



HAL
open science

Contributions du thermomètre $\Delta 47$ et du chronomètre U-Pb à l'étude de l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique des réservoirs carbonatés du Jurassique Moyen du bassin de Paris

Xavier Mangenot

► **To cite this version:**

Xavier Mangenot. Contributions du thermomètre $\Delta 47$ et du chronomètre U-Pb à l'étude de l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique des réservoirs carbonatés du Jurassique Moyen du bassin de Paris. Sciences de la Terre. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. NNT : 2017US-PCC276 . tel-02173800

HAL Id: tel-02173800

<https://theses.hal.science/tel-02173800>

Submitted on 4 Jul 2019

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.



Thèse préparée à
L'UNIVERSITE PARIS DIDEROT
Ecole doctorale STEP'UP – ED N°560
IPGP – Equipe de Géochimie des Isotopes Stables
IFPEN – Equipes Géofluides et Roches et Géoressources

Contributions du thermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb à l'étude de l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique des réservoirs carbonatés du Jurassique Moyen du bassin de Paris.

Par Xavier Mangenot

Présentée et soutenue publiquement le **18 décembre 2017**

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'Environnement

Dirigée par Magali Ader

Devant un jury composé de

Conxita Taberner Rapporteur
Ingénieure de recherche (Shell)

Rudy Swennen Rapporteur
Professeur (Leuven University)

Stefano Bernasconi Examineur
Professeur (ETH Zürich)

Laurie Barrier Examinatrice
Maître de conférence (IPGP)

Magali Ader Directrice de thèse
Professeure (IPGP)

Marta Gasparrini Co-encadrante de thèse
Ingénieure de recherche (IFPEN)

Magali Bonifacie Co-encadrante de thèse
Chargée de recherche CNRS (IPGP)

Titre : Contributions du thermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb à l'étude de l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique des réservoirs carbonatés du Jurassique Moyen du bassin de Paris.

Dans l'étude de la diagenèse des formations silico-clastiques ou carbonatées, il est souvent difficile de contraindre la température et l'âge des différents épisodes de cimentation ou de recristallisation. Le premier objectif de ce travail de thèse était de tester le potentiel de deux outils isotopiques récents (le géothermomètre des « clumped isotopes » Δ_{47} et le géochronomètre U-Pb par analyse ponctuelle sur lame mince) dans le cadre de l'étude de la diagenèse des carbonates. Le deuxième objectif était de préciser l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique des réservoirs carbonatés du bassin de Paris. Pour atteindre ces deux objectifs, nous avons étudié des ciments de calcite et dolomite collectés dans les calcaires du Jurassique Moyen du déposé du bassin de Paris. La bonne caractérisation pétrographique et sédimentologique de ces échantillons, et le couplage entre les géothermomètres Δ_{47} et inclusions fluides, nous ont permis d'accéder à plusieurs informations de premier ordre. Premièrement, nous montrons que le Δ_{47} permet de reconstruire simultanément et précisément la température de formation des ciments diagénétiques dans la gamme 60-100°C (avec une précision de ~ 3-5°C) et la composition isotopique en oxygène des fluides ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) à partir desquels ces ciments ont précipités (avec une précision de ~ 1‰). Deuxièmement, nous présentons une amélioration des connaissances de l'histoire thermique et des périodes de paléo-circulation des fluides à l'échelle régionale dans le bassin de Paris. Notamment, le croisement du géothermomètre Δ_{47} avec la méthode de datation U-Pb nous a permis pour la première fois de poser des contraintes thermo-chronologiques absolues sur l'ensemble des phases de circulations de fluides étudiées. Plus largement, ce couplage $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ inédit dévoile un champ d'application nouveau en thermo-chronologie de basse température (10-100°C). Nous anticipons que ce travail initie de nombreuses applications pour l'étude des histoires thermiques des bassins sédimentaires, via l'analyse de la diagenèse des carbonates.

Mots Clés : diagenèse des carbonates ; thermométrie Δ_{47} ; chronométrie U-Pb ; inclusions fluides ; Bassin de Paris ; histoire thermique ; thermo-chronologie $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$

Title: Paired Δ_{47} geothermometry and U/Pb geochronometry to reconstruct the diagenetic, thermal and fluid-flow histories of carbonate rocks in sedimentary basins: case of the Paris basin

Diagenesis studies of both siliciclastic and carbonate rock units face the challenge of constraining the temperature and age of the successive episodes of mineral crystallization. The first objective of this PhD work was to test the potential of two recently developed isotopic tools (the "clumped isotopes" Δ_{47} geothermometer and the laser ablation U-Pb geochronometer) to integrate conventional carbonate diagenesis studies. The second objective was to reconstruct the diagenetic, thermal and hydrogeological histories of the Middle Jurassic carbonate reservoirs of the Paris Basin. To achieve these goals, we studied sedimentary and diagenetic carbonates mostly collected from the basin subsurface (*i.e.* exploration cores). The good sedimentological and petrographic characterization of the samples, together with the analysis of fluid inclusions and Δ_{47} thermometry, allowed us to determine the temperature and the chemical/isotopic compositions of the mineralizing fluids, to finally reach several first-order information. First, we show that the Δ_{47} allows to simultaneously and precisely reconstruct the formation temperature of diagenetic carbonates in the range 60-100 °C (with an accuracy of ~ 3-5 °C) and the oxygen isotopic composition of the parent fluids ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) with a precision of ~ 1 ‰. Secondly, this work improves our knowledge on the thermal history and past fluid-flows having occurred at the basin scale. In particular, the coupling of the Δ_{47} thermometer with the U-Pb chronometer permitted, for the first time, to set absolute thermo-chronological constraints on each of the fluid-flow episodes investigated. More broadly, this unprecedented $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ coupling reveals a wide spectrum of applications in the low-temperature thermo-chronology domain (10-100 °C). We anticipate that this thermo-chronological approach will stimulate future applications in the analysis of sedimentary basins via carbonate diagenesis studies.

Keywords: carbonate diagenesis; Δ_{47} thermometry; U-Pb chronometry; fluid inclusions; Paris basin; thermal history; $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ thermo-chronology

INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXTE.....	11
CHAPITRE 1. INTRODUCTION SUR LA THERMICITÉ DES BASSINS SÉDIMENTAIRES ET LA DIAGENÈSE DES CARBONATES.....	15
1. L'étude de l'histoire thermique des bassins sédimentaires	16
1.1. La démarche pour reconstruire l'histoire thermique des bassins.....	16
1.2. Indicateurs de maturité organique – des géothermomètres « cinétiques ».....	17
1.3. L'illitisation des smectites comme indicateur du degré de diagenèse	19
1.4. L'analyse des traces de fission d'apatite (AFTA)	19
1.5. L'étude des inclusions fluides comme indicateur thermo-barométrique	20
1.6. Intégration de ces différentes méthodes thermométriques dans la modélisation.....	21
1.7. La thermo-chronométrie absolue des ciments carbonatés diagénétiques.....	21
2. L'évolution diagénétique des carbonates : contexte thermochronologique	23
2.1. Les environnements diagénétiques à l'échelle du bassin	23
2.2. L'étude de la diagenèse de réservoirs pétroliers	24
2.3. Le dilemme de la thermométrie $\delta^{18}\text{O}$ sur carbonates diagénétiques	26
2.4. Les inclusions fluides dans les carbonates : que renseignent-elles ?	30
2.4.1. Identifier la nature et l'origine des inclusions fluides dans les carbonates.....	30
2.4.2. Mesures micro-thermométriques d'inclusions fluides aqueuses biphasées	31
2.5. La mesure du temps en diagenèse – approches relatives, indirectes et absolues.....	32
CHAPITRE 2. APPORTS DU THERMOMÈTRE Δ_{47} ET DU CHRONOMÈTRES U-Pb POUR L'ÉTUDE DE LA DIAGENÈSE DES CARBONATES.....	37
1. La thermométrie Δ_{47} appliquée aux carbonates diagénétiques	38
1.1. Principe, notation Δ_{47} et concept de la normalisation à la distribution aléatoire.....	39
1.2. Les calibrations Δ_{47} -temperature applicables aux domaines de hautes températures ...	40
1.3. Mesure du couple $T\Delta_{47} / \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ et apport pour l'étude des interactions eau-roche.....	43
1.4. Influence de la chimie des fluides et des conditions de précipitation sur le Δ_{47}	45
1.5. Modification potentielle du Δ_{47} primaire par diffusion à l'état solide	46
2. Le geochronomètre U/Pb appliqué aux carbonates diagénétiques.....	50
2.1. L'U et le Pb dans les fluides naturels et partitionnement dans les carbonates.....	50
2.2. Le système géochronologique U-Pb dans les carbonates	53
2.2.1. Approche par diagramme Concordia.....	53
2.2.2. Approche par SSI isochrone (Terra-Wasserburg 3D)	54
2.3. Conditions théoriques versus conditions réelles	55
CHAPITRE 3. CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET OBJETS D'ÉTUDE.....	61
1. Les secteurs d'étude ciblés dans le bassin de Paris	62
2. Cadre structural et histoire tectonique de la zone	64
3. Organisation stratigraphique des formations étudiées	66
4. Etudes préalables de l'histoire thermique de la zone d'étude.....	66
5. Contexte hydrogéologique de la zone d'étude	68

CHAPITRE 4. MÉTHODES D'ANALYSES ISOTOPIQUES	71
1. Mesure des compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}	72
1.1 Sélection d'échantillons homogènes.....	72
1.2. Digestion des carbonates et purification du CO_2 extrait	73
1.3 Analyses isotopiques au spectromètre de masse	75
1.4 Calcul des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}	77
1.5 Normalisation des données Δ_{47}	77
1.6. Reproductibilité des mesures Δ_{47}	80
2. Analyse des isotopes de l'U et du Pb par LA-ICP-MS	81
2.1. Préparation des échantillons.....	81
2.2. Caractéristiques techniques du laser et réglages des conditions d'ablation	81
2.3. La phase de calibration de l'ICP-MS	81
2.4. Sélection des spots d'intérêt et définition de la séquence d'analyse.....	83
2.5. Acquisition et traitement du signal de chaque analyse ponctuelle	83
2.6. Normalisation des données a posteriori avec les standards	85
2.7. Définition des isochrones et calcul de l'âge de l'échantillon.....	88
2.8. Intérêt de la datation laser par rapport à la méthode TIMS.	88
 CHAPITRE 5. UNE COMPARAISON MULTI-MÉTHODES SUR DES ÉCHANTILLONS DIAGÉNÉTIQUES PRÉCIPITÉS EN CONDITIONS NATURELLES	91
1. Contexte et objectifs de l'étude	92
2. Validation de l'accès aux températures diagénétiques sur la gamme 60-100°C via le Δ_{47}	92
2.1. Introduction	94
2.2. Materials and methods	96
2.2.2 Fluid inclusion micro-thermometry (FIM)	97
2.2.3. Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements and data processing.....	98
2.2.4. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ profiles in samples BEBJ8.....	100
2.3. Results.....	100
2.3.1. Fluid-inclusions petrography.....	100
2.3.2. Fluid-inclusions microthermometry.....	101
2.3.3. FI pressure correction.....	104
2.3.4. Isotope results (Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$).....	105
2.4. Discussion.....	107
2.4.1. Comparison of mineral growth temperature estimates out of FIM and Δ_{47} data.....	107
2.4.2. Characterization of $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and salinities of mineralizing fluids	109
2.4.3. Benefits of coupling FIM and Δ_{47} measurements.....	110
2.5. Conclusion.....	113
2.6. Acknowledgments.....	113
3. Validation de l'accès aux $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des fluides parentaux via le Δ_{47}	114

CHAPITRE 6. HISTOIRE THERMIQUE, DIAGÉNÉTIQUE ET INTÉRACTIONS EAU-ROCHE REVELÉES PAR GÉOTHERMOMÉTRIE Δ_{47} DANS LE JURASSIQUE MOYEN DU CENTRE DU BASSIN DE PARIS	119
1. Contexte et objectifs de l'étude	120
2. Article sous presse à <i>Sedimentology</i>	120
2.1. Introduction	121
2.2. Geological and hydrological context	122
2.3. Samples and methods	124
2.3.1 Samples location and sampling procedure	124
2.3.2. Petrographic analysis	124
2.3.3. Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements and data processing	124
2.4. Results	126
2.4.1. Petrography and paragenesis	126
2.4.2. Stable isotopes data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$)	131
2.5. Previously published microthermometric data	136
2.6. Discussion	137
2.6.1. Thermal conditions of carbonate crystallization	137
2.6.1.1. Preservation of the initial $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values	137
2.6.1.2. Syn-depositional and early diagenetic carbonates	138
2.6.1.3. Burial diagenetic carbonates	139
2.6.2. Timing and duration of carbonate cementation	140
2.6.3. Parent fluids geochemistry and evolution	141
2.6.3.1. Marine and early diagenetic pore-water geochemistry	141
2.6.3.2. Basinal brines associated with mesogenetic cements	142
2.6.3.3. Meteoric freshening associated with telogenetic cements	143
2.6.4. Geodynamic control on fluid-flows	144
2.7. Conclusion	146
2.8. Acknowledgments	147
3. Discussion supplémentaire sur les interactions eau-roche	147
4. Données supplémentaires sur les carbonates de la bordure S-E et N du bassin de Paris ...	150
CHAPITRE 7. THERMO-CHRONOLOGIE SUR CARBONATES – Δ_{47}-U/Pb	155
1. Contexte et objectifs de l'étude	156
2. Un nouveau thermochronomètre pour carbonate	156
2.1. Introduction	157
2.2. Sample selection and analytical methods	157
2.3. Results	159
2.4. Interpretation of U-Pb isochrons and Δ_{47} paleotemperatures	160
2.5. Implication for the thermal history reconstruction of the Paris basin	161
2.6. Conclusion	163
2.7. Acknowledgments	163
2.8. Additional information	163
3. Evolution des gradients géothermiques au cours du temps	165
4. Résultats thermo-chronologiques sur les calcaires du Jurassique Moyen de la bordure Sud-Est du bassin de Paris	166

CHAPITRE 8. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	171
1. Conclusions générales.....	172
2. Perspectives.....	174
2.1. Etude thermo-chronologique Δ_{47} /(U-Pb) des ciments carbonatés du Trias.....	174
2.2. Etude Δ_{47} /(U-Pb) des carbonates associés à la TSR.....	176
2.3. Couplage de différents thermo(chrono)mètres.....	176
2.4. Développement d'un nouveau paléo-baromètre : Δ_{47} - inclusions fluides	177
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	178

INTRODUCTION GENERALE

Les carbonates représentent une partie importante des formations sédimentaires de notre planète. Ils renferment au moins 60% des réserves connues d'hydrocarbures (Roehl et Choquette, 1985), jouent un rôle majeur comme hôte de minerais métalliques (Tucker et Wright, 1990) et sont des lieux de stockage de CO₂. Ils présentent en ce sens de forts enjeux sociétaux et économiques. La compréhension de leurs modes de dépôt et d'évolution diagénétique passe par la connaissance de deux facteurs dominants : le climat et la tectonique. De plus, si la pétrographie des roches endogènes permet d'appréhender les processus de différenciation des grands réservoirs que sont le manteau et la croûte continentale, la pétrographie sédimentaire permet l'étude des relations entre la croûte continentale et l'hydrosphère ; c'est le domaine des bassins sédimentaires. L'étude des roches carbonatées joue un rôle primordial dans la connaissance de l'histoire du climat, de l'apparition et de l'évolution de la vie, de l'évolution tectonique de la lithosphère, et dans la gestion de nos ressources énergétique et hydrologiques. Les carbonates ont la particularité d'avoir des minéralogies relativement simples, mais cachent en réalité une complexité pétrographique et géochimique représentant un véritable challenge à caractériser. La mise au point de nouvelles techniques d'analyse et de caractérisation des carbonates sont autant d'opportunités d'accéder à des niveaux de compréhension toujours plus poussés de ces minéraux passionnants.

