	56,09	0,13	0,013	0,044	0,013	0,027	0	56,315
Sinemur.	VMO2-63	4	Matrice (micrite)	Matrice-µ	21	0,021	42,46	2,021	0,355	0,017	0	0	0	44,871
Sinemur.	VMO2-63	4	Matrice (sparite)	Matrice-sp	22	0	57,07	0,16	0,043	0,061	0,02	0,002	0	57,352
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	23	0,087	56,37	0,624	0,227	0,061	0	0,073	0	57,444
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	24	0,075	56,47	0,659	0,333	0,118	0	0,051	0	57,706
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	25	0	55,43	0,894	0,564	0,181	0,051	0,098	0	57,215
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée foncé	Cal IIIb bord	26	0	52,77	0,991	0,713	0,207	0,005	0,03	0	54,715
Sinemur.	VMO2-63	4	Fract-cal CL zonée clair	Cal IIIb cœur	27	0	55,52	0,52	0,308	0,13	0,044	0,098	0	56,624
Sinemur.	VMO2-63	4b	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	28	0,056	56,45	1,021	0,239	0,125	0	0,052	0	57,939
Sinemur.	VMO2-63	4b	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	29	0,01	52,11	2,567	1,182	0,101	0,004	0,078	0	56,052
Sinemur.	VMO2-63	4b	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	30	0,13	55,08	1,148	0,71	0,151	0	0,02	0	57,236
Sinemur.	VMO2-63	4b	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	31	0	52,52	1,112	0,182	0,103	0	0,02	0	53,937
Sinemur.	VMO2-63	4b	Fract-cal turbide (IF fluo)	Cal I'	32	0	56,05	0,374	0,088	0,099	0	0,024	0	56,639
Hettang.	BGSVMO2-20	1	Cal spar, DtC	Cal IIIb	104	0	53,41	0,961	0,36	0,094	0	0,061	0	54,887
Hettang.	BGSVMO2-20	1	Cal spar, DtC	Cal IIIb	105	0,042	52,99	0	0,484	0,067	0	0	0	53,581

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Hettang.	BGSVMO2-20	1	Cal spar, DtC	Cal IIIb	106	0	54,09	0,901	0,526	0,182	0	0,03	0	55,731
Hettang.	BGSVMO2-20	1	Cal spar, DtC	Cal IIIb	107	0	50,72	1,94	0,663	0,032	0,031	0,027	0,12	53,531
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	108	0,004	52,85	1,339	0,783	0,174	0	0,048	0	55,199
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	109	0	52,41	0,654	0,267	0	0,002	0	0	53,332
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	110	0	51,41	1,227	0,768	0,034	0,054	0	0	53,497
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	111	0,027	53,31	0,53	0,303	0,106	0	0,079	0,01	54,361
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	112	0,037	51,86	1,428	0,749	0,053	0	0,008	0,02	54,149
Hettang.	BGSVMO2-20	2	Cal spar, DtC	Cal IIIb	113	0	53,12	0,946	0,313	0,015	0	0,059	0	54,453
Hettang.	BGSVMO2-20	3	Cal spar, DtC	Cal IIIb	114	0	53,14	0,498	0,277	0,048	0	0,175	0,04	54,181
Hettang.	BGSVMO2-20	3	Cal spar, DtC	Cal IIIb	115	0	54,09	0,331	0,192	0	0	0,141	0	54,751
Hettang.	BGSVMO2-20	3	Cal spar, DtC	Cal IIIb	116	0	52,36	1,308	0,633	0,146	0,115	0,013	0	54,579
Hettang.	BGSVMO2-20	3	Cal spar, DtC	Cal IIIb	117	0	52,53	1,151	0,653	0,07	0	0,043	0	54,446
Hettang.	BGSVMO2-20	4	Cal spar, DtC	Cal IIIb	118	0	53,1	0,877	0,776	0,088	0	0,019	0	54,86
Hettang.	BGSVMO2-20	4	Cal spar, DtC	Cal IIIb	119	0,083	53,52	0,507	0,337	0,115	0,04	0,123	0	54,729
Hettang.	BGSVMO2-20	4	Cal spar, DtC	Cal IIIb	120	0,069	53,85	1,5	0,478	0,061	0	0	0	55,953
Hettang.	BGSVMO2-20	4	Cal spar, DtC	Cal IIIb	121	0	53,3	1,05	0,37	0,001	0,062	0,032	0	54,817
Hettang.	BGSVMO2-23-24	2	Cal riche en IF à Hc	Cal I	122	0	51,95	0,787	0,451	0,106	0,06	0,048	0,02	53,42
Hettang.	BGSVMO2-23-24	2	Cal riche en IF à Hc	Cal I	123	0	52,3	0,52	0,347	0,066	0	0,063	0	53,293
Hettang.	BGSVMO2-23-24	2	Cal riche en IF à Hc	Cal I	124	0,004	53,02	0,609	0,265	0	0	0,07	0,04	54,008
Hettang.	BGSVMO2-23-24	1	Cal riche en IF à Hc	Cal I	125	0,117	53,58	0,529	0,509	0,141	0	0,064	0	54,939
Hettang.	BGSVMO2-23-24	1	Cal riche en IF à Hc	Cal I	126	0	44,24	0,693	0,187	0,014	0	0	0	45,135
Hettang.	BGSVMO2-23-24	1	Cal riche en IF à Hc	Cal I	127	0	52,71	0,731	0,665	0,076	0,034	0,053	0	54,266
Oxf-Kim	VMO2-56	1	Matrice		106	0	57,13	0,071	0,441	0,048	0,048	0	0	57,739
Oxf-Kim	VMO2-56	1	Matrice		107	0,02	56	0	0,612	0	0	0,075	0	56,709
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang clair		108	0	56,49	0	0,289	0	0	0,002	0,05	56,828
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang clair		109	0	56,49	0,022	0,308	0,003	0,037	0	0	56,858
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang		110	0	56,33	0	0,01	0,021	0	0	0	56,356
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang		111	0,031	56,78	0	0,151	0	0	0,018	0	56,982
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang clair		112	0,008	57,77	0	0,272	0,013	0	0	0	58,06
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang clair		113	0	57,38	0	0,259	0	0	0,005	0	57,644
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL zébrée		114	0	57,93	0,008	0,128	0,026	0	0,018	0	58,113
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL zébrée		115	0,017	57,31	0	0,219	0	0,018	0	0,09	57,655
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL zébrée		116	0	58,05	0	0,177	0	0	0,037	0	58,26
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang clair		117	0	57,47	0	0,244	0	0	0,013	0	57,728
Oxf-Kim	VMO2-56	2	Fract-cal CL orang		118	0	56,26	0,003	0,192	0	0,023	0,026	0	56,501
Oxf-Kim	VMO2-56	3	Fract-cal spar		119	0	56,3	0,028	0,101	0	0	0,017	0	56,442
Oxf-Kim	VMO2-56	3	Fract-cal spar		120	0	55,74	0	0,133	0,026	0	0	0	55,894
Oxf-Kim	VMO2-56	3	Fract-cal microspar		121	0,022	32,32	0,323	19,552	0,125	0	0,009	0	52,352
Oxf-Kim	VMO2-56	3	Fract-cal microspar		122	0,018	56,46	0,075	0,148	0,027	0	0	0	56,731
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		82	0,019	55,33	0	0,123	0	0	0,013	0	55,483
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		83	0	57,25	0	0,056	0	0	0	0	57,308

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		84	0	56,14	0	0,008	0	0,013	0	0	56,16
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		85	0	57,61	0,054	0,217	0	0,034	0,044	0	57,963
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		86	0	55,64	0	0	0	0	0	0	55,638
Titho Inf	VMO2-55	1	Cal spar septas		87	0	56,67	0	0,005	0	0	0	0	56,676
Titho Inf	VMO2-55	2	Dol		88	0,076	33,82	0,315	20,311	0	0	0,001	0,01	54,532
Titho Inf	VMO2-55	2	Dol		89	0	33,4	0,058	20,247	0,01	0	0	0	53,713
Titho Inf	VMO2-55	2	Dol		90	0	33,63	0,841	20,421	0,15	0,026	0,004	0	55,068
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal fract CL rose		91	0	56,31	0	0,139	0,012	0	0	0	56,46
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal fract CL rose		92	0	57,09	0	0,186	0	0,011	0,032	0	57,318
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal fract CL rose		93	0,087	57,2	0,026	0,245	0	0,005	0	0	57,56
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal fract CL rose		94	0,087	58,43	0,077	0,235	0	0	0	0	58,833
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal vacuole		95	0	57,13	0	0,027	0	0	0	0	57,154
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal vacuole		96	0	57,02	0,117	0	0	0	0,005	0	57,141
Titho Inf	VMO2-55	3	Cal vacuole		97	0	57,5	0,013	0,013	0,034	0,032	0,004	0	57,6
Titho Inf	VMO2-55	3	Matrice µcritique		98	0,145	56,61	0,012	0,179	0	0,008	0,038	0	56,993
Titho Inf	VMO2-55	3	Matrice µcritique		99	0	55,76	0	0,04	0	0	0	0	55,804
Titho Inf	VMO2-55	3	Matrice µcritique		100	0	55,55	0	0,184	0	0,023	0,031	0	55,785
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang vif		101	0	33,91	0,196	20,204	0,074	0,023	0,04	0	54,443
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang foncé		102	0	33,06	0,567	20,466	0,156	0	0,021	0	54,267
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang noir		103	0	33,5	0,362	20,112	0,026	0	0	0,01	54,008
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang vif		104	0,093	33,51	0,203	19,864	0,028	0	0,022	0	53,722
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang vif		105	0	34,45	0,253	20,799	0,037	0,067	0,024	0	55,625
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol CL orang foncé		106	0	33,46	0,771	19,602	0,147	0	0,047	0	54,028
Titho Inf	VMO2-55	4	Cal CL rose		107	0	57,47	0,004	0,224	0	0,086	0	0	57,781
Titho Inf	VMO2-55	4	Cal CL rose		108	0,102	57,17	0,015	0,073	0,001	0	0	0	57,361
Titho Inf	VMO2-55	4	Cal CL rose		109	0,009	56,93	0	0,038	0,001	0,051	0,006	0	57,034
Titho Inf	VMO2-55	4	Cal CL rose		110	0	57,96	0	0,068	0,052	0,044	0	0	58,122
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol turbide et reste matrice		111	0	57,19	0	0,02	0	0,047	0	0	57,261
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol turbide et reste matrice		112	0	57,64	0	0,267	0	0	0,002	0,03	57,935
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol turbide et reste matrice		113	0,032	56,73	0,026	0,121	0	0	0,019	0,05	56,969
Titho Inf	VMO2-55	3	Dol turbide et reste matrice		114	0,068	33,82	0	19,902	0,031	0,044	0,002	0	53,871
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar, CL-noire, FL-verte		59	0	55,06	0	0,313	0,046	0	0	0	55,422
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar,CL-noire, FL-noire		60	0,037	56,32	0	0,252	0,021	0	0,017	0,05	56,69
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar, CL-noire, FL-verte		61	0	55,03	0,017	0,172	0,046	0	0	0	55,268
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar,CL-noire, FL-noire		62	0,06	54,94	0	0,332	0	0	0	0	55,329
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar, CL-noire, FL-verte		63	0,018	54,99	0,023	0,252	0,019	0,012	0	0	55,31
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar,CL-noire, FL-noire		64	0	54,69	0,024	0,225	0	0	0,061	0	55
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar,CL-noire, FL-noire		65	0,026	55,03	0,068	0,333	0	0	0,025	0	55,483
Crétacé	VMO2-46	0	Cal spar, CL-noire, FL-verte		66	0,061	54,91	0,04	0,363	0,032	0,011	0	0	55,419
Crétacé	VMO2-46	1	Matrice carbonatée, cal spar		67	0	55,2	0	0,269	0	0	0,043	0	55,511
Crétacé	VMO2-46	1	Matrice carbonatée, cal spar		68	0	55,21	0	0,194	0,071	0	0,013	0	55,49