CONTEXTE DE L'ETUDE

Suite à d'importants progrès technologiques, deux nouveaux outils isotopiques pour l'étude des carbonates ont émergé. Le premier est la géothermométrie des clumped isotopes des carbonates (Δ_{47}) dans le domaine de la géochimie des isotopes stables (article fondateur de 2006). Le second concerne la datation radiochronologique U-Pb de carbonates par ablation laser, dans le domaine des isotopes radiogéniques (première application en 2014). Ces développements récents ont été rendus possibles grâce à l'amélioration des techniques analytiques, en spectrométrie de masse à source gazeuse et en LA-ICP-MS (Système d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à plasma induit) permettant d'effectuer des mesures de plus en plus justes, précises et reproductibles, sur des quantités d'échantillons toujours plus petites, ou véritablement in-situ à micro échelle.

Le couplage indépendant du géothermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb présente un fort potentiel pour caractériser simultanément (mais indépendamment) la température et l'âge de formation de tous types de systèmes carbonatés anciens, pouvant être constitué soit par (1) une série de roches différentes, (2) une roche unique avec les différents minéraux qui la composent ou encore (3) une phase minérale donnée. Cette nouvelle approche thermo-chronologique présente un potentiel certain pour l'étude des carbonates, notamment pour l'élaboration des chemins température-temps enregistrés par des roches carbonatées au cours de leurs évolutions géologiques, hydrologiques et géodynamiques. De plus, de par l'ubiquité des carbonates à la surface de la Terre et dans les bassins sédimentaires, ce type d'étude ouvre des champs d'application nouveaux en paléoclimatologie, paléoaltimétrie, tectonique continentale, hydrogéologie ou encore pour l'étude de la diagenèse. Cependant, comme pour toute nouvelle discipline, l'interprétation des températures Δ_{47} et des âges U-Pb dans les carbonates doit être abordée avec toute la prudence nécessaire, dans un souci de validation conceptuelle et pratique, plus particulièrement pour les roches ayant enregistrées des histoires thermiques et diagénétiques complexes.

Le thermomètre Δ_{47} des carbonates a montré un fort potentiel pour l'étude des carbonates de basses températures (application en paléoclimat, paléoaltimétrie), cependant son applicabilité reste à préciser et à valider pour des carbonates diagénétiques de hautes températures, notamment au regard de sa précision, ou de sa sensibilité à l'altération (voir une review dans Huntington and Lechler, 2015). De même, pour le chronomètre U-Pb, bien que plusieurs travaux de datation U-Pb de carbonate par ablation laser ont présenté le potentiel de la méthode (Li *et al.* 2014 ; Roberts, 2016, Coogan, 2017), il reste beaucoup d'incertitudes sur l'interprétation des âges radiochronologiques obtenus dans les carbonates ; âge de cristallisation, âge de reprécipitation, âge hérité ou encore âge sans signification géologique sont autant d'interprétations possibles. Malgré le fait que de relier simplement une température à un âge est une grande source d'information, il n'en reste pas moins un véritable challenge dans de nombreux cas. C'est cette constatation qui a motivé la réalisation de cette thèse.

VERROUS SCIENTIFIQUES

Sans avoir la prétention de répondre à toutes les questions posées par l'apparition récente de ce nouveau thermochronomètre pour carbonate, ce travail se propose d'apporter des informations complémentaires sur le comportement singulier du géothermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb dans le cadre de l'étude de la diagenèse et de l'histoire thermique des bassins sédimentaires, afin d'en améliorer leur compréhension et utilisations futures. Ainsi, les principales questions qui ont motivé ce travail de thèse sont :

- (1) Le géothermomètre Δ_{47} permet-il d'estimer, avec précision, la température de formation des carbonates diagénétiques et la composition isotopique en oxygène des fluides parentaux ? Et notamment, ce thermomètre est-il fiable pour l'étude de calcites et dolomites précipitées à des températures inférieures à 100°C ?
- (2) Comment se comporte le géothermomètre Δ_{47} comparé à d'autres thermomètres applicables aux carbonates ? Quels avantages peut-on tirer d'une telle comparaison de méthodes ?
- (3) L'application conjuguée du thermomètre Δ_{47} et de chronomètre U-Pb sur les carbonates diagénétiques permet-elle de caractériser les histoires thermiques et de circulations de fluides dans les unités carbonatées de bassins sédimentaires ? Et notamment, permet-elle de calibrer en temps et en température des paragenèses carbonatées s'étendant de la diagenèse précoce jusqu'à la diagenèse plus tardive et profonde ?
- (4) Le thermochronomètre $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ est-il autosuffisant pour étudier la paléothermicité d'un bassin sédimentaire ? Sous quelles conditions, et avec quel niveau de détail ? Quels avantages présente-t-il comparé à d'autres thermochronomètre / géothermomètre cinétique (*e.g.* reflectance de la vitrinite)?

Pour répondre à ces questions, nous avons mis en place différentes approches sur une formation carbonatée ayant enregistré une histoire thermique et diagénétique relativement simple, et largement étudiée et documenté depuis plus de 50 ans : les calcaires du Jurassique Moyen du bassin de Paris. Ainsi nous disposons au départ de ce travail d'un grand nombre de données disponibles dans la littérature qui nous ont, en couplage avec les nouvelles données acquises ici, permis de définir avec précision le mode de formation de ces calcaires, et leurs histoires thermiques, diagénétiques et hydrogéologiques.

Ces travaux antérieurs ont été une aide précieuse afin de mieux interpréter la signification géologique des informations inédites fournies par le géothermomètre Δ_{47} et le chronomètre U-Pb, notamment vis-à-vis des processus tels que la recristallisation, la chauffe lors de l'enfouissement ou encore la circulation de fluides. En complément de ces données déjà disponibles dans la littérature, des analyses pétrographiques et d'inclusions fluides (microthermométrie et analyses isotopique) ont été effectuées au cours de cette thèse sur les différentes phases minérales étudiées, pour contraindre par le plus de paramètres possible la signification des températures Δ_{47} et des âges U-Pb mesurés. La synthèse des différentes observations, résultats, et comparaison de méthode, acquis au cours de cette thèse, sont regroupés dans les sept chapitres de ce manuscrit.

PLAN DU MANUSCRIT

Dans le premier chapitre, introductif et bibliographique, seront présentés les concepts généraux sur l'étude de l'histoire thermique des bassins et la caractérisation de la diagénèse des carbonates. Il expose les verrous scientifiques associés à ces domaines de recherche. Le deuxième chapitre présente un état de l'art sur les connaissances actuelles sur la thermométrie Δ_{47} et la datation U-Pb, avec une attention particulière sur leurs apports majeurs et inédits pour les études de diagénèse des carbonates. Ce chapitre introduit le potentiel et les avantages de ces méthodes pour débloquent les verrous exposés en chapitre 1. Il met également en évidence comment cette thèse, en parallèle des nouvelles contraintes apportées sur le cas d'étude du Jurassique moyen du bassin de Paris, permet de renforcer et d'élargir les connaissances sur l'utilisation de la thermométrie Δ_{47} grâce à l'analyse d'échantillons naturels. Le chapitre 3 présente les objets d'étude de cette thèse et leur contexte géologique, thermique et hydrogéologique connus avant le démarrage de cette thèse. Le chapitre 4 développe la méthodologie expérimentale utilisée dans cette étude. Le chapitre 5 est consacré à une comparaison entre le thermomètre des inclusions fluide et le Δ_{47} , et se présente sous la forme d'un article sous presse dans *Chemical Geology*. Le chapitre 6 présente une étude applicative, centrée sur un travail pluridisciplinaire reliant pétrographie, sédimentologie, géochimie et hydrologie, afin d'étudier l'histoire diagénétique des carbonates du Jurassique Moyen du centre du Bassin de Paris. Ce chapitre 6 se présente aussi sous la forme d'un article sous presse dans *Sedimentology*. Il est, de plus, complété par un jeu de donnée Δ_{47} additionnel, provenant des calcaires du Jurassique Moyen à l'affleurement en bordures de bassin. Le chapitre 7 présente une approche inédite de l'utilisation combinée du géothermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb (dénomé thermochronomètre $\Delta_{47}/(U-Pb)$) à des fins de reconstitutions diagénétiques et thermiques de carbonates de bassins sédimentaires. Enfin le chapitre 8 regroupe les conclusions et perspectives qui découlent de ce travail de thèse.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION SUR LA THERMICITÉ DES BASSINS SÉDIMENTAIRES ET LA DIAGENÈSE DES CARBONATES

1. L'étude de l'histoire thermique des bassins sédimentaires

La reconstitution de l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire est un domaine de recherche qui apporte de nombreuses informations sur sa genèse et son évolution géodynamique, ainsi que les potentiels transferts de fluides entre les réservoirs (Jessop et Majorowicz, 1994 ; Pagel, 2014). De plus, face aux problèmes actuels de limitations des réserves en énergies fossiles reconnus par la communauté internationale, l'étude de la thermicité d'un bassin est cruciale afin de faire une estimation réaliste de la génération d'hydrocarbures dans les bassins pétroliers ou encore d'optimiser le potentiel économique de certains gisements (minerais, géothermie ou prospects pétroliers ; Tissot *et al.* 1974 ; Baudin *et al.* 2007).

1.1. La démarche pour reconstruire l'histoire thermique des bassins

La mesure des températures de puits de forage (BHT pour « bottom hole temperature ») permet de contraindre la distribution des gradients géothermiques actuels. De ce fait, elle constitue un premier élément clé pour une détermination instantanée de la thermicité des bassins. Néanmoins, les BHT ne renseignent que sur l'état thermique actuel du système, souvent bien différent des conditions qui ont existées dans le passé, au cours de l'histoire et de l'évolution géologique du bassin. En effet, l'histoire thermique d'un sédiment est conditionnée, entre autres, par plusieurs paramètres : l'évolution des températures de surface au cours des temps géologiques, son histoire d'enfouissement, son évolution tectonique et lithosphérique, ainsi que des circulations potentielles de fluides convectifs (*e.g.*, Harris et Peters, 2012). Afin de reconstruire l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire, il est donc indispensable de (1) identifier les grandes phases thermiques de son évolution (2) quantifier les paléo-températures et l'âge associé aux différentes phases thermiques (3) contraindre les mécanismes contrôlant la thermicité de ces grandes phases.

Selon Makhous et Galushkin (2004), l'approche classique pour reconstruire l'histoire thermique d'un bassin est axée autour de deux domaines principaux :

- La reconstitution spatiale et temporelle : i) des mouvements verticaux des différents horizons géologiques qui dépendent du taux de sédimentation et de l'espace d'accommodation du bassin lors du remplissage sédimentaire ; ii) des phases tectoniques principales (compressives et extensives) et des accidents majeurs (failles). Après la caractérisation de ces deux étapes fondamentales, la colonne sédimentaire peut être décompactée par des lois physiques suivant la méthode développée par Watts and Ryan, (1976) (*i.e.*, « backstripping » en anglais). Elle permet de reconstruire l'historique d'enfouissement des roches au fil de l'évolution d'un bassin.
- La « calibration en température » à posteriori de ce modèle tectono-sédimentaire, avec l'aide de données de température extraites de paléothermomètres (Pagel, 2014 ; Harris et Peters, 2012). Cette étape de calibration des modèles d'enfouissement en température est souvent réalisée de manière hétérogène dans le temps et l'espace, selon la disponibilité des données de paléo-température sur des échantillons de forage, la quantité de forages ayant été réalisés, ou encore la nature des lithologies rencontrées, etc. La robustesse et la précision d'une histoire thermique reconstituée sont fortement dépendantes de la disponibilité des données de paléotempératures, mais également des limites d'applications et d'interprétations de chaque méthode thermométrique employée.

Il existe aujourd'hui un large panel d'indicateurs thermiques d'origine organique et/ou minérale. Ces techniques de détermination et quantification de l'histoire thermique des roches sédimentaires peuvent être subdivisées en quatre catégories majeures (cf. Fig.1.1) :

- Les géothermomètres cumulatifs/cinétiques
- La radiochronologie relative à une réinitialisation thermique (traces de fission, U-Th/He).
- Les radiochronomètres absolus (*e.g.*, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$).
- Les géothermomètres d'équilibre isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47})
- Les géothermomètres d'équilibre de phase (inclusions fluides)

Chacun de ces indicateurs thermiques présentent des inconvénients quant à leurs limites d'applicabilité ou au besoin de faire des hypothèses fortes pour l'interprétation des données. Ces inconvénients peuvent être de natures physiques ou chimiques, tels que la cinétique des réactions complexes (*e.g.* dans le cas de la réflectance de la vitrinite ou de la diagenèse des argiles), la pression en subsurface (inclusions fluides, vitrinite) ou par exemple la composition élémentaire ou isotopique des eaux interstitielles ($\delta^{18}\text{O}$, teneurs en K^+ et en NaCl). Dans cette partie, les avantages respectifs et inconvénients et limites d'application de ces différentes méthodes seront passés en revue dans l'ordre suivant : (1) indicateurs de la maturité de la matière organique, (2) illitisation des smectites (3) analyse des traces de fission d'apatite (4) analyse des inclusions fluides. Les avantages du géothermomètre des clumped isotopes des carbonates (dénomé Δ_{47}) seront quant à eux présentés en détails dans le chapitre 2.

1.2. Indicateurs de maturité organique – des géothermomètres « cinétiques »

Lors de son enfouissement, la matière organique (MO) subit des transformations physiques et chimiques irréversibles. Les changements observés sur les marqueurs organiques (comme par exemple l'augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite) sont contrôlés par la cinétique des réactions de craquage thermique induit au cours de l'histoire thermique du sédiment. On peut distinguer trois étapes d'évolution de la matière organique, en lien avec son état de maturité (Tissot *et al.* 1974 ; Baudin *et al.* 2007) : diagenèse (MO immature ; $<70^\circ\text{C}$), catagenèse (MO dans fenêtre à huile et à gaz ; entre 70 et 160°C) et métagenèse (MO condensat-surmaturation ; supérieur à 180°C). Le degré de maturation atteint par la MO peut être défini soit par des méthodes optiques, soit par des méthodes de chimie analytique.

La méthode optique la plus utilisée est le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PVR), dont la dégradation thermique peut être décomposée mathématiquement en un ensemble de 20 réactions cinétiques de premier ordre. L'évolution cinétique globale et cumulative de ce géothermomètre dépend majoritairement du temps et de la température subie par la roche encaissante (*c.f.* Easy %Ro ; Burnham and Sweeney, 1989). Il a été largement démontré que le PVR augmente avec la profondeur et peut être appliqué dans tout intervalle de la diagenèse, depuis les sédiments récents jusqu'aux roches métamorphiques du faciès des schistes verts (Nielsen *et al.*, 2017). Le PVR est très utilisé en géoscience pétrolière et est considéré comme le paramètre le plus fiable et précis pour quantifier la maturité organique dans le domaine de température de la diagenèse inférieure à 200°C . Cette technique présente l'intérêt d'être rapidement applicable pour appréhender l'état de maturité thermique d'un bassin dans l'espace (3D) mais présente néanmoins un défaut majeur. En effet, la réflectance de la vitrinite permet une estimation de la température géologique maximale subie par l'échantillon, mais ne permet pas de caractériser l'entière d'une évolution thermique au cours des temps géologiques (4D).

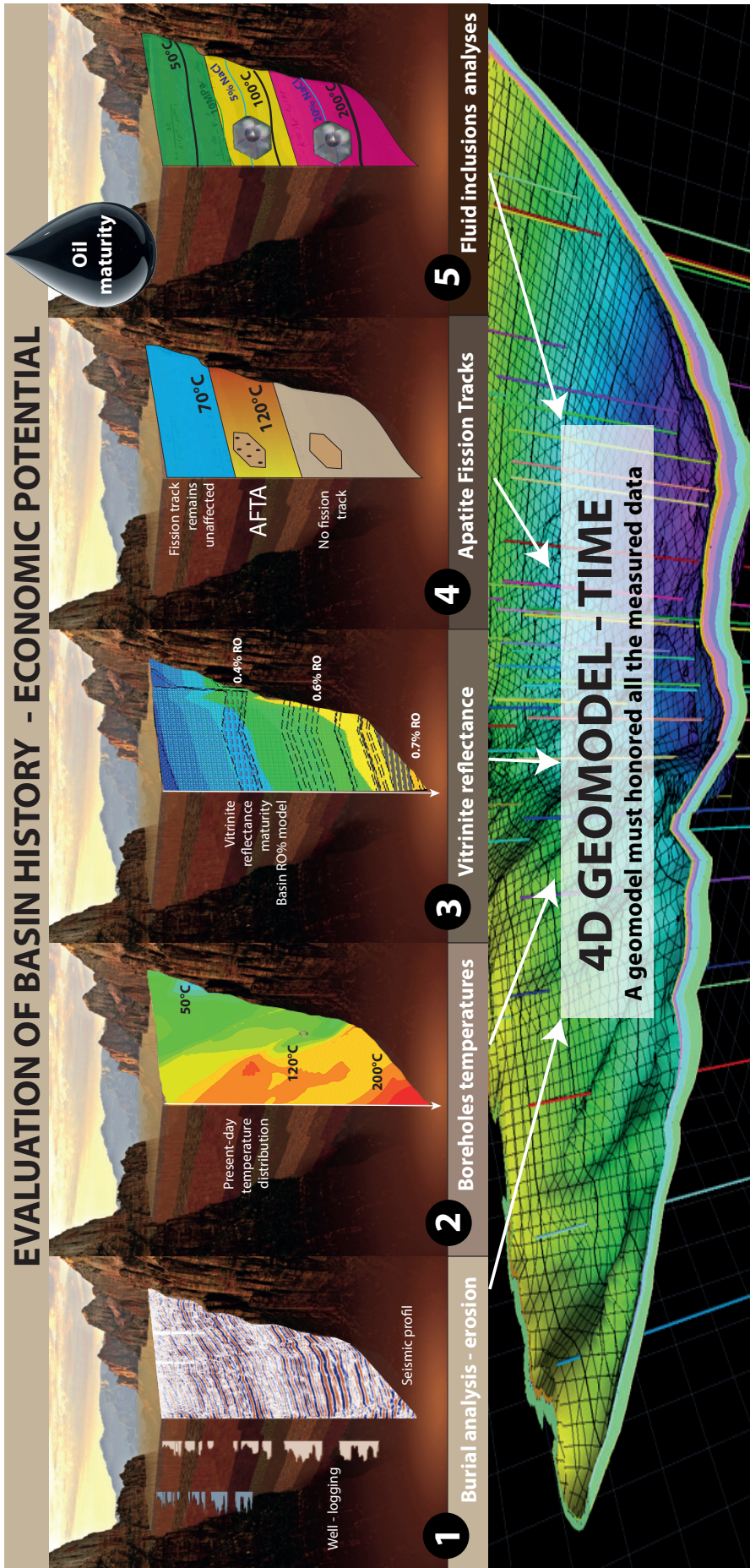


Fig. 1.1. Synthèse illustrant la plupart des indicateurs thermiques disponibles pour la reconstruction de l'histoire thermique des bassins sédimentaires. 1. Evaluation du remplissage sédimentaire et de l'histoire d'enfouissement, cartographie des phases érosives, décompaction de la colonne sédimentaire (i.e. backstripping method). 2. Mesures de la distribution actuelle 3D des températures de puits 3. Mesures et modélisation de la réflectance de la vitrinite (%Ro). 4. Quantification des phases érosives par radiochronologie relative à une rééquilibration thermique (traces de fissions des apatites ; U/Th/He). 5. Utilisation des géothermomètres d'équilibre isotopique ou de phases ($\delta^{18}\text{O}$ et inclusions fluides) pour contraindre des paléotempératures liées à des événements minéralisateurs ponctuels (e.g. quartz, calcite, fluorite). 6. Intégration des données dans des modèles numériques de bassin, pouvant être modulé dans l'espace (3D) et le temps (4D).

Cet outil n'est donc pas approprié pour estimer des bilans d'érosion ou des taux d'exhumation. De plus cette technique présente d'autres contraintes : (1) la vitrinite est un macérole d'origine continentale, relativement rare, voir absent de certaines lithologies (2) la présence de surpressions dans le bassin peut agir en retardateur de maturation de la vitrinite et interférer sur les interprétations (Dalla Torre *et al.*, 1997 ; Carr, 1999) (3) une valeur de réflectance est co-dépendante de la température et du temps d'exposition, et doit être modélisée mathématiquement comme un ensemble infini de solutions (avec à la clef différentes interprétations géologiques possibles et/ou différentes histoires température-temps (T-t) pour une seule et même donnée de %Ro).

Le deuxième indicateur organique couramment utilisé pour appréhender la maturité thermique des sédiments est la valeur de T_{max} (température de génération du pic S_2) obtenue sur échantillons de matière organique pyrolysés par la méthode Rock-Eval (Espitalie *et al.*, 1988). La pyrolyse Rock-Eval permet de déterminer simultanément la teneur en carbone organique totale, le degré de maturité de celle-ci et le type d'hydrocarbure présent (Type I, II, III). Cependant, il a été démontré que ces différents types de matière organique ne répondent pas à la pyrolyse de la même façon, ce qui complique l'interprétation de telles valeurs pour des reconstitutions thermiques. Il existe aujourd'hui des calibrations pour convertir des valeurs de T_{max} en valeurs équivalentes de PVR, pouvant ensuite être utilisées dans l'étape de calibration thermique des bassins (*c.f.* partie 1.1). La robustesse d'une telle corrélation reste néanmoins débattue (Wust *et al.*, 2013). De plus, une mesure de T_{max} est nécessairement réalisée sur roche totale, et peut refléter des mélanges de MO de différentes origines.

1.3. L'illitisation des smectites comme indicateur du degré de diagenèse

L'évolution des minéraux argileux en fonction de l'enfouissement a été décrite par de nombreux auteurs ces trente dernières années. La composition minéralogique des argiles montre une grande diversité dans les sédiments superficiels. Avec l'enfouissement, les associations de minéraux argileux ont tendance à se simplifier et à s'enrichir progressivement en minéraux illitiques et chloritiques, notamment aux dépens des argiles dites gonflantes comme les smectites ou les montmorillonites (Han *et al.*, 2000; Meunier *et al.*, 2004). Ainsi, les associations de minéraux argileux que l'on retrouve actuellement dans les roches sédimentaires sont utilisées couramment comme marqueurs du degré de diagenèse atteint dans les bassins sédimentaires. Dans ce processus, la conversion des smectites en illites est probablement la réaction la plus significative (Środoń, 2009). Ce « géothermomètre », initialement utilisé par Weaver (1956), a été par la suite largement exploité pour reconstruire la maturité thermique des sédiments (synthèse par Essene et Peacor, 1995). Néanmoins, ce géothermomètre fait l'objet de nombreuses questions car il semble gouverné par différents facteurs autres que la température et le temps. Notamment la disponibilité du K^+ semble agir comme inhibiteur de réaction (*e.g.* Cuadros, 2006) ou encore la lithologie de la roche encaissante (par exemple, des silts riches en argiles ou des carbonates pauvres en argiles vont réagir différemment au cours de l'enfouissement). Ceci génère un aléa important dans l'interprétation de cet outil pour reconstruire précisément des histoires thermiques.

1.4. L'analyse des traces de fission d'apatite (AFTA)

La thermochronologie AFTA tire profit de l'observation de « traces spontanées », produites par la fission de ^{238}U au sein de minéraux uranifères (Gallagher *et al.*, 1998). Ces traces sont des désorganisations locales de la maille cristalline qui engendrent des défauts cristallins qui sont observables et mesurables en laboratoire.

Deux paramètres sont pris en considération : i) la densité des traces de fission, préalablement corrigée des effets de l'uranium commun présent dans le minéral au moment de sa formation, fournit une mesure indirecte de l'âge des traces ; et ii) la mesure de la distribution des longueurs de traces permet quant à elle la détermination des paléotempératures. Les traces de fissions dans les apatites présentent la particularité d'être progressivement effacées lorsqu'elles sont portées à des températures comprises entre 60 et 110°C pour des durées géologiques (on parle de « cicatrisation du minéral » ; ex., Laslett *et al.*, 1987). En dessous de ces bornes de températures, les traces de fissions sont conservées ; au-dessus, elles sont absentes. La méthode AFTA enregistre donc un calage temporel de l'histoire du refroidissement de l'échantillon lors de son passage entre ces bornes de stabilité thermique (Gallagher *et al.*, 1998).

Cette propriété constitue l'originalité du thermo-chronomètre AFTA, qui permet un calage temporel de l'exhumation et la quantification des vitesses d'érosion dans la gamme 110-60°C. Ce thermo-chronomètre nécessite l'utilisation de programmes d'inversion des données afin de définir quelles sont les conditions T-t les plus susceptibles de produire les densités de traces et les longueurs des traces mesurées (Murrell *et al.*, 2009). Cette approche permet d'ailleurs une quantification des incertitudes absolues associées aux différents scénarios thermiques considérés par la méthode d'inversion. Les reconstitutions thermiques par AFTA sont largement exploitées en géosciences pétrolière afin de définir des chemins temps-température lors du refroidissement des strates par exemple, et ainsi quantifier les bilans d'érosion des bassins sédimentaires. Néanmoins, il convient de préciser ici que cette méthode est limitée aux gammes de température 60-110°C, et sera nécessairement réinitialisée si la roche encaissante est portée à des températures supérieures à 110°C. Enfin, par opposition aux carbonates, les apatites ne sont pas des minéraux authigènes et peuvent provenir d'apports détritiques lors de la formation des grès. Ceci peut grandement compliquer l'interprétation des mesures AFTA qui en découlent.

1.5. L'étude des inclusions fluides comme indicateur thermo-barométrique

L'étude des inclusions fluides fait partie des techniques de base pour caractériser la température et la chimie des fluides anciens dans les bassins sédimentaires, les complexes métamorphiques et magmatiques (Goldstein et Reynolds, 1994). Les inclusions fluides sont des petites cavités piégées à l'intérieur des minéraux contenant des micro-volumes du/des fluides présents dans la roche à un moment donné lors de son évolution. Quand elles sont inchangées en volume ou composition depuis le piégeage de l'inclusion, elles permettent de déterminer les conditions T-P-X (température-pression-composition) des fluides minéralisateurs.

Néanmoins, pour valider les données issues de l'étude des inclusions fluides, il est nécessaire de faire différentes hypothèses (Goldstein et Reynolds, 1994). La première étant que la composition du fluide n'a pas variée depuis le piégeage. La seconde prétend que le volume de l'inclusion fluide n'a pas varié depuis le piégeage. La troisième considère que le micro-volume de fluide était en équilibre avec le fluide saturant la formation au moment du piégeage. De plus, une utilisation correcte du thermo-baromètre des inclusions fluides nécessite la présence d'inclusions aqueuses et hydrocarbonées d'origine co-génétique (Roedder, 2000), deux conditions souvent difficiles à réunir dans des échantillons diagénétiques naturels. Leur utilisation en géothermométrie sur carbonate, ainsi que leurs limites d'application, seront développées dans la partie 2.4.