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Crétacé	VMO2-46	1	Matrice carbonatée, micrite		69	0	55,01	0	0,534	0,026	0,041	0,019	0	55,633
Crétacé	VMO2-46	1	Matrice carbonatée, micrite		70	0	55,03	0,031	0,182	0,04	0	0,053	0	55,34
Crétacé	VMO2-46	2	Cal spar, CL-noire		71	0,009	55,12	0,044	0,361	0	0	0	0	55,535
Crétacé	VMO2-46	2	Cal spar, CL-noire		72	0,041	55,21	0	0,293	0	0	0,018	0	55,565
Crétacé	VMO2-46	2	Cal spar, CL-noire		73	0	55,08	0	0,181	0	0,094	0,028	0	55,38
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orange		74	0,068	55,17	0	0,06	0	0	0	0	55,3
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orange vif		75	0,004	54,06	0,073	0,463	0,123	0	0,025	0	54,743
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orang foncé		76	0	54,19	0,27	0,743	0,035	0,012	0	0	55,245
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orang foncé+		77	0	54,52	0,237	0,36	0,022	0,059	0,037	0,03	55,256
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orang foncé		78	0,069	54	0,197	0,739	0,115	0,017	0	0,03	55,164
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orange vif		79	0	55,27	0	0,484	0,057	0	0,027	0	55,834
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orang foncé+		80	0	54,64	0,278	0,373	0,09	0	0,022	0	55,4
Crétacé	VMO2-46	3	Cal spar DtC, CL-orange		81	0,033	54,72	0	0,053	0	0,001	0,002	0	54,805
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange foncé		82	0	54,26	0,349	0,511	0,137	0	0,031	0	55,288
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange		83	0	53,9	0,129	0,753	0,063	0,013	0,017	0	54,877
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange vif		84	0,049	54,92	0,03	0,441	0,111	0	0,026	0,04	55,617
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange vif		85	0,035	54,16	0	0,516	0,136	0,024	0	0	54,87
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange		86	0	55,13	0,135	0,04	0,063	0	0	0	55,366
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange clair		87	0	52,56	0,234	0,038	0,015	0	0,041	0	52,887
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange clair		88	0	54,81	0,107	0,388	0,105	0	0,033	0	55,439
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange foncé		89	0	54,89	0,271	0,356	0,04	0	0,037	0	55,592
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange clair		90	0	54,35	0,135	0,375	0,09	0	0,009	0	54,962
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange		91	0	55,24	0,033	0,036	0,045	0	0	0	55,349
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange clair		92	0	55,65	0	0,022	0	0,083	0	0	55,752
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange vif		93	0	55,03	0,048	0,297	0	0,083	0	0	55,459
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange		94	0	54,44	0,134	0,686	0,034	0,009	0	0,04	55,348
Crétacé	VMO2-46	5bis	Cal spar DtC, CL-orange vif		95	0,007	54,29	0,133	0,41	0	0	0,041	0	54,879
Crétacé	VMO2-46	6	Cal spar, CL-noire		96	0	55,27	0,108	0,201	0	0,018	0	0	55,599
Crétacé	VMO2-46	6	Cal spar, CL-noire		97	0	55,55	0,058	0,119	0	0,028	0,026	0	55,78
Crétacé	VMO2-46	6	Cal spar, CL-noire		98	0	55,09	0,023	0,151	0	0,066	0,013	0	55,343
Crétacé	VMO2-46	6	Cal spar, CL-noire		99	0,007	54,88	0,039	0,023	0,048	0	0	0	54,996
Crétacé	VMO2-46	7	Cal spar, CL-noire		100	0	55,03	0	0,184	0	0	0,024	0	55,239
Crétacé	VMO2-46	7	Cal spar, CL-noire		101	0,033	53,68	0	0,464	0	0	0	0	54,175
Crétacé	VMO2-46	7	Cal spar, CL-noire		102	0	54,16	0,073	0,252	0,075	0	0,026	0,03	54,613
Crétacé	VMO2-46	7	Cal spar, CL-noire		103	0,064	53,97	0	0,172	0	0	0,031	0	54,239
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		1	0	56,28	0,021	0,345	0	0	0,013	0	56,66
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		2	0	56,73	0,135	0,159	0	0	0,006	0	57,028
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		3	0	58,65	0	0,259	0,021	0	0,099	0	59,027
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		4	0,134	56,18	0,004	0,242	0,039	0	0,06	0	56,663
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		5	0	56	0,048	0,33	0,134	0,059	0,006	0	56,576
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		6	0	56,43	0,057	0,257	0,05	0	0	0	56,796

Age	Lame	Cercle	Mineral	Stade	Pt	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	PbO	SrO	ZnO	Total
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		7	0	56,48	0	0,29	0,004	0	0,011	0	56,78
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		8	0	58,57	0	0,284	0	0,008	0,002	0	58,859
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		9	0	56,95	0	0,096	0	0	0,038	0	57,087
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang vif		10	0,023	56,3	0,021	0,245	0,022	0,062	0,017	0	56,686
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		11	0,012	56,39	0,122	0,224	0,003	0	0,026	0,06	56,837
Oligoc.	VMO2-42	1	Fract-cal CL zonée orang		12	0	56,44	0,009	0,365	0,015	0	0,053	0	56,89
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang		13	0	56,01	0,09	0,28	0,014	0,014	0,044	0	56,456
Oligoc.	VMO2-42	4	Matrice		14	0	56,29	0,012	0,277	0	0	0,07	0	56,652
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang vif		15	0	56,14	0,078	0,623	0	0,017	0,044	0,02	56,925
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang		16	0	56,09	0,044	0,31	0	0,001	0,014	0	56,456
Oligoc.	VMO2-42	4	Matrice		17	0	55,8	0,018	1,099	0,036	0	0,005	0	56,953
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang vif		18	0	55,79	0,081	0,356	0,004	0	0,073	0	56,303
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang		19	0,01	56,28	0,003	0,239	0,001	0	0,031	0	56,563
Oligoc.	VMO2-42	4	Fract-cal CL zonée orang vif		20	0	56,07	0,09	0,544	0,021	0,032	0,04	0	56,797
Oligoc.	VMO2-42	7	Vaccuole-cal		21	0	56,19	0,093	0,252	0,026	0	0,037	0	56,595
Oligoc.	VMO2-42	7	Matrice		22	0	55,54	0,012	0,937	0,027	0	0	0	56,518
Oligoc.	VMO2-42	7	Vaccuole-cal		25	0	55,72	0	0,356	0	0	0,066	0	56,139
Oligoc.	VMO2-42	7	Matrice		27	0	56,3	0	0,421	0,01	0	0,007	0	56,738
Oligoc.	VMO2-42	7	Matrice		29	0	55,6	0,01	0,254	0,035	0	0	0	55,903

Etage	LM	Pt	Cerc.	Phase	Al_2O_3	BaO	CaO	Cr_2O_3	Cs_2O	FeO	K_2O	MgO	MnO	Na2O	NiO	Rb2O	SiO2	SrO	TiO2	Total
Socle	SL1	8	2	Ank	0,013	0,000	29,416	0,000	0,003	13,378	0,005	13,066	0,460	0,027	0,004	0,000	0,009	0,000	0,002	56,383
Socle	SL1	9	2	Ank	0,009	0,046	30,131	0,000	0,000	12,543	0,006	12,921	0,609	0,003	0,000	0,000	0,000	0,013	0,022	56,303
Socle	SL1	10	2	Ank	0,011	0,055	28,707	0,000	0,000	14,338	0,001	12,416	0,687	0,007	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	56,239
Socle	SL1	11	2	Sid	0,814	0,007	2,577	0,001	0,004	51,544	0,183	3,867	1,778	0,204	0,000	0,000	1,326	0,000	0,035	62,340

Annexe 7

Analyses à la microsonde électronique (sulfures)

Etage	Lame	Cercle	Nature	Phase	Point	Cu	S	Fe	Pb	As	Co	Ni	Zn	TOTAL
Rhétien	VMO2-87	8	Pyrite	Pyr I	16	0,000	54,055	45,870	0,000	0,017	0,028	0,000	0,000	99,970
Rhétien	VMO2-87	8	Pyrite	Pyr I	17	0,008	53,588	45,459	0,023	0,027	0,012	0,003	0,000	99,120
Rhétien	VMO2-87	7	Pyrite	Rempliss	19	0,000	53,670	46,144	0,023	0,024	0,001	0,000	0,000	99,862
Rhétien	VMO2-87	7	Pyrite	Rempliss	20	0,000	53,804	45,731	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	99,535
Rhétien	VMO2-87	7	Pyrite	Rempliss	21	0,026	53,598	45,466	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	99,102
Rhétien	VMO2-87	4b	Pyrite	Rempliss	23	0,000	53,783	45,792	0,000	0,018	0,032	0,000	0,000	99,625
Rhétien	VMO2-87	4b	Pyrite	Rempliss	24	0,027	53,834	45,520	0,000	0,001	0,020	0,000	0,000	99,402
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr I	25	0,004	53,640	45,776	0,000	0,017	0,008	0,000	0,000	99,445
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr I	26	0,000	53,914	45,311	0,000	0,023	0,010	0,000	0,000	99,258
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr I	27	0,036	53,709	45,860	0,000	0,025	0,012	0,000	0,000	99,642
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr I	28	0,000	53,607	46,122	0,000	0,016	0,039	0,006	0,000	99,790
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr I	29	0,000	53,712	46,027	0,000	0,009	0,010	0,000	0,000	99,758
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	34	0,000	53,717	44,442	0,024	0,000	0,044	1,067	0,000	99,294
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	38	0,000	53,539	45,723	0,000	0,039	0,000	0,041	0,000	99,342
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	39	0,000	53,161	45,621	0,000	0,007	0,048	1,038	0,000	99,875
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	40	0,000	53,636	45,788	0,000	0,040	0,019	0,005	0,000	99,488
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	42	0,023	53,241	45,505	0,000	0,016	0,021	0,342	0,000	99,148
Rhétien	VMO2-87	3	Pyrite	Pyr II	43	0,001	52,622	46,497	0,000	0,027	0,007	0,000	0,000	99,154
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	2	0,000	53,862	46,000	0,000	0,029	0,027	0,000	0,000	99,918
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	3	0,000	53,576	46,144	0,000	0,007	0,036	0,003	0,000	99,766
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	4	0,000	53,280	46,595	0,055	0,013	0,016	0,000	0,000	99,959
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	5	0,000	54,019	45,504	0,000	0,035	0,041	0,027	0,000	99,626
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	6	0,000	53,506	46,249	0,000	0,000	0,037	0,000	0,000	99,792
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	7	0,000	53,452	45,712	0,000	0,014	0,010	0,000	0,000	99,188
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	8	0,000	53,653	45,540	0,000	0,039	0,028	0,000	0,000	99,260
Rhétien	VMO2-84	3	Pyrite	Pyr I	9	0,000	53,900	45,893	0,000	0,053	0,018	0,000	0,000	99,864
Rhétien	VMO2-84	3b	Pyrite	Matrice	12	0,000	53,792	46,050	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	99,845
Rhétien	VMO2-84	3b	Pyrite	Matrice	13	0,000	53,469	46,178	0,000	0,051	0,024	0,000	0,000	99,722
Rhétien	VMO2-84	5	Pyrite	Pyr I	14	0,000	53,637	45,986	0,030	0,000	0,018	0,016	0,000	99,687
Rhétien	VMO2-84	5	Pyrite	Pyr I	15	0,000	53,359	46,270	0,000	0,021	0,012	0,000	0,000	99,662
Rhétien	VMO2-83	1	Pyrite	Pyr I	44	0,010	52,994	46,841	0,000	0,015	0,008	0,000	0,000	99,868
Rhétien	VMO2-83	1	Pyrite	Pyr I	45	0,000	53,346	45,639	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000	99,018
Rhétien	VMO2-83	1	Pyrite	Pyr I	46	0,000	52,786	47,186	0,000	0,018	0,015	0,000	0,000	100,005
Rhétien	VMO2-83	2	Pyrite	Matrice	47	0,000	53,226	46,456	0,000	0,032	0,028	0,041	0,000	99,783
Rhétien	VMO2-83	2	Pyrite	Matrice	48	0,011	53,257	45,452	0,000	0,023	0,029	0,117	0,000	98,889
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	49	0,000	53,056	45,959	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	99,044
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	50	0,000	52,904	45,991	0,000	0,041	0,013	0,000	0,000	98,949
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	51	0,000	53,100	46,217	0,000	0,022	0,007	0,000	0,000	99,346
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	52	0,009	53,036	46,802	0,000	0,000	0,011	0,013	0,000	99,871
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	53	0,000	53,249	45,965	0,000	0,024	0,020	0,000	0,000	99,258
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	54	0,000	53,271	45,815	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	99,110
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	55	0,017	53,039	46,831	0,042	0,016	0,000	0,000	0,000	99,945

Etage	Lame	Cercle	Nature	Phase	Point	Cu	S	Fe	Pb	As	Co	Ni	Zn	TOTAL
Rhétien	VMO2-83	3	Pyrite	Pyr I	56	0,013	52,827	46,752	0,000	0,022	0,007	0,000	0,000	99,621
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	57	0,000	53,524	45,948	0,000	0,023	0,014	0,000	0,000	99,509
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	58	0,000	53,127	46,020	0,000	0,024	0,008	0,000	0,000	99,179
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	59	0,000	53,150	45,989	0,258	0,023	0,008	0,000	0,000	99,170
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	60	0,000	53,265	45,657	0,145	0,034	0,039	0,000	0,000	98,995
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	61	0,000	52,365	46,923	0,000	0,016	0,001	0,000	0,000	99,305
Rhétien	VMO2-83	4	Pyrite	Pyr ciment	62	0,000	52,942	47,050	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	100,004
Rhétien	VMO2-80	Marc	Pyrite	Marc	76	0,000	53,011	46,828	0,000	0,020	0,020	0,000	0,000	99,879
Rhétien	VMO2-80	Marc	Pyrite	Marc	77	0,000	50,446	44,604	0,000	0,000	0,030	0,017	0,000	95,097
Rhétien	VMO2-80	Marc	Pyrite	Marc	78	0,000	51,024	45,030	0,203	0,000	0,021	0,037	0,000	96,315
Rhétien	VMO2-80	Marc	Pyrite	Marc	80	0,000	52,368	46,748	0,000	0,017	0,045	0,082	0,000	99,260
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	63	0,000	52,784	46,906	0,099	0,015	0,010	0,005	0,000	99,720
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	64	0,000	52,157	45,680	0,000	0,019	0,007	0,000	0,000	97,863
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	65	0,000	52,449	46,860	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	99,313
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	67	0,008	52,692	47,104	0,000	0,015	0,021	0,005	0,000	99,845
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	68	0,000	53,148	45,930	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	99,096
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr II?	69	0,000	52,566	47,098	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	99,664
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	70	0,000	52,732	46,778	0,478	0,014	0,000	0,000	0,000	99,524
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	71	0,000	51,924	47,307	0,568	0,056	0,042	0,000	0,000	99,329
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	72	0,000	52,014	47,280	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	99,313
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	73	0,000	52,352	47,237	0,000	0,016	0,012	0,002	0,000	99,619
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	74	0,000	52,543	47,399	0,000	0,003	0,009	0,000	0,000	99,954
Sinémurien	VMO2-66	1	Pyrite	Pyr I	75	0,000	52,519	47,073	0,000	0,010	0,010	0,000	0,000	99,612
Sinémurien	VMO2-63	2	ZnS		87	0,000	33,852	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000	66,101	100,027
Sinémurien	VMO2-63	2	ZnS		88	0,000	34,058	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000	65,871	99,968
Sinémurien	VMO2-63	2	ZnS		89	0,000	33,524	1,337	0,000	0,000	0,000	0,000	65,067	99,928
Sinémurien	VMO2-63	2	ZnS		90	0,000	33,641	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	65,878	99,540
Sinémurien	VMO2-61	Gd	Pyrite	Pyr Vac	82	0,000	52,426	45,289	0,000	0,008	0,006	0,000	0,000	97,729
Sinémurien	VMO2-61	Gd	Pyrite	Pyr Vac	84	0,000	52,302	46,904	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	99,230
Sinémurien	VMO2-61	Gd	Pyrite	Pyr Vac	85	0,000	52,581	46,797	0,000	0,014	0,000	0,000	0,017	99,409
Berriasien	VMO2-46	0	Pyrite	Matrice amas	91	0,000	53,123	45,986	0,000	0,014	0,014	0,007	0,000	99,144
Berriasien	VMO2-46	0	Pyrite	Matrice amas	92	0,000	51,394	44,932	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	96,335
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	93	0,000	51,350	44,603	0,000	0,137	0,000	0,000	0,000	96,090
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	94	0,000	50,934	44,640	0,000	0,252	0,021	0,000	0,000	95,847
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	96	0,000	50,849	45,064	0,425	0,097	0,016	0,038	0,006	96,070
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	98	0,000	50,794	44,334	0,000	0,029	0,014	0,000	0,000	95,171
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	99	0,005	51,104	44,392	0,000	0,052	0,009	0,000	0,000	95,562
Berriasien	VMO2-46	A	Pyrite	Matrice amas	100	0,000	52,403	45,172	0,000	0,090	0,029	0,000	0,000	97,694
Oligocène	VMO2-42	2	Pyrite	Matrice	102	1,787	51,663	45,783	0,000	0,296	0,036	0,022	0,000	99,587
Oligocène	VMO2-42	2	Pyrite	Matrice	103	0,000	50,309	44,651	0,000	0,255	0,014	0,000	0,000	95,229
Oligocène	VMO2-42	2	Pyrite	Matrice	104	0,000	50,830	44,688	0,231	0,099	0,033	0,000	0,000	95,650
Oligocène	VMO2-42	2	Pyrite	Matrice	105	0,000	50,731	44,733	0,000	0,253	0,010	0,012	0,000	95,739
Oligocène	VMO2-42	2	Pyrite	Matrice	106	0,000	50,403	44,518	0,369	0,530	0,011	0,042	0,000	95,504

Annexe 8

Analyses à la microsonde électronique (sulfates)