1.6. Intégration de ces différentes méthodes thermométriques dans la modélisation numérique

La modélisation de l'histoire thermique (4D = 3D + temps) est un exercice indispensable dans le cadre de l'étude des bassins sédimentaires (Armstrong, 2005). Elle permet de regrouper sous une même entité l'ensemble des données mesurées par les géologues/géochimistes au cours de plusieurs dizaines d'années d'analyse du bassin (températures actuelles, architecture stratigraphique, histoire d'enfouissement, érosion, histoire thermique). La modélisation thermique en 4D est à ce jour calibrée via l'utilisation d'un ou plusieurs indicateurs thermiques tel que le PVR, les traces de fission et la thermométrie des inclusions fluides. Il est reconnu qu'un modèle numérique réaliste doit honorer l'ensemble des données fournies par les différents indicateurs thermiques (Harris et Petter, 2012). Ainsi, lorsque ces différentes données montrent des résultats, non seulement concordants entre eux, mais également en accord avec les concepts géologiques globaux (historique d'enfouissement et structurale du bassin), l'histoire thermique du bassin sera considérée comme fiable. Elle pourra servir par la suite à prédire le timing de la maturation, ainsi que la quantité d'hydrocarbures générée par le craquage thermique de la MO au cours du temps (Al-Hajeri et Al Saeed, 2009).

Un cas très illustratif d'une telle combinaison de géothermomètres concerne l'exemple d'un bassin intra-cratonique en Algérie illustrée en Figure 1.2 (English *et al.* 2016). Ces auteurs ont conjointement analysé des données de réflectance de la vitrinite, des traces de fissions sur apatite et des inclusions fluides (surcroissance de quartz) pour contraindre au mieux l'histoire thermique entière de la colonne sédimentaire. Il est confortant de constater ici que l'histoire thermique proposée par le modèle (intégrée en 4D) permet d'honorer l'ensemble des données générées par les différents indicateurs thermiques utilisés dans le cadre de cette étude (inclusions fluides, PVR et AFTA). Ce type d'étude intégrée est couramment utilisé en géosciences pétrolières. Il existe donc de très nombreux exemples d'application de modélisation thermique, dont la synthèse n'est pas présentée ici.

1.7. La thermo-chronométrie absolue des ciments carbonatés diagénétiques – Une voie nouvelle ?

Le couplage de l'âge et de la température absolus de formation de minéraux diagénétiques est très peu documenté dans la reconstitution thermique de bassins sédimentaires. A notre connaissance, la première utilisation croisée des données de géothermométrie et géochronologie absolues a été celle des auréoles de croissance de feldspath potassiques dans les réservoirs pré-salifères de l'offshore angolais (Walgenwitz *et al.* 1990; Girard et Onstott, 1991). Ces derniers auteurs ont combiné le géothermomètre des inclusions fluides avec les géochronomètre $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et/ou $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, permettant ainsi d'enregistrer simultanément l'âge et la température associée aux différents épisodes successifs de surcroissances diagénétiques de feldspaths et de quartz sur des précurseurs de Feldspaths détritiques. Ces travaux ont permis de révéler des flux de chaleurs anormaux induits par une phase précoce de rifting. Un autre exemple de couplage entre âges U/Pb sur carbonates et températures d'inclusions fluides dans ces mêmes carbonates a été exposé par Luczaj et Goldstein (2000) sur des problématiques de dolomitisation de réservoirs carbonatés dans le bassin d'Anadarko (Kansas, USA). Cette étude a permis de révéler l'existence de flux de chaleurs anormaux induits par des circulations hydrothermales. Il est intéressant de noter ici que ces deux études sur de la thermochronologie de ciments diagénétiques ont systématiquement révélées des informations inédites sur la thermicité de la zone d'étude ; indétectable sur la base des indicateurs thermiques conventionnels. Ces approches semblent donc ouvrir un nouveau champ d'application dans l'analyse de la diagenèse et de la thermicité des bassins sédimentaires. Dans cette thèse, ce champ d'application sera investigué plus en détails, via le couplage du thermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb sur des phases carbonatées. Ceci confère à cette thèse un aspect novateur puisqu'un tel couplage n'a jamais été reporté à ce jour pour l'analyse des bassins sédimentaires.

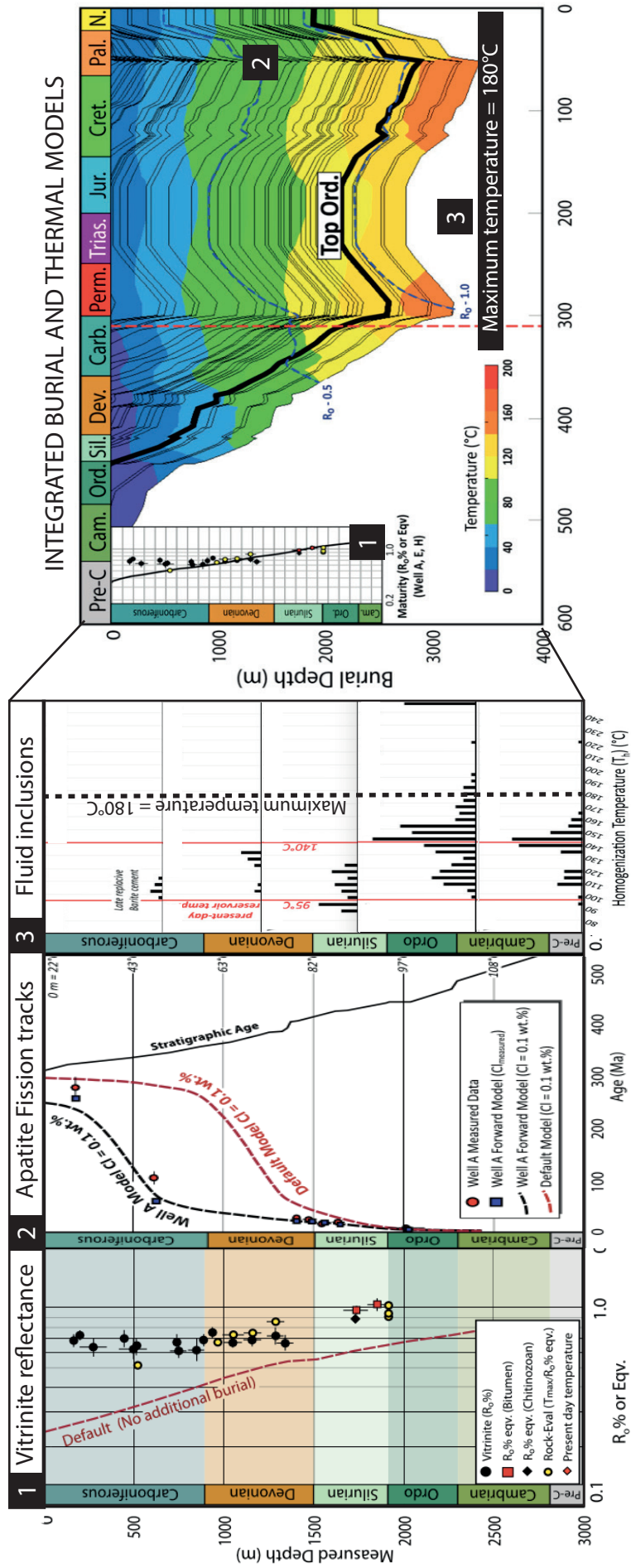


Fig. 1.2. Exemple d'intégration de données géothermométriques intégrées dans un modèle numérique de bassin, ici dans le cas d'un bassin intra-cratonique en Algérie. (English *et al.*, 2016).

Une utilisation avertie d'un tel outil géochimique implique indissociablement une caractérisation détaillée de la pétrographie des phases diagénétiques des réservoirs étudiés. La deuxième partie de ce chapitre sera donc consacré à une introduction aux grands principes de la diagenèse et aux méthodes conventionnellement utilisées pour sa caractérisation.

2. L'évolution diagénétique des carbonates - contexte thermo-chronologique

Au cours de l'enfouissement, les bassins sédimentaires se comportent comme des réacteurs naturels dans lesquels fluides, minéraux et matière organique interagissent, conduisant à de nombreuses modifications des sédiments et fluides primaires. En effet les sédiments peuvent subir des modifications de leurs textures, de leurs minéralogies ou de leur composition chimique, élémentaire et isotopique. Ainsi, on appelle diagenèse l'ensemble des transformations physico-chimiques et biologiques que subissent les sédiments immédiatement après leur dépôt et pendant leur enfouissement progressif, pour aboutir à la formation d'une roche sédimentaire consolidée. Les roches carbonatées sont particulièrement sensibles aux altérations diagénétiques car elles peuvent être initialement composées de minéraux instables (comme par exemple l'aragonite, la calcite hautement magnésienne – HMC pour « high-Mg calcite ») susceptibles d'être dissous ou de se stabiliser en calcite faiblement magnésienne (LMC ou « low-Mg calcite ») durant l'enfouissement, en réponse aux changements physico-chimiques de l'environnement de sub-surface (température/pression/chimie des fluides circulants). Les lithologies carbonatées présentent donc couramment des histoires diagénétiques complexes et polyphasées, gouvernées par des mécanismes de dissolution, remplacement, cimentation ou compaction, pouvant ainsi préserver, réduire ou créer de la porosité au fur et à mesure de l'histoire post-dépôt de la roche. Ceci confère à l'étude de la diagenèse une forte connotation appliquée et incite les groupes industriels d'exploration du sous-sol à s'intéresser à l'étude de la diagenèse.

2.1. Les environnements diagénétiques à l'échelle du bassin

La diagenèse est continuellement active depuis des domaines très superficiels pour se prolonger jusqu'à des profondeurs d'enfouissement proches des conditions métamorphiques (transition diagenèse/anchizone à 200/250°C-200/250 bar (Willner *et al.*, 2013). Les environnements de diagenèse peuvent être classifiés en trois zones temporelles majeures en lien avec l'évolution des bassins sédimentaires (Choquette et Pray 1970 ; Fig. 1.3). Ces trois zones, respectivement l'éogénèse, la mésogénèse et la télogénèse sont conditionnées à la fois par la notion de chimie des eaux parentales et de température. L'éogénèse, aussi appelée diagenèse précoce, est un domaine de faible température dominé par des fluides en contact avec la surface et le CO₂ atmosphérique. Ces fluides peuvent être d'origine marine, marine évaporée (saumure primaire), météorique, ou encore être composés de mélanges complexes entre ces différents pôles. Le domaine de l'enfouissement, ou mésogénétique, débute lorsque les eaux porales ne sont plus en relation avec le milieu superficiel. La chimie des fluides interstitiels est alors contrôlée par les interactions avec les roches encaissantes qui s'expriment par des réactions chimiques de précipitation ou de dissolution des phases minérales, et plus généralement par une tendance vers un équilibre thermodynamique du système eau-roche. Les effets de la diagenèse d'enfouissement sont progressifs et peuvent s'échelonner graduellement sur plusieurs millions d'années (Burley et Worden, 2003). Il est donc difficile de relier précisément un processus diagénétique à un âge, une profondeur et/ou une température. Enfin, le dernier domaine est la télogénèse liée à l'exhumation des roches. On identifie la limite mésogénèse/télogénèse lorsque les roches sont de nouveau en contact avec des eaux de surface (*e.g.* eaux météoriques ou marines).

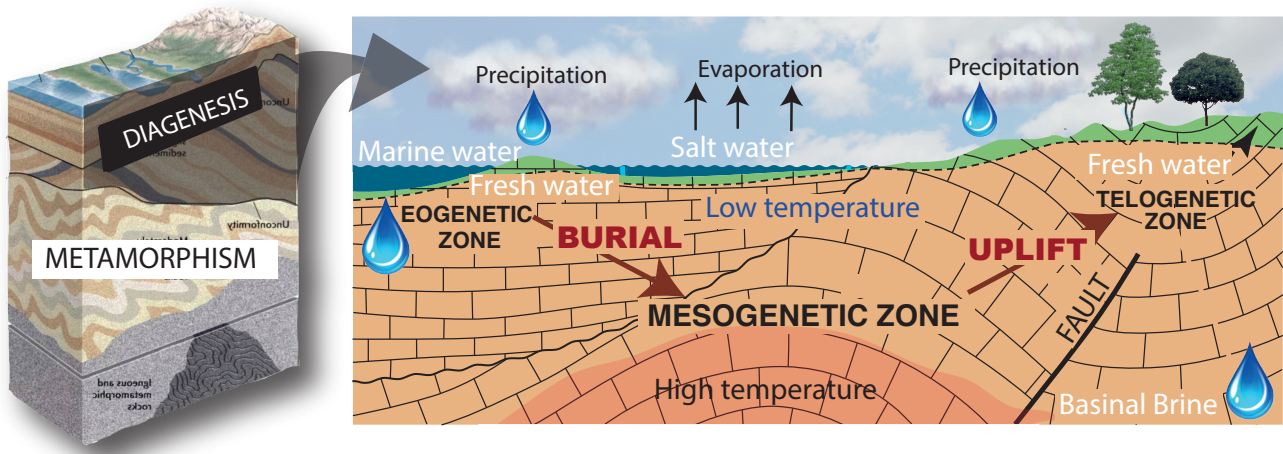


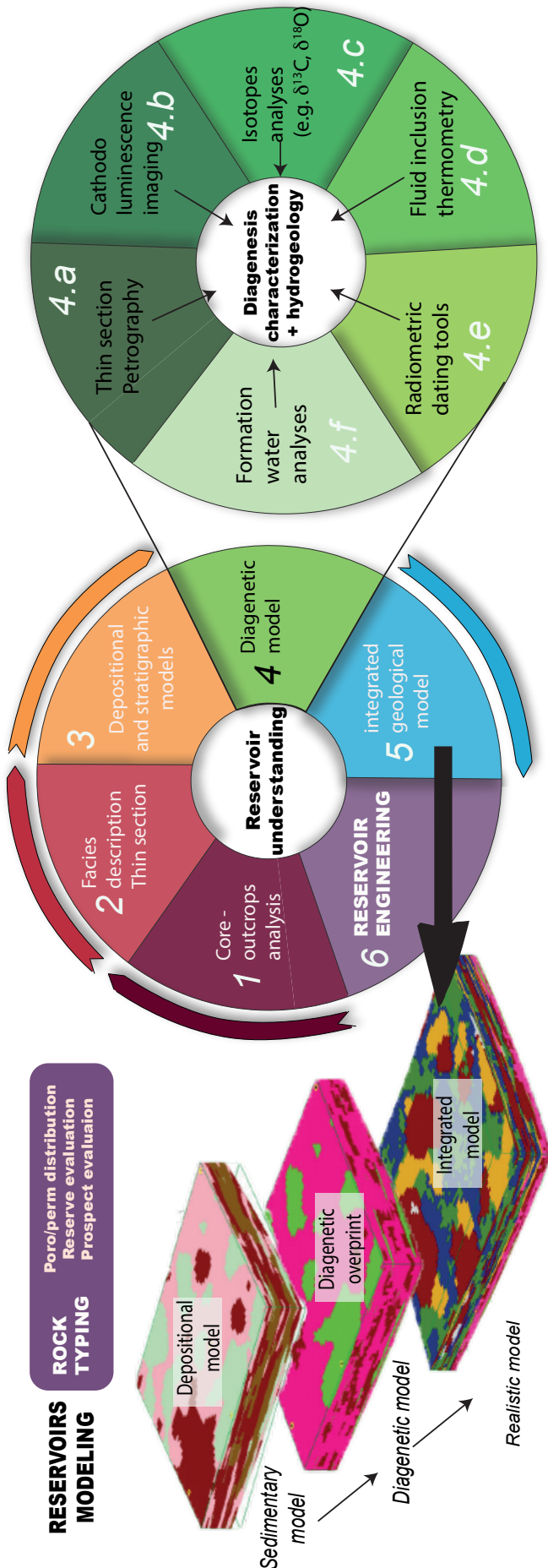
Figure 1.3. Les principaux environnements diagénétiques, en lien avec l'évolution schématique des bassins sédimentaires. Modifié d'après Ali *et al.* (2010)