Etage	Lame	Cercle	Phase		(% poids oxyde)		Total	Formule structurale			Somme	Ba/Sr
				Point	BaO	SrO	%	Ba	Sr	Ca	(atom)	
Socle	VMO2-97	5	Célestine	42	61,320	4,417		0,90	0,10	0,001	1,000	9,38
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	18	58,056	4,833	98,092	0,873	0,108	0,000	0,980	8,12
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	19	59,265	5,012	99,379	0,888	0,111	0,001	1,000	7,99
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	20	58,643	4,760	99,333	0,866	0,104	0,001	0,971	8,33
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	21	58,680	4,824	98,202	0,895	0,109	0,002	1,006	8,22
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	22	58,673	5,743	99,652	0,876	0,127	0,001	1,003	6,90
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	23	58,680	5,446	99,326	0,878	0,121	0,004	1,003	7,28
Socle	VMO2-96	2	Fract-bar	24	59,772	4,897	99,713	0,897	0,109	0,003	1,009	8,25
Sinémurien	VMO2-66	2	Fract-bar	115	8,581	49,443	100,098	0,107	0,911	0,014	1,032	0,12
Sinémurien	VMO2-66	2	Fract-bar	116	9,251	50,336	102,545	0,113	0,910	0,019	1,043	0,12
Sinémurien	VMO2-66	2	Fract-bar	117	8,855	49,439	100,623	0,110	0,909	0,023	1,042	0,12
Sinémurien	VMO2-66	3	Fract-bar	128	8,150	50,168	100,316	0,101	0,922	0,012	1,035	0,11
Sinémurien	VMO2-66	3	Fract-bar	130	8,520	50,264	101,142	0,106	0,921	0,015	1,042	0,11
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	131	10,801	47,701	99,823	0,136	0,888	0,003	1,026	0,15
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	132	36,404	25,089	99,464	0,502	0,512	0,004	1,017	0,98
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	138	12,632	46,728	102,367	0,155	0,846	0,010	1,011	0,18
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	139	15,068	43,689	100,161	0,190	0,817	0,003	1,011	0,23
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	140	11,359	47,637	101,090	0,141	0,873	0,002	1,016	0,16
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	141	9,779	47,926	100,842	0,120	0,868	0,003	0,990	0,14
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	142	16,876	41,751	99,468	0,217	0,793	0,002	1,012	0,27
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	143	15,296	43,808	100,603	0,193	0,817	0,003	1,013	0,24
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	144	18,194	40,955	100,638	0,230	0,768	0,003	1,001	0,30
Sinémurien	VMO2-66	4	Fract-bar	145	17,523	42,199	101,438	0,220	0,784	0,005	1,009	0,28
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	1	52,635	10,330	99,852	0,755	0,219	0,013	0,987	3,44
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	2	52,626	10,830	99,777	0,761	0,232	0,010	1,003	3,28
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	3	51,562	11,012	99,680	0,737	0,233	0,015	0,985	3,16
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	4	52,030	10,930	99,960	0,744	0,231	0,013	0,988	3,22
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	5	53,769	10,603	99,775	0,791	0,231	0,012	1,034	3,43
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	6	51,968	10,764	99,218	0,753	0,231	0,017	1,001	3,26
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	7	55,269	8,691	99,673	0,814	0,189	0,021	1,025	4,30
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	8	54,521	8,505	99,340	0,796	0,184	0,022	1,002	4,33
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	9	60,971	3,937	99,646	0,918	0,088	0,008	1,014	10,46
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	11	59,303	5,105	99,917	0,878	0,112	0,009	0,999	7,85
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	12	59,532	4,112	99,640	0,878	0,090	0,016	0,984	9,78
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	13	60,699	4,370	99,920	0,910	0,097	0,006	1,013	9,39
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	14	60,242	4,357	99,593	0,903	0,097	0,010	1,009	9,34
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	15	59,145	4,816	99,991	0,869	0,105	0,015	0,989	8,30
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	16	61,081	4,403	99,880	0,926	0,099	0,015	1,040	9,37
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	17	59,028	5,293	99,000	0,889	0,118	0,008	1,015	7,54
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	18	59,311	4,508	99,747	0,876	0,099	0,010	0,984	8,89
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	19	59,533	4,296	99,367	0,882	0,094	0,001	0,977	9,36

Etage	Lame	Cercle	Phase		(% poids oxyde)		Total	Formule structurale			Somme	Ba/Sr
				Point	BaO	SrO	%	Ba	Sr	Ca	(atom)	
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	20	60,157	3,465	99,317	0,891	0,076	0,003	0,969	11,73
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	21	59,403	3,739	99,001	0,878	0,082	0,003	0,962	10,74
Rhétien	VMO2-87	7	Fract-bar	22	58,814	5,155	99,464	0,870	0,113	0,002	0,985	7,71
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	23	62,197	2,144	99,392	0,933	0,048	0,003	0,984	19,60
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	25	60,019	5,124	99,774	0,904	0,114	0,015	1,034	7,92
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	26	59,052	4,768	99,160	0,882	0,105	0,019	1,007	8,37
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	27	60,221	3,731	99,981	0,887	0,081	0,015	0,983	10,91
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	28	61,097	4,033	99,281	0,928	0,091	0,000	1,019	10,24
Sinémurien	VMO2-63	4	Fract-bar	29	60,568	4,332	99,673	0,910	0,096	0,006	1,012	9,45
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	30	57,519	5,419	98,459	0,855	0,119	0,008	0,982	7,17
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	31	60,031	4,451	99,446	0,900	0,099	0,009	1,008	9,11
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	33	61,107	2,965	99,856	0,905	0,065	0,014	0,985	13,93
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	34	58,296	4,843	98,914	0,866	0,106	0,022	0,995	8,13
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	35	60,069	4,558	99,270	0,906	0,102	0,010	1,018	8,91
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	36	51,360	11,409	99,070	0,746	0,245	0,018	1,008	3,04
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	37	58,424	5,287	99,192	0,867	0,116	0,009	0,992	7,47
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	38	59,139	5,451	99,892	0,879	0,120	0,012	1,010	7,33
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	39	61,696	3,757	99,435	0,946	0,085	0,024	1,056	11,10
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	40	59,786	4,611	99,980	0,883	0,101	0,005	0,989	8,76
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	41	58,553	5,201	99,025	0,875	0,115	0,018	1,008	7,61
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	42	61,384	3,582	99,473	0,928	0,080	0,005	1,013	11,58
Sinémurien	VMO2-63	4b	Fract-bar	43	60,660	3,737	99,220	0,914	0,083	0,009	1,006	10,97
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	44	59,631	4,700	99,457	0,890	0,104	0,007	1,001	8,57
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	46	59,293	4,436	99,210	0,879	0,097	0,000	0,977	9,03
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	47	60,266	4,872	100,249	0,897	0,107	0,008	1,012	8,36
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	48	59,651	5,413	99,793	0,894	0,120	0,002	1,015	7,45
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	49	58,962	4,639	99,138	0,873	0,102	0,000	0,976	8,59
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	50	61,180	3,735	99,919	0,914	0,083	0,001	0,997	11,07
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	51	62,908	2,673	99,785	0,956	0,060	0,001	1,017	15,90
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	52	61,808	3,732	99,357	0,945	0,084	0,000	1,029	11,19
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	53	62,689	2,560	99,160	0,960	0,058	0,000	1,017	16,55
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	54	61,836	4,418	100,461	0,934	0,099	0,001	1,034	9,46
Rhétien	VMO2-83LE	1	Fract-bar	55	59,230	4,616	99,166	0,881	0,102	0,000	0,982	8,67
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	56	62,408	2,042	99,642	0,933	0,045	0,003	0,981	20,65
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	57	62,917	1,763	99,132	0,955	0,040	0,000	0,995	24,12
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	58	60,988	3,289	99,072	0,918	0,073	0,000	0,992	12,53
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	59	60,941	3,220	99,262	0,913	0,071	0,004	0,988	12,79
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	60	63,087	2,344	99,327	0,966	0,053	0,002	1,022	18,19
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	61	63,720	1,938	99,649	0,973	0,044	0,000	1,018	22,22
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	62	62,696	1,730	99,807	0,934	0,038	0,001	0,973	24,49
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	63	62,190	2,977	99,870	0,937	0,066	0,006	1,009	14,12
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	64	61,718	2,822	99,327	0,930	0,063	0,002	0,996	14,78
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	65	61,192	2,720	99,537	0,907	0,060	0,001	0,968	15,20
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	66	62,740	2,960	99,283	0,966	0,067	0,003	1,036	14,32
Héttangien	VMO2-76	1	Fract-bar	67	61,171	3,052	99,943	0,904	0,067	0,004	0,974	13,54
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	68	1,016	56,723	100,167	0,012	1,023	0,005	1,041	0,01
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	69	1,553	56,260	100,320	0,019	1,014	0,005	1,038	0,02
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	70	0,164	57,529	100,761	0,002	1,025	0,007	1,034	0,00

Etage	Lame	Cercle	Phase		(% poids oxyde)		Total	Formule structurale			Somme	Ba/Sr
				Point	BaO	SrO	%	Ba	Sr	Ca	(atom)	
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	71	0,300	57,690	101,511	0,004	1,019	0,007	1,030	0,00
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	72	1,853	55,883	99,745	0,023	1,016	0,005	1,044	0,02
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	73	3,215	54,939	101,509	0,039	0,975	0,003	1,017	0,04
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	74	0,371	56,987	99,861	0,005	1,027	0,006	1,038	0,00
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	75	0,092	57,096	100,318	0,001	1,019	0,008	1,028	0,00
Oligocène	VMO2-42	0	Vac-Celest	76	0,389	57,678	100,336	0,005	1,042	0,009	1,055	0,00
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	2	63,063	2,560	100,515	0,948	0,057	0,018	1,023	16,65
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	3	63,614	2,906	101,307	0,954	0,065	0,016	1,035	14,79
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	5	62,916	3,547	101,448	0,939	0,078	0,013	1,030	11,99
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	7	61,236	2,771	98,550	0,930	0,062	0,008	1,000	14,93
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	8	63,651	2,228	100,636	0,955	0,049	0,002	1,007	19,30
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	9	61,950	2,751	98,679	0,949	0,062	0,001	1,012	15,22
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	10	63,144	3,201	101,356	0,940	0,071	0,004	1,014	13,33
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	11	62,331	2,275	99,319	0,942	0,051	0,008	1,001	18,51
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	12	61,908	2,615	98,457	0,951	0,059	0,004	1,014	16,00
Rhétien	VMO2-84	7	Fract-Ba II	13	63,777	3,560	101,406	0,965	0,080	0,006	1,050	12,11
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	14	61,404	3,096	100,164	0,907	0,068	0,000	0,975	13,40
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	15	62,709	3,108	100,705	0,937	0,069	0,001	1,007	13,63
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	16	60,744	4,231	99,513	0,916	0,094	0,002	1,012	9,70
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	17	61,220	2,601	98,581	0,925	0,058	0,002	0,985	15,90
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	18	59,609	4,803	99,548	0,888	0,106	0,001	0,994	8,39
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	19	59,350	5,339	100,214	0,875	0,117	0,002	0,994	7,51
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	20	64,207	2,781	101,877	0,956	0,061	0,001	1,018	15,60
Rhétien	VMO2-84	C	Fract-Ba I	21	61,827	2,324	99,470	0,923	0,051	0,003	0,977	17,98

Annexe 9

Mesures microthermométriques (socle)

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	1	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-43,3		-5,3	-4,4	7,0	101,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	2	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-45,6		0,0	0,0	0,0	94,1	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	3	S	LWa	L+V	<5%	H2O						94,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	4	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-43,2		-4,9	-4,4	7,0	91,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	5	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-41,3		-4,9	-4,5	7,2	92,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	6	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-40,9		-2,6			90,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	7	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-40,4		-3,5	-3,1	5,1	94,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	8	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,5		-3,8			91,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	9	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,1		-1,6			95,2	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	10	S	LWa	L+V	<5%	H2O						98,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	11	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-44,5		-4,1	-4,1	6,6	98,9	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	12	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-41,8		-4,0			97,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	13	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-43,8		-3,3			82,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	14	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-45,1		-4,2	-4,2	6,7	78,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	15	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,6		-5,2	-4,7	7,4	100,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	16	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,7		-3,8			95,1	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	2	17	S	LWa	L+V	<5%	H2O						96,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	1	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-34,5		-4,4			98,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	2	S	LWa	L+V	<5%	H2O			-4,0			93,8	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	3	S	LWa	L+V	<5%	H2O						93,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	4	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-47,0		-7,5	-5,8	8,9	91,1	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	5	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-48,3		-9,2	-7,8	11,5	93,9	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	6	S	LWa	L+V	<5%	H2O			3,7			92,8	L

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	7	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-54,4			-2,6	4,3		
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	8	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-44,9		-13,8	-7,6	11,2		
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	9	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-40,4		-4,2	-3,9	6,3	98,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	10	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-43,4		-3,5	-3,5	5,7	93,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	11	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-41,7		-1,8	-1,8	3,1	91,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	12	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-44,8					91,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	13	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,1		-3,8	-3,8	6,2	92,9	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	14	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-44,9		-4,2	-3,8	6,2	94,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	15	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-41,3		-0,1		0,0	93,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	16	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-48,6		-0,5	-0,5	0,9	91,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1Abis	17	S	LWa	L+V	<5%	H2O	-42,7		-2,2	-2,2	3,7	92,8	L
											T m ice CO2					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	1	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O	-95,6	-58,0					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	2	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2		-57,9				23,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	3	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-57,0					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	4	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-59,3					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	5	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O		-57,5					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	6	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-58,0					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	7	S	Lc(-w)	Lc(+Vc?)		CO2		-58,4					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	8	S	Lc(-w)	Lc(+Vc?)		CO2		-57,4					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	9	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-98,2	-57,4				23,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1a	11	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-95,3	-57,9				23,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	1	S	Lc(-w)	Lc(+Vc?)		CO2	-99,5	-58,2					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	2	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La	0,85	CO2-H2O	-95,0	-57,9				25,5	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	3	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2		-57,9				25,6	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	4	S	Lc(-w)	Lc(+Vc?)		CO2		-57,9					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	5	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2	-97,0	-58,0					

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T m ice CO2	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1b	6	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La	0,85	CO2-H2O	-94,4	-57,4				25,3	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	1	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-96,6	-57,5				24,7	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	2	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-97,2	-57,3				24,6	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	3	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-90,6	-57,2				23,5	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	4	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-97,9	-57,7				24,5	G
VMO2-96	Exsud Qtz	9	1c	5	S	Lc(-w)	Lc+Vc	1	CO2	-98,2	-57,9				24,8	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	1	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O	-97,7	-57,1					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	2	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2	-99,2	-57,3					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	3	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O	-95,0	-58,2					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	4	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O	-95,7	-57,8					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	5	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La	0,8	CO2-H2O	-98,0	-58,1				23,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	6	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La		CO2-H2O	-96,0	-57,7					
VMO2-96	Exsud Qtz	9	4	7	S	Lc(-w)	Lc+Vc+La	0,85	CO2-H2O	-95,6	-57,9				25,8	G
VMO2-96	Exsud Qtz	1	4bis	1	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-57,0					
VMO2-96	Exsud Qtz	1	4bis	2	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-56,7					
VMO2-96	Exsud Qtz	1	4bis	3	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-57,2					
VMO2-96	Exsud Qtz	1	4bis	4	S	Lc(-w)	Lc+Vc		CO2		-57,2					
Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T m ice CO2	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	1	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,0		-12,2		16,1	88,7	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	2	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-47,8		-15,0		18,6		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	3	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,5		-13,6		17,4	91,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	4	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,8		-14,0		17,8		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	5	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,3		-13,0		16,8	90,1	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	6	S	Lw1	L+V	<5%	H2O			-14,4		18,1	82,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	7	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,6		-15,8		19,3		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	8	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-50,1		-16,7		20,0		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	9	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,5		-14,2		18,0		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	11	S	Lw1	L+V	<5%	H2O			-15,5		19,0		

VMO2-96	Exsud Qtz	A	2	12	S	Lw1	L+V	<5%	H2O						91,7	L
Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	1	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,2		-13,1		17,0		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	2	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-47,3		-13,4		17,3	90,1	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	3	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,7		12,3		16,2		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	4	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,2		-12,6		16,5		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	5	S	Lw1	L+V	<5%	H2O			-13,4		17,3		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	6	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,0		-15,6		19,1	93,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	7	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,1		-12,8		16,7	109,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	8	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,3		-13,4		17,3	93,9	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	9	S	Lw1	L+V	<5%	H2O						86,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4	11	S	Lw1	L+V	<5%	H2O						88,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4bis	1	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,8		-15,5		19,0		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4bis	2	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,3		-17,0		20,2	100,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4bis	3	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,5		-17,1		20,3	100,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4bis	4	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-50,6		-10,8		14,8		
VMO2-96	Exsud Qtz	A	4bis	5	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-53,2		-18,8		21,5	87,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	1	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-52,7		-16,0	-16,0	19,4	88,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	2	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-55,0		-17,0	-17,0	20,2	68,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	3	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,9		-14,6	-14,6	18,3	88,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	4	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,7		-18,9	-18,9	21,6	96,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	5	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,1		-18,0	-18,0	21,0	84,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	6	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-53,3		-18,6	-18,6	21,4	77,8	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	7	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-53,6		-19,6	-19,6	22,1	89,8	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	8	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-51,7		-15,2	-15,2	18,8	78,2	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	9	S	Lw1	L+V	<5%	H2O			-16,3	-16,3	19,7	95,3	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	10	S	Lw1	L+V	<5%	H2O						85,4	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	11	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-53,1		-22,4	-22,4	23,9	96,5	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	1	13	S	Lw1	L+V	<5%	H2O			-14,1	-14,1	17,9	72,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	1	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,2		-11,5	-11,5	15,5	87,7	L

VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	2	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,35		-13,85	-13,85	17,7	87	L
Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Compos.	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. Phase
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	3	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,5		-11,3	-11,3	15,3	103,6	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	4	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-50,9	-40,8	-15,6	-15,6	19,1	94,65	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	5	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-54,7		-18,05	-18,05	21,0	83,55	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	6	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-49,1	-28,2	-12,4	-10,7	14,7	91,75	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	7	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	49,1		-14,7	-11,5	15,5	93	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	8	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,9		-11,9	-11,9	15,9	90,75	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	9	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-50,8		-13,5	-13,5	17,3	95,9	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	10	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-48,4	-26,3	-11,95	-11,95	15,9	94,15	L
VMO2-96	Exsud Qtz	IF01	3	11	S	Lw1	L+V	<5%	H2O	-45,2		-7,45	-5,35	8,3	128,5	L

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	taille	Phase	%V	Compos.	T° gel	T m ice CO2	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. phase
VMO2-96	F-Ap	1	1	1	P	Lwc	<10µ	Lc+Vc+La	0,55	CO2-H2O	-98,4	-57,1				22,2	L
VMO2-96	F-Ap	1	1	2	P	Lwc	<10µ	Lc+Vc+La	0,45	CO2-H2O	-98,5	-56,9				22,5	L
VMO2-96	F-Ap	1	1	3	P	Lwc	<10µ	Lc+Vc+La	0,8	CO2-H2O	-96,8	-57,7				23,5	V
VMO2-96	F-Ap	2	1	1	P	Lwc	<10µ	Lc+Vc+La	0,8	CO2-H2O	-98,7	-57,7				23,9	V
VMO2-96	F-Ap	2	2	1	P	Lwc	<10µ	Lc+Vc+La	0,85	CO2-H2O	-98,2	-56,9				23,1	L

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%Vap	Composition	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog phase
VMO2-96	Ank	12	1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O						95,2	L
VMO2-96	Ank	12	2	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O						76,2	L
VMO2-96	Ank	12	3	3	P	Lw2	L+V	10%	H2O						93,5	L
VMO2-96	Ank	8	1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O						80,4	L
VMO2-96	Ank	8	2	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-6,2	-5,6	8,7	105,8	L
VMO2-96	Ank	8	2	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O						79,7	L
VMO2-96	Ank	8	2	3	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-3,8	-3,8	6,2	76,6	L
VMO2-96	Ank	8	2	4	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-7,3	-7,3	10,9	87,4	L
VMO2-96	Ank	8	2	5	P	Lw2	L+V	10%	H2O						83,4	L
VMO2-96	Ank	B	1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-5,4	-5,4	8,4		
VMO2-96	Ank	B	2	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-5,9	-5,9	9,1		
VMO2-96	Ank	B	3	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O						75,6	L
VMO2-96	Ank	B	3	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O						81,8	L
VMO2-96	Ank	B	3	3	P	Lw2	L+V	10%	H2O						68,8	L
VMO2-96	Ank	B	1	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-5,5	-5,5	8,5	98,9	L
VMO2-96	Ank	B	4	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-10,5	-10,5	14,5	109,4	L
VMO2-96	Ank	B	4	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-7,4	-7,4	11,0	104,6	L
VMO2-96	Ank	Gret	B-1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-26,5	-26,5	26,5	152,4	L
VMO2-96	Ank	Gret	B-2	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-8,8	-8,8	12,6	103,2	L
VMO2-96	Ank	Gret	B	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O		-23,3	-7,4	-7,4	11,0		
VMO2-96	Ank	G	A-3	3	P	Lw2	L+V	10%	H2O						105,8	L
VMO2-96	Ank	G	A-3	4	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-6,3	-6,3	9,6	112,4	L
VMO2-96	Ank	G	B-1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O						132,8	L
VMO2-96	Ank	G	A-1	1	P	Lw2	L+V	10%	H2O						92,8	
VMO2-96	Ank	G	A-1	2	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-8,3	-8,3	12,0	101,7	
VMO2-96	Ank	G	A-1	3	P	Lw2	L+V	10%	H2O			-7,9	-7,9	11,6	145,3	