Les carbonates ayant subi un fort soulèvement tectonique seront plus assujettis à des histoires télogénétiques complexes (*e.g.* circulation tardive de fluides météoriques) pouvant compliquer la reconstitution des histoires diagénétiques antérieures.

2.2. L'étude de la diagenèse de réservoirs pétroliers – du microscope aux modèles conceptuels

La récupération des hydrocarbures dépend fortement de la distribution des hétérogénéités de porosité et de perméabilité des réservoirs (porosité/perméabilité ; Boudreau, 1996). Il est reconnu que ces hétérogénéités sont initialement gouvernées par les processus sédimentaires qui contrôlaient l'architecture principale du réservoir au moment de son dépôt (faciès, texture, minéralogie et porosité primaires). Les hétérogénéités primaires sont particulièrement variables et difficilement prédictibles dans les réservoirs carbonatés, en relation avec le caractère biogénique des carbonates. De plus, pendant l'enfouissement, certains processus complexes viennent se surimposer, comme entre autres, la diagenèse, la formation de faille et la fracturation. Il existe des cas extrêmes, dit réservoirs diagénétiques complexes, où les propriétés réservoirs ont été totalement façonnées par les modifications diagénétiques pendant l'enfouissement (Nader, 2017). Dans ce contexte, l'établissement d'un modèle de réservoir réaliste, qui prend en compte les hétérogénéités primaires aussi bien que celles induites par les modifications diagénétiques, est indispensable. L'objectif principal du diagénéticien (Fig. 1.4 ; étape 4) consiste à définir des modèles diagénétiques conceptuels et quantitatifs, incluant l'historique des transformations physico-chimiques et minéralogiques successives ayant affecté les différents faciès dans un réservoir. Un modèle diagénétique peut être appréhendé à différentes échelles de temps et d'espace, pour ainsi mieux caractériser les effets de la diagenèse et des circulations de fluides sur l'évolution des propriétés réservoirs au cours du temps.

Pour cela, les études classiques de la diagenèse utilisent un large éventail de techniques d'analyse afin de proposer des modèles conceptuels qui expliquent, pour des intervalles de temps bornés, les processus de la diagenèse (par exemple, dissolution, cimentation ou remplacement), leur chronologie, et leur impact global sur les propriétés du réservoir. Plus spécifiquement, les diagénéticiens s'attachent à préciser la nature des fluides, leurs origines, la température et l'âge relatif d'occurrence des différentes modifications diagénétiques qui peuvent se succéder ou coexister lorsque les roches sont soumises à l'enfouissement (eogenèse → mésogenèse) ou à l'exhumation (mésogenèse → télogénèse).



Ainsi est introduit le terme de séquençage paragenétique qui permet une détermination rapide de l'ordre d'occurrence des réactions diagenétiques qui ont eu lieu dans un échantillon donné (Fig. 1.5). Cette séquence paragenétique fournit un cadre de référence chronologique des événements de la diagenèse qui se succèdent dans le temps, mais ne constitue néanmoins qu'une synthèse interprétative des observations pétrographiques pratiquée par le diagenéticien. Des approches plus modernes combinent ces observations pétrographiques avec des mesures géochimiques (éléments majeurs/traces, isotopie du C et O, Sr), l'analyse d'inclusions fluides, ou des méthodes de datation radiométriques, offrant ainsi des arguments indépendants pour soutenir les différents modèles diagenétiques proposés.

Figure 1.4. Exemple d'un « workflow » synthétique des différentes étapes nécessaires à l'établissement de modèles de réservoirs carbonatés. Un niveau de détail particulier est apporté ici à la panoplie de méthodes nécessaire aux études diagenétiques et hydrogéologiques de réservoirs. (Étape 4).

Néanmoins, ces modèles conceptuels restent qualitatifs et ne donnent pas de données directement implémentables dans l'ingénierie de réservoirs (Al-Hajeri et Al Saeed, 2009). Ce constat est particulièrement problématique pour les carbonates, qui souffrent à ce jour d'un manque de méthodes quantitatives permettant la caractérisation absolue des phases diagénétiques. Il y a notamment quatre paramètres clés à considérer pour « quantifier » les conditions de la diagénèse carbonatée : (1) la température (2) l'âge (3) la pression et (4) la chimie des fluides interstitiels.

Fournir des outils pour quantifier ces différents paramètres représente une problématique académique et industrielle majeure pour mieux appréhender les impacts de la diagénèse et des interactions eau-roche sur un réservoir. Dans les paragraphes 2.3 et 2.4 de ce chapitre, nous allons nous focaliser majoritairement sur les méthodes thermométriques applicables aux minéraux carbonatés. Il existe deux manières indépendantes pour estimer la température de formation des carbonates : (1) le thermomètre basé sur l'échange des isotopes stables de l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ et (2) l'étude des inclusions fluides. Chacune de ces approches présente des limites d'application importantes que nous allons développer dans les paragraphes suivant.

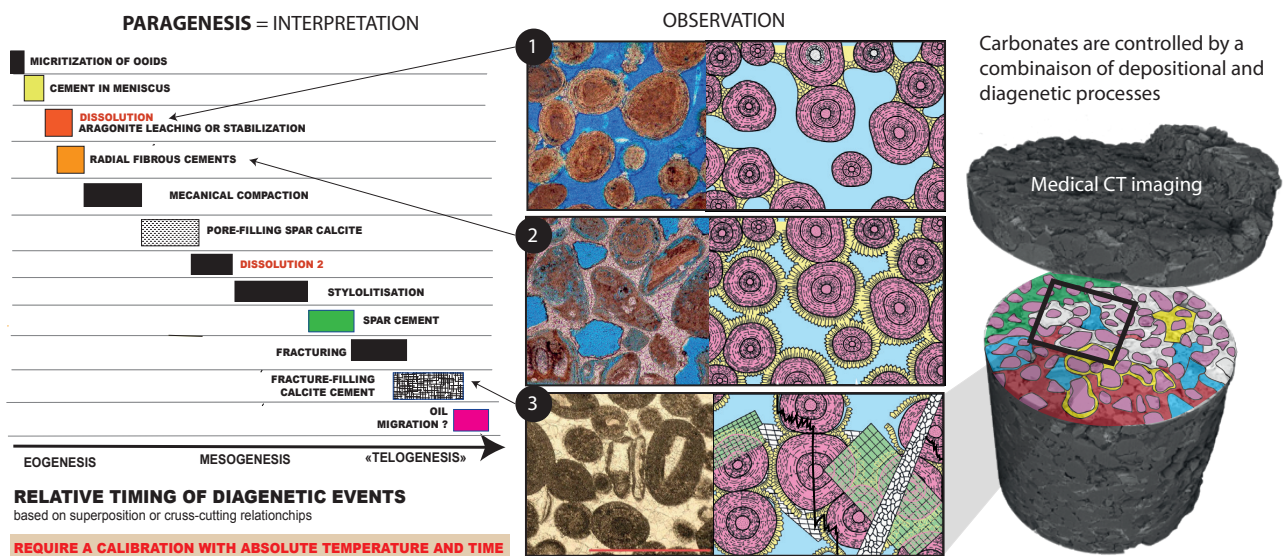


Figure 1.5. Exemple de séquençage paragénetique reconstruit sur la base des observations pétrographiques de lames minces au microscope et imagerie sous cathodoluminescence (CL). Ces séquences synthétisent la chronologie relative de l'historique des évènements diagénétiques (cimentation, dissolution, compaction) qui ont eu lieu dans un échantillon donné au cours du temps. Elle ne constitue néanmoins qu'une synthèse interprétative des observations pétrographiques pratiquée par le diagénéticien.

2.3. Le dilemme de la thermométrie $\delta^{18}\text{O}$ sur carbonates diagénétiques

Il existe plusieurs isotopes stables de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O) présents dans les composés oxygénés naturels, notamment dans l'eau (H_2O) et les minéraux comme les carbonates (XCO_3 , avec X étant le plus souvent Ca ou Mg). L'isotope le plus abondant est le ^{16}O (environ 99,8%), avec une faible proportion de ^{18}O (0,204%) et une proportion encore plus faible de ^{17}O (0,037%). Le rapport isotopique en oxygène d'une molécule est définie comme le rapport du nombre d'atomes de l'isotope lourd (^{18}O) par rapport au nombre d'atomes de l'isotope léger (^{16}O).

Les compositions isotopiques sont exprimées avec la notation δ , en unité pour mil (dénotée ‰). Elles correspondent au rapport des concentrations de l'isotope lourd sur l'isotope léger dans l'échantillon, normalisé à ce même rapport mesuré dans un standard. Ci-dessous est donné l'exemple pour les compositions isotopiques en oxygène.

$$\delta^{18}O = \left(\frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{échantillon}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000$$

Par convention, le standard PDB (Pee Dee Belemnite) est utilisé pour exprimer les compositions isotopiques en oxygène des carbonates et le standard SMOW (Vienna Standard Mean Oceanic Water) est utilisé pour l'eau. Dans cette thèse Les compositions isotopiques des carbonates seront reportées avec la notation $\delta^{18}O_{\text{carb}}$ ou $\delta^{18}O_{\text{carbonate}}$; pour l'eau ce sera la notation $\delta^{18}O_{\text{water}}$.

Carbonate	A	B	C	Temp. (°C)	Reference
Calcite group					
Calcite	2.78		-2.89	0-500	O'Neil <i>et al.</i> (1969)
Calcite		18.03	-32.42	10-40	Kim and O'Neil (1997)
Calcite		18.21	-32.72	0-70	Zhou and Zheng (2005)
Siderite	3.13		-3.50	33-197	Carothers <i>et al.</i> (1988)
Otavite		2.76	-3.96	0-500	Kim and O'Neil (1997)
Rhodochrosite		17.84	-30.24	10-40	Kim <i>et al.</i> (2009)
Dolomite	3.20		-1.50	300-510	Northrop and Clayton (1966)
Dolomite	3.06		-3.24	252-295	Matthews and Katz (1977)
Dolomite	2.63		3.12	40-80	Schmidt <i>et al.</i> (2005)
Dolomite	2.73		0.26	25-45	Vasconcelos <i>et al.</i> (2005)
Protodolomite		16.24	-22.86	25-79	Fritz and Smith (1970)
Norsethite	2.83		-2.85	20-135	Boettcher (2000)
Dissolved natrite	2.70		-5.70	100-300	Poulson and Schoonen (1994)
Aragonite group					
Aragonite		18.04	-31.12	2.6-22	Grossman and Ku (1986)
Aragonite		18.56	-33.49	3.2-30.3	Patterson <i>et al.</i> (1993)
Aragonite		20.44	-41.48	0-70	Zhou and Zheng (2003)
Aragonite		17.88	-31.14	0-40	Kim <i>et al.</i> (2007)
Strontianite	2.69		-3.24	0-500	O'Neil <i>et al.</i> (1969)
Witherite	2.57		-4.23	0-500	O'Neil <i>et al.</i> (1969)
Witherite	2.63		-4.04	10-40	Kim and O'Neil (1997)
Witherite		18.81	-38.22	0-70	Zhou and Zheng (2002)
Cerussite	3.71		-9.6	201-240	O'Neil <i>et al.</i> (1969)
Cerussite	2.63		-3.58	25-65	Melchiorre <i>et al.</i> (2001)

Tableau 1.1 Compilation des coefficients de fractionnement à l'équilibre des isotopes de l'oxygène entre l'eau et les carbonates (état des lieux en 2011) d'après une compilation de Zheng, 2011). Les facteurs dans ce tableau sont dérivés d'études expérimentales et théoriques. Les coefficients de fractionnement sont exprimés sous la forme : $1000 \ln \alpha = A*10^6/T^2 + B*10^3/T + C$, où T est la température en degré Kelvin et $A/B/C$ sont les constantes propres à chaque couple carbonate/eau spécifié dans le tableau.