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Composition	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	T°h	Homog. phase
VMO2-98	Sr-Baryt	4	2-1	1	P	Lw3	L+V	15	H2O						145,3	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	2-1	3	P	Lw3	L+V	15	H2O						220,1	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	2-1	4	P	Lw3	L+V	15	H2O		-20,3		-7,2	10,7	217,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	2-2	1	P	Lw3	L+V	15	H2O						231,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	2-2	2	P	Lw3	L+V	15	H2O						235,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	1	P	Lw3	L+V		H2O						212,0	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	2	P	Lw3	L+V	15	H2O						258,0	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	3	P	Lw3	L+V	25	H2O	-52,5			-6,4	9,7	234,7	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	4	P	Lw3	L+V	15	H2O				-6,3	9,6	168,9	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	5	P	Lw3	L+V	10	H2O						120,6	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	6	P	Lw3	L+V	10	H2O	-53,4			-5,4	8,4		
VMO2-98	Sr-Baryt	4	3	7	P	Lw3	L+V	15	H2O				-6,6	10,0		
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-1	1	P	Lw3	L+V	10	H2O				-5,7	8,8	183,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-1	2	P	Lw3	L+V	10	H2O	-53,0					196,5	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-1	3	P	Lw3	L+V	15	H2O	-51,3						
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-1	4	P	Lw3	L+V	15	H2O						235,0	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-2	1	P	Lw3	L+V	40	H2O		-19,2		-6,0	9,2	267,0	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-4	1	P	Lw3	L+V	20	H2O	-52,9	-18,4				219,7	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-4	2	P	Lw3	L+V	25	H2O	-49,3	-19,8				234,3	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-4	3	P	Lw3	L+V	20	H2O						236,8	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-5	1	P	Lw3	L+V	15	H2O		-19,5		-6,8	10,2		
VMO2-98	Sr-Baryt	4	4-6	1	P	Lw3	L+V	20	H2O						253,8	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	1	1	P	Lw3	L+V	10	H2O	-50,5	-21,8		-6,5	9,8	238,1	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	2&3	1	P	Lw3	L+V	15	H2O	-52,4			-3,1	5,1	231,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	2&3	2	P	Lw3	L+V	20	H2O	-50,2			-7,0	10,4	245,2	L
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	2&3	3	P	Lw3	L+V	10	H2O	-53,4						
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	4	1	P	Lw3	L+V	20	H2O	-51,4			-6,2	9,5	271,7	L

Echantillon	Minéral	Disc	Zone	IF	Type	Nom	Phase	%V	Composition	T gel	T m ice CO2	T°appBull	T°ff	Salinity (%wt eq. NaCl)	Th CO2	Phase homog
VMO2-99	Sr-Baryt	2	1	2	P	Lw3	L+V	10	H2O	-50,7			-3,5	5,7	117,4	
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	4	2	P	Lw(-c)	Lc+Vc(+La?)		CO2-H2O	-97,8	-57,4					
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	4	3	P	Lw(-c)	Lc+Vc+La		CO2-H2O		-56,6					
VMO2-98	Sr-Baryt	4retourn	5	1	P	Lw(-c)	Lc+Vc(+La?)		CO2-H2O		-56,9				29,8	V
VMO2-98	Sr-Baryt	2	1	1	P	Lw(-c)	Lc+Vc+La	0,15	CO2-H2O		-56,8				29,9	V
VMO2-98	Sr-Baryt	2	2	1	P	Lw(-c)	Lc+Vc+La	0,6	CO2-H2O		-57,2				29,3	V
VMO2-98	Sr-Baryt	2	3	1	P	Lw(-c)	Lc+Vc+La	0,15	CO2-H2O		-57,1				28,0	L

Type : P correspond aux inclusions primaires, S correspond aux inclusions secondaires
Phase : L correspond à une phase liquide, V correspond à une phase vapeur, Lc correspond à la phase liquide carbonique, Vc la phase vapeur carbonique, La correspond à la phase liquide aqueuse
%V correspond au pourcentage volumique de la phase vapeur, estimé visuellement. Dans le cas d'inclusion carbonique ce %V correspond au pourcentage de la phase carbonique.
T gel correspond à la température de gel de l'inclusion, T fg correspond à la température de fusion de la glace (i.e. température eutectique), T m ice CO2 correspond à la température de fusion du solide carbonique, T app Bull correspond à la température d'apparition de la phase vapeur lors de la remontée en température après le gel des inclusions, T ff correspond à la température de fin de fusion de la glace, Th correspond à la température d'homogénéisation (L en phase liquide, et V en phase vapeur).
La salinité globale a été calculée à partir de l'équation de Bodnar (1993)

Annexe 10

Mesures microthermométriques (bassin)

Echantillon	Mineral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%Vapeur	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homogénéisation	Remarque	
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	1	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						101,6	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	2	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						97,5	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	3	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						99,5	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	4	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,5	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	5	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						99,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	6	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,0	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	7	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						115,3	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-a	8	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						102,2	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	1	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						88,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	2	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	3	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						96,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	4	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						99,9	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	5	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						85,5	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-70	Cal	2-3	1-b	6	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						106,6	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	1	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						103,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	2	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						107,0	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	3	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,6	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	4	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,2	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	5	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						92,5	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	6	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						88,3	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-c	7	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						114,7	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	1	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						100,9	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	2	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						89,0	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	3	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						103,3	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	4	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						105,6	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	5	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						100,6	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-d	6	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						106,8	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	1	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						104,5	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	2	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						98,9	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	3	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						103,3	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	4	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						103,1	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	5	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						104,2	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	6	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						100,7	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	7	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						99,4	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	8	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						87,0	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	9	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						101,4	L		
VMO2-70	Cal	2-3	1-f	10	70HcS	L+V	<20%	<20	HC						81,5	L		
VMO2-70	Cal	2-3	2	1	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,5		-9,5	-6,8	10,2	112,7	L	Th (+/-1°C)	// aux macles
VMO2-70	Cal	2-3	2	2	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,2		-11,0	-6,4	9,7	111,2	L	Th (+/-1°C)	// aux macles
VMO2-70	Cal	2-3	2	3	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,8		-11,3	-6,8	10,2	110,0	L	Th (+/-1°C)	// aux macles
VMO2-70	Cal	2-3	2	4	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-52,6		-10,5	-6,9	10,4	109,0	L	Th (+/-1°C)	// aux macles
VMO2-70	Cal	2-3	3	1	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-53,8		-13,5			109,8	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	3	2	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,6		-12,1	-6,9	10,4	112,3	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	3	3	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,9		-10,8	-6,9	10,4	112,0	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	3	4	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O				-6,9	10,4	110,2	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4	1	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-43,0		-13,1	-7,4	11,0	112,0	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4	2	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-45,4					111,0	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4	3	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-47,0		-9,8	-6,8	10,2	99,7	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-70	Cal	2-3	4	4	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,3		-9,6	-6,9	10,4	100,0	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4	5	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-52,0		-11,5	-7,1	10,6	106,0	L	Th (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4b	1	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-52,8	-41,2		-6,2	9,5		L		// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4b	2	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O				-5,5	8,5		L		// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4b	3	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-51,8		-11,6	-6,5	9,9		L		// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4b	4	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-52,6		-11,6	-6,9	10,4		L	T°ff (+/-1°C)	// au µcracks
VMO2-70	Cal	2-3	4b	5	70AqS	L+V	<10%	<15	H2O	-52,6			-7,7	11,3		L		// au µcracks
VMO2-68	Cal	2	1	1	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-43,5		-0,4	-0,4	0,7	96,6	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-68	Cal	2	1	2	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-43,5		-0,9	-0,9	1,6			Th (+/-1°C)	144,6
VMO2-68	Cal	2	1	3	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-41,9		-0,6	-0,6	1,1	92,3	L		
VMO2-68	Cal	2	1	4	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-45,4		-2,4	-2,4	4,0	99,4	L		
VMO2-68	Cal	2	1	5	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-42,5		-0,9	-0,9	1,6	96,3	L		
VMO2-68	Cal	3	1	1	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O			-2,9	-2,9	4,8	83,5	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-68	Cal	3	1	2	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O						89,5	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-68	Cal	3	1	3	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O			-1,4	-1,4	2,4	96,8	L		
VMO2-68	Cal	3	1	4	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O			-0,7	-0,7	1,2		L		
VMO2-68	Cal	3	2	1	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O						82,3	L		
VMO2-68	Cal	3	2	2	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O						98,2	L		
VMO2-68	Cal	3	2	3	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O						102,6	L		
VMO2-68	Cal	3	2	4	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-42,8		-1,3	-1,3	2,2	93,3	L		
VMO2-68	Cal	3	2	5	68AqP	L+V	<10%	<10	H2O	-43,5		-0,7	-0,7	1,2	87,1	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	1	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						74,0	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	2	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						92,0	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	3	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						64,1	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-66	Cal III	1	1a	4	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						75,6	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	5	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						75,9	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	6	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						71,5	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	7	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						66,8	L		
VMO2-66	Cal III	1	1a	8	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						61,5	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	1	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						74,8	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-66	Cal III	1	1b	2	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						82,6	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	3	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						**75,0**	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	4	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						90,3	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	5	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						129,1	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	6	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						67,4	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	7	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						63,6	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	8	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						99,9	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	9	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						93,1	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	10	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						82,2	L		
VMO2-66	Cal III	1	1b	11	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						75,3	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	1	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						96,5	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	2	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						72,8	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	3	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						**72,1**	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	4	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						76,6	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	5	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						80,7	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	6	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						76,3	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	7	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						**77,0**	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	8	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						77,6	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	9	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						96,0	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	10	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						124,7	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	11	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						80,4	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-66	Cal III	1	1c	12	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						134,7	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	13	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						75,1	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	14	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						75,3	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	15	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						80,4	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	16	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						68,1	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	17	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						**74,7**	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	18	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						81,1	L	Th (+/-2°C)	
VMO2-66	Cal III	1	1c	19	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						**80,6**	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	20	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						78,9	L		
VMO2-66	Cal III	1	1c	21	66HcS	L+V	<30%	<25	HC						96,5	L	Th (+/-2°C)	
VMO2-66	Cal III	5	2	1	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						59,5	L		
VMO2-66	Cal III	5	2	2	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						70,0	L		
VMO2-66	Cal III	5	3	1	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						163,5	L	Th (+/-2°C)	
VMO2-66	Cal III	5	3	2	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						77,7	L		
VMO2-66	Cal III	5	3	3	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						70,4	L		
VMO2-66	Cal III	5	3	4	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						62,6	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-66	Cal III	5	4	1	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						80,9	L		
VMO2-66	Cal III	5	4	2	66HcS	L+V	<30%	<10	HC						79,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	1	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						36,9	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	2	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						90,3	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	3	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						109,6	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	4	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						125,7	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	5	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						96,2	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	6	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						85,1	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	7	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						118,7	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	8	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						88,9	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	9	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						77,8	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-66	Cal I	9	1a	10	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						81,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	11	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						81,7	L		
VMO2-66	Cal I	9	1a	12	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						71,6	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	1	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						89,2	L	Th (+/-1°C)	
VMO2-66	Cal I	9	1b	2	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						76,3	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	3	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						61,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	4	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						64,9	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	5	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						80,4	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	6	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						87,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	7	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						84,5	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	8	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						66,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	9	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						95,1	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	10	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						71,2	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	11	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						56,5	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	12	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						55,8	L	Th (+/-2°C)	
VMO2-66	Cal I	9	1b	13	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						72,5	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	14	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						51,2	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	15	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						96,0	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	16	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						101,5	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	17	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						69,9	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	18	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						66,7	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	19	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						57,0	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	20	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						59,8	L		
VMO2-66	Cal I	9	1b	21	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						43,5	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	1	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						80,1	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	2	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						83,9	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	3	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						72,7	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%V	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBul}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homog°	Remarque	
VMO2-66	Cal I	9	2	4	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						84,3	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	5	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						72,6	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	6	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						58,2	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	7	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						120,0	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	8	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						74,1	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	9	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						81,0	L		
VMO2-66	Cal I	9	2	10	66HcP	L+V	<30%	<10	HC						114,8	L		
VMO2-66	Cal III	3	1	1	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O						46,8	L		
VMO2-66	Cal III	3	1	2	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O						42,8	L		
VMO2-66	Cal III	3	2	1	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O	-50,9					62,2	L		
VMO2-66	Cal III	3	2	2	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O						52,2	L		
VMO2-66	Cal III	3	2	3	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O				-6,3	9,6	50,8	L		
VMO2-66	Cal III	3	2	4	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O	-52,4		-11,2	-7,0	10,5		L		
VMO2-66	Cal III	3	2	5	66AqP	L+V	<30%	<10	H2O						56,6	L		

Echantillon	Minéral hôte	Pastille n°	Zone	IF n°	Type	Nbre phase	%Vapeur	taille (µm)	Composition globale	T° gel	T°fg	$T°_{appBull}$	T°ff	Salinité globale (%wt eq. NaCl)	T°h	Phase d'homogénéisation	Remarque
VMO2-55	Calcite	1		1			<10	<10		-36,7		-0,1		0,2			
VMO2-55	Calcite	1		2			<10	<10		-37,8		0,0		0,0			
VMO2-55	Calcite	1		4			<10	<10		-42,5		-1,4		2,4	153,1	L	
VMO2-55	Calcite	1		5			<10	<10							112,0	L	
VMO2-55	Calcite	1		6			<10	<10				-0,2		0,4	168,9	L	
VMO2-55	Calcite	1		14			<10	<10				-0,2		0,4			
VMO2-55	Calcite	1		16			<10	<10							139,2	L	
VMO2-55	Calcite	1		17			<10	<10				0,0		0,0			
VMO2-55	Calcite	2		1			<10	<10							109,8	L	
VMO2-55	Calcite	2		2			<10	<10		-36,5		-0,3		0,5			
VMO2-55	Calcite	4		1			<10	<10							165,7	L	Th +/-1°C

Minéral hôte : cal I et III se réfèrent aux générations de calcite déterminées dans la séquence diagénétique
Type : le numéro correspond au numéro de la lame épaisse, Aq signifie aqueuse, Hc signifie à hydrocarbure, P correspond aux inclusions primaires, S correspond aux inclusions secondaires
Nbre phase : L correspond à une phase liquide, V correspond à une phase vapeur
%V correspond au pourcentage volumique de la phase vapeur, estimé visuellement
T gel correspond à la température de gel de l'inclusion, T fg correspond à la température de fusion de la glace (i.e. température eutectique), T app Bull correspond à la température d'apparition de la phase vapeur lors de la remontée en température après le gel des inclusions, T ff correspond à la température de fin de fusion de la glace, Th correspond à la température d'homogénéisation (L en phase liquide, et V en phase vapeur).
La salinité globale a été calculée à partir de l'équation de Bodnar (1993)

Annexe 11

Mesures structurales et échantillonage lors de la mission de terrain

Affleur.	Age	Latitude	Longitude	Direction	Pendage	Pitch	Mouvement	Objet	Echantillons	Tectonique
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 032 E	60 N	05 N	ND	Faille et placage		
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 025 E	70 W	05 N	Sénestre	Faille	YLN07-03	Compression NW-SE ?
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 173 E	63 W		Normal (apparent)	Faille		
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 085 E	70 N	18 E	ND	Faille et placage	YLN07-04	
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 145 E	90		Normal	Bloc basculés		
YO-03	Trias	44° 43' 670"	04° 30' 122"	N 135 E	80 N		Normal	Bloc basculés		
YO-04	Paléoz	44° 44' 467"	04° 29' 073"	N 048 E	67 S	83 W	Normal			Extension NW-SE
YO-04	Paléoz	44° 44' 467"	04° 29' 073"	N 045 E	60 S			Même fracture		Extension NW-SE
YO-04	Paléoz	44° 44' 467"	04° 29' 073"	N 045 E	35 S	70 W	Normal			Extension NW-SE
YO-09	Trias	44° 44' 566"	04° 32' 117"	N 070 E	70 S	79 W	Normal?	Faille (1)		Extension NW-SE
YO-09	Trias	44° 44' 566"	04° 32' 117"	N 076 E	71 S	06 E	Décrochant	Faille (2?)	YLN07-05	
YO-09	Trias	44° 44' 566"	04° 32' 117"	N 070 E	75 S			Minéralisations dans la faille	YLN07-05b	
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 024 E	78 E	10 N	Sénestre?	Faille		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 168 E	73 W			Fente de tension	YLN07-07	Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 149 E	64 W	32 N	Dextre	Faille et cal syn-tecto	YLN07-08	Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 153 E	90			Fente de tension		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 110 E	80 N		Dextre	Faille		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 169 E	70 W			Fente de tension		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 114 E	77 N			Fente de tension		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"	N 110 E	86 N	42 E	Dextre	Faille		Compression NW-SE
YO-10	Kimm	44° 52' 567"	04° 50' 465"					Echantillon (cal + sédiment)	YLN07-09	Compression NW-SE
YO-11	Kimm	44° 52' 576"	04° 50' 506"	N 176 E	68 W			Fente de tension	YLN07-11	Compression NW-SE
YO-11	Kimm	44° 52' 576"	04° 50' 506"	N 178 E	73 W			Même fente de tension	YLN07-12	Compression NW-SE
YO-11	Kimm	44° 52' 576"	04° 50' 506"					Echantillon (pas en place)	YLN07-10	Compression NW-SE

Affleur.	Age	Latitude	Longitude	Direction	Pendage	Pitch	Mouvement	Objet	Echantillons	Tectonique
YO-12	Kimm	44° 52' 38"	04° 50' 30"	N 180 E	80 W	10 N	Sénestre			Compression NW-SE
YO-12	Kimm	44° 52' 38"	04° 50' 30"	N 151 E	87 W			Fente de tension		Compression NW-SE
YO-12	Kimm	44° 52' 38"	04° 50' 30"	N 158 E	83 W			Fente de tension		Compression NW-SE
YO-12	Kimm	44° 52' 38"	04° 50' 30"	N 012 E	85 W	17 S	Normal	Faille (strylolithe+cal syn-tecto)		Compression NW-SE
YO-13	Kimm	44° 52' 558"	04° 50' 519"					2 échantillons (cal DtC)	YLN07-13&14	
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 002 E	88 E	00	Sénestre	Plan de faille avec cal DtC dans les zones abritées (en trans-tension)	YLN07-15	Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 028 E	87 W	03 S	Sénestre			Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 011 E	85 E	04 N	Sénestre			Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 015 E	78 W			Fente de tension		Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 009 E	86 W	02 S		Faille (2)		Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"	N 003 E	83 E	89 N		Faille (1)		Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"					Echantillon (encaissant)	YLN07-16	Compression N-S
YO-15	Barr	44° 53' 086"	04° 50' 976"					Echantillon (encaissant)	YLN07-17	Compression N-S
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 055 E	80 W		Sénestre (faible)	faible		Compression NE-SW
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 060 E	90 N		Sénestre (faible)	faible		Compression NE-SW
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 045 E	80 W			Veine de calcite		
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 130 E				Petite veine plurimmtrique		
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 004 E	90 N			Veine de calcite cmtrique	YLN07-18	
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 170 E			Dextre (faible)	(1)		Compression NE-SW
YO-16	Trias	44° 55' 018"	04° 51' 146"	N 070 E				Veine de calcite (2)		
YO-17	Bath	44° 55' 057"	04° 51' 133"	N 121 E	81 N	28 E	Sénestre	Faille		
YO-18	Kimm	44° 59' 604"	04° 50' 291"	N 140 E	90 N	30 E	Sénestre	Faille		
YO-18	Kimm	44° 59' 604"	04° 50' 291"	N 125 E	80 N	34 E	Sénestre	Faille		
YO-18	Kimm	44° 59' 604"	04° 50' 291"	N 075 E	70 N	70 E	Inverse	Faille		
YO-18	Kimm	44° 59' 604"	04° 50' 291"	N 005 E	69 W	39 S	Sénestre	Faille et cal syn-tecto	YLN07-20	Alpine ?
YO-18	Kimm	44° 59' 604"	04° 50' 291"					Vacuoles (Cal DtC)	YLN07-19	
YO-22	Urgo	45° 57' 156"	05° 08' 627"	N 033 E	87 W	90	Inverse	Glissement bc/bc dans So		Compression WNW-ESE
YO-22	Urgo	45° 57' 156"	05° 08' 627"	N 030 E	90	90	Inverse	Glissement bc/bc dans So		Compression WNW-ESE
YO-22	Urgo	45° 57' 156"	05° 08' 627"	N 110 E	60 N			Fente de tension	YLN07-25	Compression WNW-ESE
YO-22	Urgo	45° 57' 156"	05° 08' 627"	N 060 E	40 N			Diaclase postérieure		Postérieur
YO-22	Urgo	45° 57' 156"	05° 08' 627"	N 120 E	50 N			Fente de tension		Compression WNW-ESE