Lors de la précipitation d'un carbonate les isotopes de l'oxygène se répartissent (ou fractionnent) entre les ions carbonates dissouts (majoritairement HCO_3^- et CO_3^{2-}) et le carbonate solide précipité, ce qui entraîne une différence de composition isotopique en oxygène entre l'eau et le carbonate (ie., $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} \neq \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$). Cette répartition peut se quantifier par un coefficient de fractionnement, noté α (Table 1.1). L'amplitude du fractionnement isotopique entre l'eau et le minéral dépend de la température du milieu lors de la précipitation, c'est à dire la température de l'eau (e.g., Urey, 1947). Cette propriété constitue le principe de base du thermomètre des isotopes stables de l'oxygène applicable sur une large gamme de minéraux (e.g. carbonates, silicates) et sur une gamme de température allant des températures de surfaces aux températures métamorphiques. Ainsi, la composition isotopique en oxygène que l'on mesure aujourd'hui dans des carbonates fossiles ou sédimentaires est une valeur dépendante de deux variables souvent inconnues en diagenèse : (1) la composition isotopique en oxygène des eaux parentales ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) et (2) la température qui régnait au moment de la précipitation.

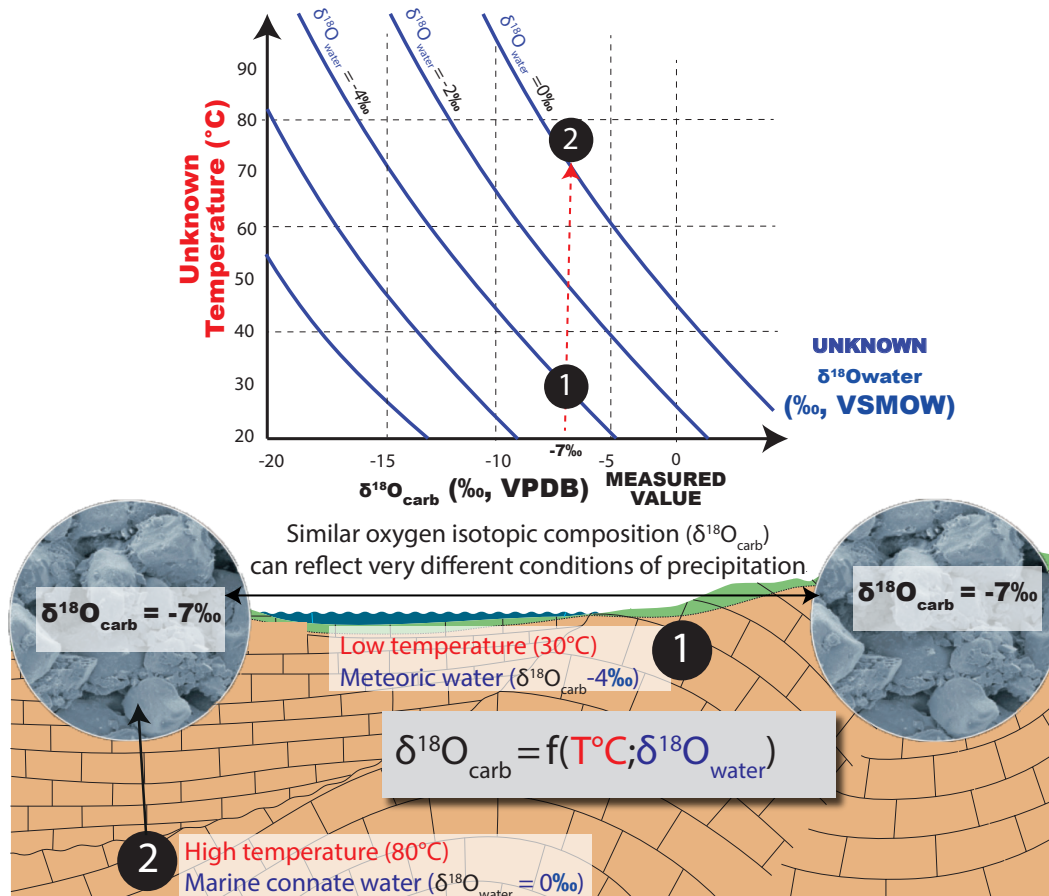


Figure 1.6. Illustration de cas sous-contraints pour l'interprétation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mesurées dans les ciments carbonatés. Cet exemple illustre qu'un ciment avec une valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -7\text{‰}$ peut résulter, soit d'une précipitation à haute température (ici proche de 80°C) par de l'eau marine (avec $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$, illustré dans le cas 1), soit d'une précipitation à basse température (ici le cas 30°C) par des eaux météoriques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = -4\text{‰}$, illustré dans le cas 2). En d'autres termes, l'utilisation du thermomètre $\delta^{18}\text{O}$ en diagenèse nécessite de résoudre une équation à deux inconnues (température et $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$). Le facteur de fractionnement eau-calcite utilisé ici est celui proposé par Kim et O'Neil, 1997.

Ce thermomètre $\delta^{18}\text{O}$ a été abondamment utilisé sur des carbonates biogéniques marins (*e.g.* foraminifères, coraux, coccolites) pour reconstruire les paléotempératures des océans à partir de leur composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$; avec cependant des hypothèses fortes devant être faites sur la composition $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (variable géographiquement et dans le temps) dans laquelle ils ont précipités. En revanche, il est beaucoup plus incertain de l'appliquer à des carbonates diagénetiques, pour lesquels la composition isotopique en oxygène de l'eau à partir desquels ils précipitent peut être beaucoup plus variable (*c.f.* Fig. 1.6 montrant un cas pour lequel il est difficile de remonter à la température sans connaître la composition du fluide. Les eaux de sub-surface présentent souvent des $\delta^{18}\text{O}$ très variables car fortement dépendants de leurs origines (*e.g.* météorique, marine, saumure, et possibles mélanges entre ces pôles ; Fig. 1.7. ; Kharaka et Hanor, 2007), ou de leur modification via interactions entre l'eau et la roche. L'histogramme en Fig. 1.7 illustre la diversité des compositions isotopiques en oxygène des eaux de formations, qui peut être rencontrée dans les aquifères de différents bassins sédimentaires (ici dans des bassins Nord-Américains et le Bassin de Paris).

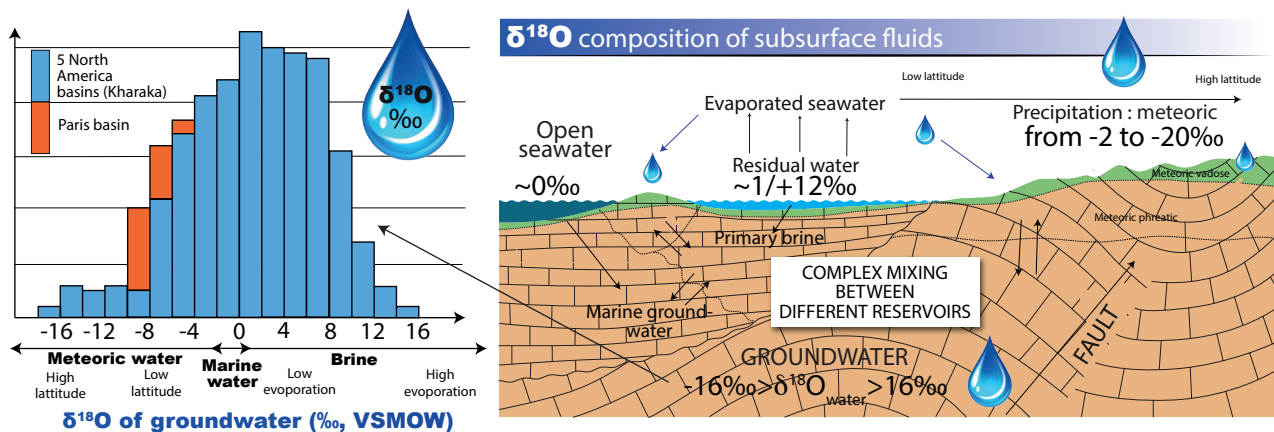


Figure 1.7. Exemple de possibles mélanges d'eaux en surface (droite) et en sub-surface avec les compositions isotopiques en oxygène des fluides en résultats (gauche). Veuillez noter que ce schéma très simplifié du cycle de surface des eaux peut conduire à une large diversité des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ rencontrées dans les eaux de sub-surface. Cette diversité de composition isotopique est illustrée par l'histogramme de gauche, regroupant à titre d'exemple, des données issues de Kharaka et Hanor, 2007 pour les eaux de bassins Nord-Américains et Matray et al., 1994 pour les eaux du bassin Parisien.

De plus, le fractionnement isotopique en oxygène qui s'opère entre l'eau et le carbonate varie également avec la minéralogie considérée (c'est à dire que α entre calcite- H_2O est différent de α dolomite- H_2O (*e.g.*, O'Neil et al (1969) et Horita (2014)) ou encore le pH de la solution (Zeebe, 2007). Il est aussi à noter que, malgré l'application intensive de ce thermomètre depuis plus de 70 ans, les valeurs exactes de l'évolution du coefficient de fractionnement à l'équilibre α avec la température pour les différents systèmes carbonate-eau (*e.g.*, calcite/eau ou dolomite/eau) restent controversées. Dans cette thèse et dans les articles associés, le choix des équations utilisées c'est principalement basé sur la gamme de température étudiée ici. Ainsi, nous utilisons l'équation de O'Neil et al. (1969) pour les calcites formées à basses et hautes températures (équation définie pour des températures entre 0-500°C, et la plus couramment utilisées pour les carbonates précipités à haute températures, *ie.*, > 50°C) et Horita (2014) pour les dolomites de hautes températures (équation définie pour des dolomites précipitées entre 80 et 350°C).

2.4. Les inclusions fluides dans les carbonates : que renseignent-elles ?

Les inclusions fluides sont des petites cavités intracristallines qui piègent de petites quantités du/des fluides diagénétiques présents au moment de la formation du carbonate (e.g. inclusions primaires) ou de sa microfracturation postérieure (e.g. inclusions secondaires). Elles piègent des informations cruciales sur la température, la pression, et la composition chimique des fluides géologiques anciens (Goldstein et Reynolds, 1992). Il est important de préciser ici qu'un même cristal peut contenir des mélanges complexes entre ces différentes populations d'inclusions et peut donc conserver simultanément différents pôles d'informations sur l'histoire de l'échantillon analysé (thermique et de fluide minéralisateur). L'interprétation des inclusions fluides n'est cependant pas triviale et requière une certaine maîtrise de l'inclusionniste pour (1) discerner et sélectionner pétrographiquement les différentes familles d'inclusions fluides qui coexistent dans un même cristal, (2) pratiquer des mesures microthermométriques justes et reproductibles en laboratoire (e.g. calibration platine, observation des changements de phases), et (3) les interpréter correctement.

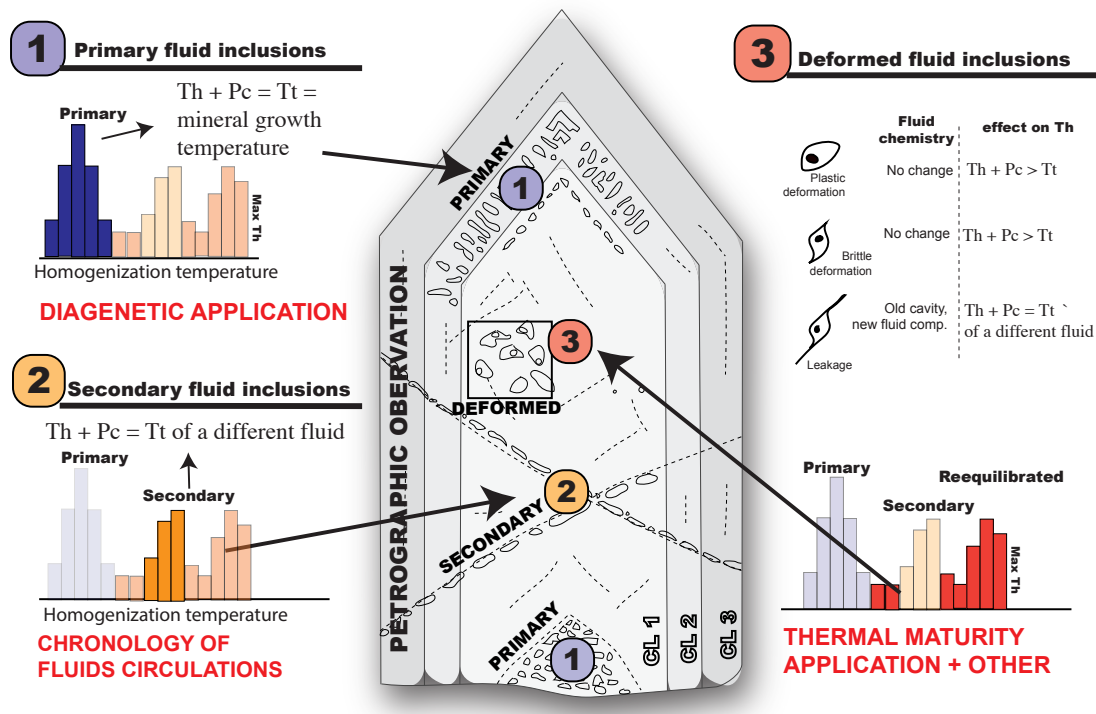


Figure 1.8. Schéma des principaux types d'inclusion fluides pouvant être rencontrés dans les carbonates : primaires (1), secondaires (2), ou déformées (3). Une simplification des interprétations microthermométriques (Th) de ces différents types d'inclusion est également proposée, ainsi que leurs champs d'application ici dénotés en rouge. Th = Température d'homogénéisation. Pc = Correction de pression. Tt = température de piégeage de l'inclusion. Cl 1,2,3= cathodoluminescence zones. Modifié d'après Van der Kerkhof, 2000.

2.4.1 Identifier la nature et l'origine des inclusions fluides dans les carbonates

Une caractérisation détaillée de la pétrographie, de la distribution spatiale et de l'origine des inclusions fluides piégées au sein des minéraux diagénétiques est une des composantes principales pour une étude fiable de la diagenèse, et va conditionner les interprétations des jeux de données micro-thermométriques qui en découlent. Chacune de ces catégories d'inclusion va délivrer un message totalement différent sur l'histoire thermique et fluide de l'échantillon considéré :

- Les inclusions primaires sont le type le plus recherché par les diagénéticiens, car elles peuvent renseigner une estimation minimale de la température de formation du minéral ou, sous certaines conditions particulières, sa température vraie de formation. Elles ont donc des applications diagénétiques/minéralogiques importantes et directes.
- L'étude d'inclusions secondaires délivre un message en lien avec les fluides géologiques ayant circulé postérieurement à la formation du minéral, et peut, sous certaines conditions, révéler la chronologie des fluides ayant circulés dans le réservoir au cours de son évolution géologique.
- Enfin, une étude d'inclusions fluides pratiquée sur des populations déformées ou rééquilibrées thermiquement aura d'autres applications, notamment pour reconstituer la maturité thermique et la température maximale de chauffe d'une unité géologique.

Les différents critères pétrographiques et méthodologiques pour discerner ces différents types d'inclusions ne seront pas détaillés ici. Il est néanmoins possible de se référer à Goldstein et Reynolds, 1992 pour une revue exhaustive.

2.4.2. Mesures micro-thermométriques d'inclusions fluides aqueuses biphasées

L'étude microthermométrique des inclusions fluides (FIM pour "*Fluid Inclusion Microthermometry*") consiste à observer, sous microscope optique, les changements de phases dans les inclusions lors de la variation de la température imposée en laboratoire. Dans le cas simple d'inclusions aqueuses bi-phasées (eau et vapeur), deux paramètres principaux sont alors mesurés :

La température à laquelle les deux phases fluides de l'inclusion s'homogénéisent, appelée **température d'homogénéisation** (T_h), renseigne une estimation minimale de la température de piégeage de l'inclusion fluide. Afin d'avoir une estimation plus précise de la température réelle de piégeage de l'inclusion, une valeur de T_h doit être corrigée des effets de pression qui prévalaient dans le réservoir au moment de la formation du carbonate. Cependant, les conditions de paléopressions sont mal appréhendées dans les bassins sédimentaires, ce qui limite la précision des reconstitutions thermiques des phases investiguées. Il est possible dans certain cas de s'affranchir d'une telle estimation de paléo-pression. En effet, l'analyse conjuguée d'assemblages d'inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées, d'origine co-génétique, permet une mesure précise des conditions thermobarométriques qui prévalaient dans le réservoir lors de la précipitation du minéral considéré (voir Roedder et Bodnar, 1980 pour plus de détail). Ce type d'assemblage d'inclusions, qui nécessite des carbonates précipités en présence d'eau et d'hydrocarbure, reste néanmoins peu représenté dans la nature. De plus, pour appliquer cette méthode, il faut mesurer la composition de l'huile par analyse chimique (*e.g.* Raaman, FT-IR) puis réaliser une modélisation P-V-T, ce qui rend ce paléo-baromètre peu utilisé dans les études de routine. De plus, les minéraux carbonatés étant relativement déformables, les assemblages d'inclusions fluides qu'ils contiennent peuvent être assujettis à des changements de volume (*stretching*, *leakage*, *decrispitation*) au cours des temps géologiques, biaisant ainsi les mesures microthermométriques et les reconstitutions thermiques qui en résultent.

La **température de fusion finale** (glace ou hydrates de sel; T_f ; Bakker, 2011) est le deuxième paramètre couramment investigué en microthermométrie. Elle correspond à la température de fusion finale des phases cristallisées (*c.f.* glace ou hydrates de sel) durant l'étape de chauffage graduelle après la congélation des inclusions. Pour les inclusions aqueuses, cette mesure permet une estimation directe et rapide de la salinité des fluides minéralisants.

Pour conclure, il est important de préciser ici que de nombreuses phases carbonatées ne peuvent simplement pas être étudiées par la méthode de microthermométrie car elles ne contiennent pas d'inclusions fluides biphasées, ou de tailles trop restreintes pour observer pétrographiquement ces changements de phases. Un autre problème inhérent à la métastabilité des inclusions limite l'applicabilité de ce paléothermomètre à des gammes de températures diagenétiques supérieures à 50°C.

2.5. La mesure du temps en diagenèse – approches relatives, indirectes et absolues

Il n'existe que peu d'études de diagenèse dans lesquelles les notions de temps et/ou d'âge ne se posent pas à un moment donné. Elles permettent entre autres i) d'établir la chronologie absolue des événements diagenétiques (cimentation, compaction, dissolution) ayant opérés au cours des temps géologiques, ii) de dater des circulations de fluides, (iii) d'apposer des contraintes temporelles sur des propriétés encodées dans les minéraux (telle qu'une valeur de température enregistrée par les inclusions fluides ou encore une température Δ_{47} iv) de dater la formation et/ou la réactivation de failles par la datation des minéraux qui les colmatent.

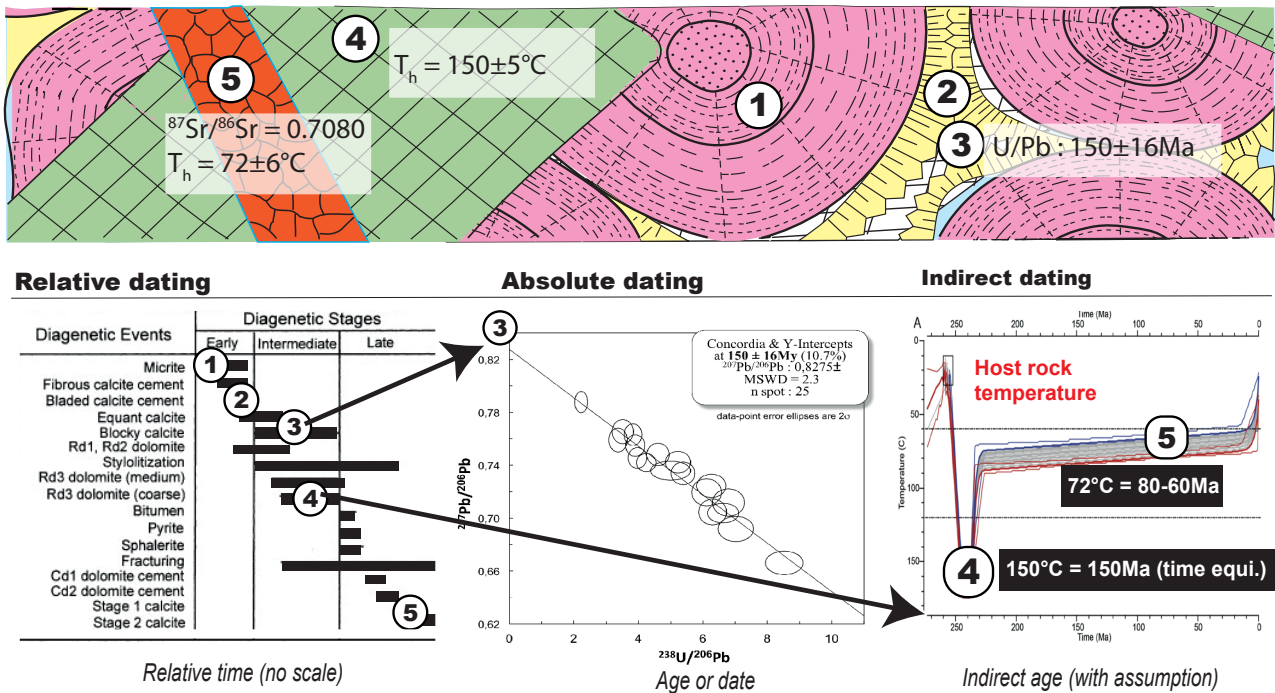


Figure 1.9. Synthèse des trois approches (relative, absolue et indirecte) couramment utilisées pour « mesurer » le temps en diagenèse. Cette figure illustre un cas théorique de mise en correspondance des données de la chronologie relative avec des méthodes de datations indirectes et absolues. La corrélation de ces différentes approches permet ici d'avoir au final une bonne connaissance du timing des différentes phases de la diagenèse.

Il est couramment reconnu que les minéraux distinctifs du domaine sédimentaire (e.g. silicate, carbonate, sulfate) incorporent souvent des quantités trop faibles des éléments permettant leur datation radiométrique (e.g. Rb, U, Sm). De plus ces minéraux sont souvent assujettis à la recristallisation ou à la perte/gain d'isotopes lors des interactions eau-roche (Lundegard, 1989). Ces caractéristiques rendent ces méthodes très peu répandues dans le domaine sédimentaire (Rasmussen, 2005).

Les approches plus communément utilisées pour la caractérisation du temps en diagenèse reposent souvent sur la mise en correspondance des données de la chronologie relative avec des méthodes de datations indirectes (telle que la composition en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonates marins). Il existe en effet trois approches pour « mesurer » le temps en diagenèse, chacune présentant des principes et limites d'application importantes, i) la datation relative, ii) la datation indirecte, iii) la datation absolue.

La **datation relative** consiste à déterminer l'ordre relatif d'occurrence des modifications diagénétiques qui se sont mises en place dans une roche. Elle conduit à l'établissement d'une paragenèse minérale qui fournit un cadre de référence chronologique des événements de la diagenèse, par des principes pétrographiques de superposition, de recoupement ou d'inclusions. La datation relative est une approche très fréquemment employée, qui permet de dater facilement les événements les uns par rapport aux autres, mais ne donne ni leurs durées exactes, ni leurs âges absolus. De plus, Il sera difficile d'établir la chronologie d'événements progressifs et continus dans le temps, tels que des recristallisations de micrite ou des surcroissances continues de ciments diagénétiques.

Les méthodes de **datation indirecte** reposent sur la comparaison des propriétés physiques ou chimiques encodées dans un minéral (ex. température de formation et/ou composition $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), avec des variations régionales ou séculaires de ces mêmes paramètres. Pour illustrer la démarche, nous pouvons prendre comme exemple la composition isotopique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'un carbonate précipité à partir de l'eau de mer. Comme les carbonates ne contiennent en général pas de Rb, leur teneur en ^{87}Sr demeure constante et reflète celle de l'eau de mer à l'époque de leur formation (NB ; il faut néanmoins s'assurer que des argiles ou d'autres impuretés contenant du Rb sont absentes des carbonates étudiés). Ainsi, si l'on compare la $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurée dans un carbonate marin d'âge inconnu, avec la charte reconnue d'évolution des ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer au cours des temps géologiques (GSSC ; Howarth and McArthur, 1997), il est possible d'estimer indirectement l'âge de précipitation de ce carbonate. Ce principe de datation indirecte est quelques fois utilisé en diagenèse pour dater la formation de carbonate marins, de ciments marins précoces ou de dolomitisation secondaire par des eaux marines.

Néanmoins, la justesse et la précision de cette méthode va dépendre de la courbe d'évolution du strontium à l'échelle mondiale, qui varie considérablement avec l'âge (et se chevauche certaines fois), ainsi que d'autres variables externes telles que les apports détritiques de Sr continentaux qui peuvent faire varier significativement la composition de l'eau de mer. Ce même principe de méthode de datation indirecte peut être appliqué avec des températures d'inclusions fluides, en estimant des âges de cristallisation par comparaison avec l'histoire thermique supposée de la région (e.g. Haszeldine *et al.*, 1984).

La **datation absolue** par radiochronologie permet de mesurer l'âge absolu d'un événement géologique ponctuel, comme par exemple la datation de la formation d'un minéral. Différents chronomètres peuvent être employés, tels que l'U-Pb, Nd/Sm, ou Rb/Sr par exemple. Néanmoins, les minéraux diagénétiques les plus courants (e.g. carbonate, silicate, sulfate) incorporent souvent des quantités trop faibles de ces éléments pour les rendre facilement datables. Une des méthodes les plus utilisées en diagenèse est la datation des illites par $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Clauer *et al.*, 2004). La datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ nécessite une attention particulière pour séparer les différentes granulométries argileuses, afin d'éviter les mélanges d'argile de différentes origines (e.g. détritique, diagénétique).

L'âge des surcroissances de Feldspaths potassiques peut également être daté par cette méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Plus spécifiquement, le potentiel de la datation U-Pb a été démontré il y a plus de 20 ans sur des calcites secondaires par Smith *et al.*, (1991), en utilisant une approche par TIMS (Spectromètre de masse à ionisation thermique). Néanmoins, cette méthode requière des quantités importantes de carbonate et/ou des phases très riches en Uranium. De plus, elle implique un protocole d'enrichissement isotopique en salle blanche (*c.f.* Isotopic Dilution ID-TIMS) qui est très lourd d'un point de vue méthodologique. Ces différents paramètres limitent grandement l'applicabilité de cette approche, et ont conduit à un nombre de publications limité depuis 25 ans (environ 50 articles de datation U-Pb de carbonates). Plus récemment (2014), une nouvelle approche de datation U-Pb de carbonates par un système d'ablation laser (LA), directement connecté à un ICP-MS, semble très prometteuse pour la datation in situ de microquantités de carbonate, échantillonné directement sur lame mince ou surface polie de roche. A notre connaissance, il existe 8 publications axées sur la datation de carbonates par cette méthode, qui sera un des objets centraux de ce présent travail de thèse (voir chapitre 2).

CHAPITRE 2

APPORTS DE LA THERMOMÉTRIE Δ_{47} ET DU CHRONOMÈTRE U-Pb POUR L'ÉTUDE DE LA DIAGENÈSE DES CARBONATES

1. La thermométrie Δ_{47} appliquée aux carbonates diagénétiques

Depuis la découverte des isotopes (Thomson, 1913), et du fait que les fractionnements isotopiques entre les molécules dépendent de l'équilibre thermodynamique (Bigeleisen et Mayer, 1947) et de la cinétique des réactions (Bigeleisen et Wolfsberg, 1958), il y eut deux avancées majeures dans l'application des isotopes stables en géosciences : la mesure des fractionnements indépendants de la masse (Clayton *et al.*, 1973) et l'avènement de la géochimie des « clumped isotopes » (Eiler and Schauble, 2004). La deuxième s'intéresse au « clumping », c'est-à-dire aux liaisons entre deux isotopes rares dans les structures moléculaires de gaz ou de minéraux. Le premier champ d'application est la thermométrie Δ_{47} des carbonates (Ghosh *et al.*, 2006; Schauble *et al.*, 2006), qui sera l'objet central de ce travail de thèse.