Affleur.	Age	Latitude	Longitude	Direction	Pendage	Pitch	Mouvement	Objet	Echantillons	Tectonique
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 033 E	84 E	69 S	Inverse?	Faille		post-alpin?
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 178 E	65 W	55 N	ND	Faille (Strie 1)		Alpin
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 178 E	65 W	70 S	Inverse	Faille (Strie 2)		Compression E-W
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 036 E	82 W	30 S	Dextre	Faille		Compression E-W
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 130 E	63 S	07 W	Sénestre?	Faille		Compression E-W
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"	N 163 E	43 W	43 S	Sénestre	Faille		Compression E-W
YO-23	Urgo	45° 57' 091"	05° 08' 684"					Veine anté-N130E,63S,W07	YLN07-26	
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 175 E	82 E			Fente à calcite	YLN07-28	Compression N-S
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 160 E	90			Fente à calcite	YLN07-27	Compression N-S
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 010 E	85 E			Fente de tension		Compression N-S
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 007 E	80 E			Fente de tension		Compression N-S
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 153 E	87 E			Fente de tension 1-2 cm		Compression N-S
YO-24	Valang	44° 56' 235"	05° 09' 449"	N 144 E	82 E			Fente de tension 2-3 mm		Compression N-S
YO-25	Valang	44° 56' 050"	05° 10' 048"	N 011 E	84 E			Fente de tension	YLN07-29	Compression N-S
YO-25	Valang	44° 56' 050"	05° 10' 048"	N 172 E	89 W	34 N	Dextre	Faille		Compression N-S
YO-25	Valang	44° 56' 050"	05° 10' 048"	N 156 E	82 E		Normal (apparent)	Faille		
YO-27	Urgo	44° 55' 125"	05° 11' 071"	N 072 E	85 S	45 E	Dextre	Faille		Compression E-W
YO-27	Urgo	44° 55' 125"	05° 11' 071"	N 027 E	65 E	40 N	Dextre	Faille		Compression E-W
YO-27	Urgo	44° 55' 125"	05° 11' 071"	N 078 E	90	90	Inverse	Faille		
YO-27	Urgo	44° 55' 125"	05° 11' 071"	N 057 E	59 S	36 E	ND	Faille		
YO-28	Urgo	44° 54' 525"	05° 11' 357"	N 070 E	80 N	00	ND	Faille		Compression WNW-ESE
YO-28	Urgo	44° 54' 525"	05° 11' 357"	N 160 E	80 W	10 N	Sénestre	Faille		Compression WNW-ESE
YO-29	Burdig	44° 59' 547"	05° 16' 208"	N 118 E	65 N		Normal (apparent)	Faille		Extension NE-SW
YO-29	Burdig	44° 59' 547"	05° 16' 208"	N 106 E	70 N		Normal (apparent)	Faille		Extension NE-SW
YO-29	Burdig	44° 59' 547"	05° 16' 208"	N 119 E	68 N		Normal (apparent)	Faille		Extension NE-SW
YO-29	Burdig	44° 59' 547"	05° 16' 208"					Echantillon (encaissant)	YLN07-30	
YO-35	Helv Sup.	45° 01' 632"	05° 16' 751"	N 164 E	16 W		Inverse (apparent)	Faille		
YO-35	Helv Sup.	45° 01' 632"	05° 16' 751"	N 054 E	27 N		Inverse (apparent)	Faille		
YO-35	Helv Sup.	45° 01' 632"	05° 16' 751"	N 037 E	27 W		Inverse (apparent)	Faille		

Affleur.	Age	Latitude	Longitude	Direction	Pendage	Pitch	Mouvement	Objet	Echantillons	Tectonique
YO-37	Valang	45° 17' 439"	05° 36' 804"	N 030 E	50 W	85 N	Normal?	Faille		Compression E-W
YO-37	Valang	45° 17' 439"	05° 36' 804"	N 105 E	70 N	30 E	Sénestre	Faille		Compression E-W
YO-37	Valang	45° 17' 439"	05° 36' 804"	N 133 E	50 N	35 E	Sénestre	Faille et cal syn-tecto	YLN07-34	Compression E-W
YO-37	Valang	45° 17' 439"	05° 36' 804"					2 échantillons (encaissant)	YLN07-31 à 33	Compression E-W
YO-37(2)	Valang	45° 17' 27"	05° 36' 44"	N 114 E	40 N	30 E	Sénestre	Faille		Compression E-W
YO-37(2)	Valang	45° 17' 27"	05° 36' 44"	N 072 E	45 N			Fente de tension	YLN07-35	Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 021 E	76 E	90		Glissement bc/bc dans So		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 151 E	57 E	55 S	Sénestre/inverse	Faille		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 151 E	48 E	67 S	Sénestre/inverse	Faille		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 152 E	62 E	60 S	Sénestre/inverse	Faille		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 137 E	22 N			Plan de faille		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 075 E	52 N			Fente de tension		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 091 E	57 N			Fente de tension		Compression E-W
YO-38	Valang	45° 17' 532"	05° 36' 751"	N 126 E	87 N	38 E	Sénestre	Faille		Compression E-W
YO-39	Aal-Bajo	45° 37' 456"	05° 06' 182"	N 033 E	85 E	60 N	Normal	Faille		
YO-39	Aal-Bajo	45° 37' 456"	05° 06' 182"					2 échantillons (encaissant)	YLN07-36 & 37	
YO-40	Siném	45° 37' 958"	05° 06' 093"	N 108 E	90			Veine minéralisée	YLN07-40	
YO-40	Siném	45° 37' 958"	05° 06' 093"					2 échantillons (encaissant)	YLN07-38 & 39	
YO-42	Siném?	45° 38' 225"	05° 07' 093"					Echantillon (encaissant)	YLN07-41	
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 017 E	75 E			abritée		Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 035 E	80 W	00	Sénestre	Faille		Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 008 E	83 E	07 S	Dextre	Faille		Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 008 E	87 E	10 S	Dextre	Faille et cal syn-tecto		Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 012 E	71 E	09 S	Dextre	Faille et cal syn-tecto	YLN07-42	Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 040 E	84 W	12 S	Sénestre	Faille		Compression NNE-SSW
YO-43	Baj. Sup	45° 39' 771"	05° 14' 553"	N 011 E	89 E	01 N	Dextre	Faille		Compression NNE-SSW

Yolaine RUBERT

Contribution à la connaissance des migrations de CO_2 naturel dans le Bassin du S-E de la France : enseignements pour le stockage géologique du CO_2 dans les réservoirs sédimentaires

Résumé Le stockage géologique du CO_2 est un des enjeux scientifiques majeurs envisagés pour contrôler le réchauffement climatique lié aux gaz à effet de serre. Le stockage en domaine sédimentaire nécessite une connaissance des facteurs stabilisant/destabilisant les réservoirs, qui peut être apportée par l'étude d'analogues naturels. L'utilisation de méthodes pétrographiques, microthermométriques et géochimiques appliquées aux carottes du forage V.Mo.2 traversant le réservoir naturel de CO_2 de Montmiral (France), permettent de suivre les migrations de CO_2. Dans le socle Paléozoïque, les inclusions fluides carboniques témoignent de la démixtion sous forte couverture d'un fluide aquo-carbonique chaud, probablement à la fin du Crétacé ou au Paléogène, qui marquerait le remplissage du réservoir de Montmiral. L'étude des unités sédimentaires sus-jacentes montre que le CO_2 est resté confiné dans les niveaux rhéto-sinémuriens sous les marnes du Domérien à l'Oxfordien Moyen. Ces marnes jouent le rôle de barrière étanche aux fluides au cours des principaux stades de circulations reconnus. Un premier stade lié à l'extension téthysienne affecte les séries sous-jacentes aux marnes. Un deuxième stade, rattaché à la compression pyrénéenne grâce à une étude de terrain, induit une karstification des séries sus-jacentes à l'écran marneux. A la base du forage, c'est à cette période que le réservoir fuit, mais cette fuite reste confinée sous l'écran marneux. La stabilité du réservoir de Montmiral est due à la présence de l'épais niveau marneux et à la structuration en blocs du bassin de Valence et de son socle limités par des failles jouant le rôle de barrière latérale.
Mots-clés : stockage souterrain, CO_2, circulations de fluides, Montmiral, Bassin de Valence

Natural CO_2 migrations in the South-Eastern Basin of France, implications for the CO_2 storage in sedimentary formations

Abstract Study of natural CO_2 analogues brings key informations on the factors governing the long term stability/instability of future anthropogenic CO_2 storages. The main objective of this work, through the study of cores from V.Mo.2 well crosscutting the Montmiral natural reservoir (Valence Basin, France), is to trace the deep CO_2 migrations in fractures. Petrographic, geochemical and microthermometric studies of the V.Mo.2 cores were thus performed in order: 1) to describe the reservoir filling conditions and 2) to detect possible CO_2-leakage through the sediments overlying the reservoir. Fluid inclusions from the Paleozoic crystalline basement record the progressive unmixing of a hot homogeneous aquo-carbonic fluid. The Montmiral reservoir was therefore probably feeded by a CO_2-enriched gas component at the Late Cretaceous-Paleogene. The study of the sedimentary column in V.Mo.2 well, demonstrates that the CO_2 did not migrate towards the surface through the thick marly unit (Domerian-Middle Oxfordian). These marls have acted as an impermeable barrier that prevented the upward migration of fluids. Two main stages of fluid circulation have been recognized: 1) an ante-Callovian one related to the tethysian extension 2) a tertiary stage during which the upper units underwent a karstification, with CO_2 leakage related but which remained confined into the deeper parts of the Valence Basin. Since the Paleogene, the Montmiral reservoir has apparently remained stable, despite the pyrenean and alpine orogeneses. This is mainly due to the efficient seal formed by the thick marly levels and also to the local structuration in faulted blocks which apparently acted as efficient lateral barriers.
Key-word: CO_2 storage, fluid circulations, Montmiral, Valence Basin

ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), 1A, rue de la Férollerie 45071 ORLEANS CEDEX 2, France