Le thermomètre Δ_{47} est basé sur le contrôle de la température sur la formation de groupements carbonates $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ au sein d'un minéral de carbonate. A basse température, les liaisons entre les isotopes lourds $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ sont thermodynamiquement favorisées tandis qu'à très haute température, l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ tend vers une distribution aléatoire (Eiler, 2007 ; Fig 2.1). Ce nouveau thermomètre est particulièrement intéressant puisqu'il ne requiert pas de connaître la composition isotopique du fluide à partir duquel les carbonates précipitent (Schauble *et al.*, 2006 ; Eiler, 2007) et est applicable à toutes les minéralogies carbonatées (Bonifacie *et al.*, 2017a). Ces caractéristiques ont suscité une expansion très rapide de cet outil pour des applications en paléoclimatologie (*e.g.* Finnegan *et al.*, 2011; Price and Passey, 2013 ; Petersen and Schrag, 2014; Kele *et al.*, 2015; Grauel *et al.*, 2016), en paléo-altimétrie (Huntington *et al.*, 2010), ou encore pour reconstruire les conditions de diagenèse des carbonates et des interactions eau-roche (Bristow *et al.*, 2011; Budd *et al.*, 2013; ; Loyd *et al.*, 2013, 2012 ; Dale *et al.*, 2014; Sena *et al.*, 2014 ; Hodson *et al.*, 2015; Shenton *et al.*, 2015; Luetkemeyer *et al.*, 2016; Millán *et al.*, 2016).

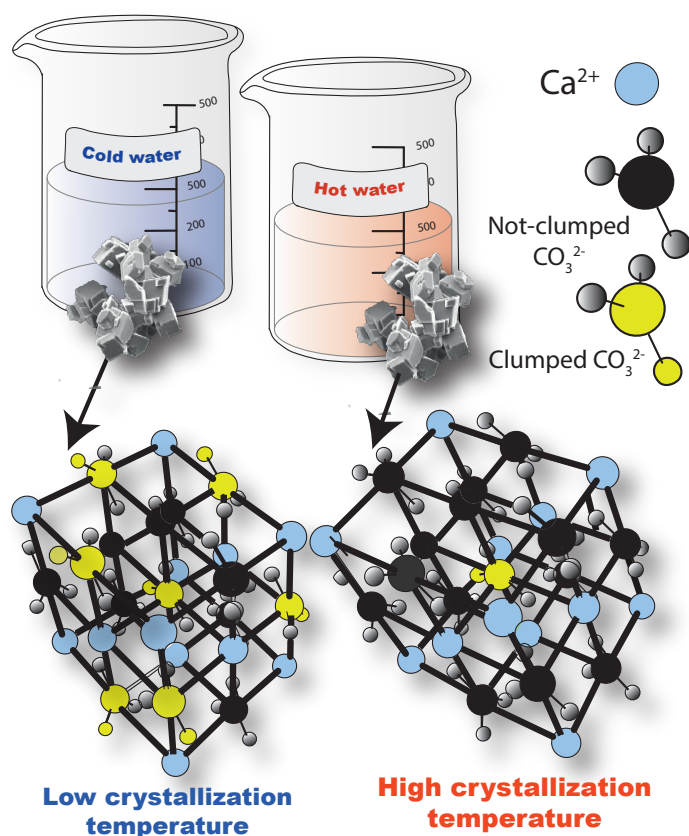


Figure 2.1. Représentation schématique du principe de la thermométrie Δ_{47} . Cette figure illustre la distribution attendue de liaisons entre carbone et oxygène dans des calcites précipitées en eau froide (à gauche) et en eau chaude (à droite). Les groupements carbonates présentant des liaisons entre deux isotopes rares sont colorés ici en jaune (majoritairement $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, mais aussi $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$). Les groupements ne contenant qu'un seul ou aucun isotope rare (*e.g.* $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$) sont représentés en noir. Les cations Ca^{2+} sont en bleu. Pour faciliter la clarté de la figure, les abondances relatives des espèces « clumpées » sont grandement exagérées.

Initiée en 2006, la thermométrie Δ_{47} des carbonates a connu en une décennie des avancées significatives, tant au niveau méthodologique, qu'au niveau des connaissances nécessaires pour des interprétations robustes et géologiquement correctes. En effet, nous pouvons noter de récents progrès substantiels sur la mesure même du Δ_{47} (Hu *et al.*, 2014 ; Meckler *et al.*, 2014; Petersen and Schrag, 2014 ; Fiebig *et al.*, 2015; Müller *et al.*, 2017) et sur la correction à posteriori des données (Huntington *et al.*, 2009; Dennis *et al.*, 2011; Bernasconi *et al.*, 2013; Daëron *et al.*, 2016 ; Schauer *et al.*, 2016), permettant d'acquérir des données de Δ_{47} de plus en plus précises (et justes) sur des quantités de carbonates analysées de plus en plus petites. En parallèle, dans l'objectif ultime d'interpréter au mieux les données Δ_{47} obtenues, ces trois dernières années ont vu une amélioration nette des connaissances fondamentales sur : i/ comment convertir les données de Δ_{47} issues de différents laboratoires en températures les plus précises possibles (*e.g.* Bonifacie *et al.*, 2017; Kelson *et al.*, 2017) ; ii/ la systématique du Δ_{47} des espèces du système DIC et l'influence indirecte des conditions de précipitation sur l'équilibre isotopique (Hill *et al.*, 2014; Tripathi *et al.*, 2015; Watkins and Hunt, 2015) ou encore iii/ les potentielles limites d'application de la thermométrie sur des carbonates assujettis à de fortes variations de température après leur précipitation (Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler, 2015).

L'objectif de ce chapitre est d'exposer un bilan des connaissances actuelles sur les spécificités d'application et d'interprétation de la thermométrie Δ_{47} lorsqu'elle est appliquée sur des carbonates diagénétiques, souvent assujettis à des variations importantes de températures, de pression et de chimie des fluides. Ce chapitre expose en premier lieu les bases théoriques de ce thermomètre, ainsi que la notation Δ_{47} et le principe de normalisation à la distribution aléatoire. Nous présenterons ensuite l'état de l'art sur les calibrations du Δ_{47} avec la température et justifierons notre choix de la calibration la plus appropriée pour l'étude de la diagenèse.

Nous exposerons ensuite le potentiel du Δ_{47} pour reconstruire la composition isotopique en oxygène des eaux à partir desquelles les carbonates ont précipité ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) et ainsi mieux évaluer les interactions eau-roche dans les roches carbonatées. Nous présenterons ensuite les connaissances actuelles sur l'influence potentielle des conditions de précipitation (*e.g.* salinité, pH) sur la composition Δ_{47} enregistrées par les carbonates. Enfin, nous exposerons les connaissances sur les modifications potentielles du Δ_{47} pour des carbonates soumis à des températures élevées pendant des temps géologiques, pouvant biaiser l'interprétation des données de Δ_{47} . En dernier lieu, nous mettrons en perspective comment ce travail de thèse contribue, grâce à l'analyse d'échantillons naturels, à la précision de ces connaissances théoriques obtenues en laboratoire.

1.1. Principe, notation Δ_{47} et concept de la normalisation à la distribution aléatoire

La formation préférentielle des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ au sein des carbonates ($\text{X}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ avec X étant le plus communément Ca, Mg ou Fe) est régie par la préférence thermodynamique de deux isotopes lourds à se lier l'un à l'autre pour minimiser l'énergie des molécules dans le solide (Wang *et al.*, 2004). La figure 2.2 illustre l'équation de la réaction d'échange isotopique interne au minéral. Cette propriété confère à la thermométrie Δ_{47} un avantage de taille puisque, contrairement à la thermométrie $\delta^{18}\text{O}$, elle ne dépend pas de la composition isotopique de l'eau dans laquelle les carbonates précipitent. La constante d'équilibre (K_{eq}) de cette réaction varie avec la température uniquement. Elle traduit la proportion relative des molécules doublement substituées ($\text{X}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$) dans le réseau cristallin du carbonate. Quand la température augmente, le K_{eq} se rapproche progressivement de sa valeur pour une distribution stochastique et l'abondance des molécules doublement substituées diminue (Fig. 2.2). Grâce à ces propriétés, ce thermomètre a connu un développement exponentiel depuis dix ans.

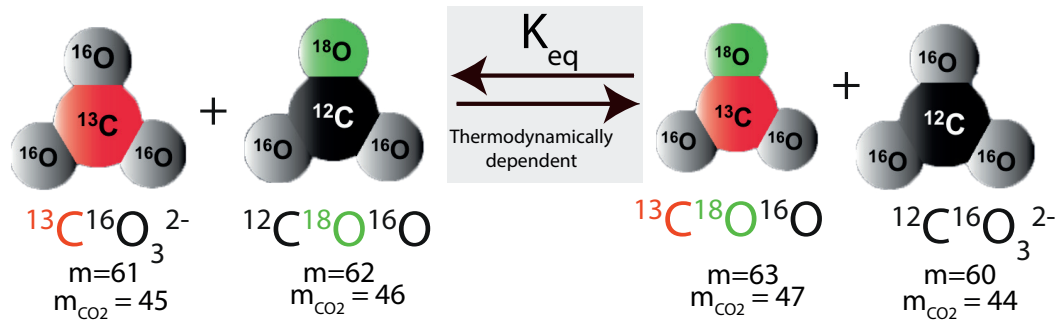


Figure 2.2 : Réaction d'échange isotopique interne au minéral. La constante d'équilibre (K_{eq}) de cette réaction varie avec la température et traduit une plus forte ou une faible proportion des molécules doublement substituées ($X^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$) dans le réseau cristallin du carbonate en fonction de la température du milieu. Quand la température augmente, le K_{eq} se rapproche progressivement de sa valeur pour une distribution stochastique et l'abondance des molécules doublement substituées diminue (Cf. Fig. 2.1). Modifié d'après Eiler, 2007.

Il n'est pas possible de mesurer l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ directement dans le carbonate via les techniques analytiques existantes actuellement. Le nombre de liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dans le cristal de carbonate est mesuré dans le CO_2 issu de la réaction de digestion à l'acide phosphorique de ce carbonate. La notation Δ_{47} exprime l'excès (ou la surabondance) de l'isotopologue $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ de masse 47 mesuré dans le CO_2 extrait, relativement à l'abondance de ce même isotopologue attendu si l'échantillon avait une distribution aléatoire. Les compositions Δ_{47} sont exprimées en ‰ et définies comme suit :

$$\Delta_{47} = \left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \times 1000$$

Où R^{47} , R^{46} , R^{45} sont respectivement les rapports de l'abondance des isotopologues du CO_2 de masse 47, 46 et 45 relativement à l'abondance de l'isotopologue de masse 44 (le plus abondant). R^{47*} , R^{46*} , R^{45*} sont ces mêmes rapports si l'échantillon avait une distribution aléatoire, calculés conjointement à partir des rapports d'abondance $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'échantillon en supposant que l'échantillon suit une relation de fractionnement dépendant de la masse entre R^{17} et R^{18} (Santrock *et al.*, 1985 ; Brand *et al.*, 2010). Les rapports R^{47*} , R^{46*} , R^{45*} dépendent donc des compositions $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de l'échantillon.

1.2. Les calibrations Δ_{47} -temperature applicables aux domaines de hautes températures

Ces dix dernières années, de nombreuses études ont expérimentalement défini la relation $\Delta_{47} - 1/T^2$ pour différents types de carbonates inorganiques ou biogéniques (Ghosh *et al.*, 2006 ; Dennis and Schrag, 2010; Thiagarajan *et al.*, 2011; Saenger *et al.*, 2012; Henkes *et al.*, 2013; Eagle *et al.*, 2013; Zaarur *et al.*, 2013 ; Came *et al.*, 2014; Douglas *et al.*, 2014; Fernandez *et al.*, 2014; Tang *et al.*, 2014; Wacker *et al.*, 2014; Kele *et al.*, 2015; Kluge *et al.*, 2015; Tripathi *et al.*, 2015 ; Spooner *et al.*, 2016; Winkelstern *et al.*, 2016; Bonifacie *et al.*, 2017b; Kelson *et al.*, 2017).

Ces études couvrent une large gamme de température de -1 à 350 °C, la plupart des études s'étant focalisées sur des températures inférieures à 40-50°C, et sur une grande diversité de carbonates : calcites, aragonites, dolomites et sidérites inorganiques, travertins calcitiques et aragonitiques, groupe carbonatés des apatites, oolithes, coraux, bivalves, brachiopodes, foraminifères et coccolithes (voir toutes les données regroupées en Fig. 2.3.A). Pour une même température de formation, les données de calibration Δ_{47} publiées sont très dispersées (jusqu'à 0.1‰ aux basses températures) et sources de nombreuses discussions jusqu'à peu dans la communauté. A titre d'exemple, nous observons une variation des données de Δ_{47} de plus de 0.07‰, correspondant à une incertitude sur la température supérieure à $\pm 15^\circ\text{C}$ autour de 25°C et 30° à 100°C.

En 2017, deux études menées en parallèle ont permis des avancées majeures quant à la compréhension de l'origine de la dispersion observée, majoritairement due aux corrections des données post-acquisition (Bonifacie *et al.* 2017 ; et Kelson *et al.* 2017) et à l'existence d'une calibration universelle pour tous les carbonates et tous les laboratoires (Bonifacie *et al.*, 2017 ; Fig. 2.3.B). Cette étude est d'une importance capitale puisqu'elle permet de diminuer drastiquement les incertitudes lors des reconstructions de températures réalisées avec les données de Δ_{47} issues de différents laboratoires en utilisant la calibration $\Delta_{47}-1/T^2$ définie sur la base de 103 moyennes de Δ_{47} sur calcite, aragonite, dolomite et sidérite et sur la gamme 1-350°C, issues de sept laboratoires différents (IPGP, Caltech, ETH Zurich, et les universités de Johns Hopkins, Frankfort, Tulane, et Michigan ; Henkes *et al.*, 2013; Fernandez *et al.*, 2014; Tang *et al.*, 2014; Wacker *et al.*, 2014; Defliese *et al.*, 2015; Kele *et al.*, 2015; Bonifacie *et al.*, 2017) et retraitées à posteriori avec une propagation d'erreur adéquate (Figure 2.B). L'équation utilisée au cours de cette thèse est donc l'équation [3] de Bonifacie *et al.* (2017) :

$$\Delta_{47\text{CDES25}} = 0.0422 (\pm 0.019) * 10^6 / T^2 + 0.2182 (\pm 0.0207)$$

Avec température T en Kelvin, Δ_{47} transféré dans le référentiel « absolu » (CDES pour Carbon Dioxide Equilibrated Scale) pour une digestion à 25°C (voir détails dans le chapitre 4), et les incertitudes données pour l'intervalle de confiance à 95% (et les plus faibles publiées à ce jour). Il est à noter que le caractère universel de cette calibration est confirmé en parallèle (et indépendamment) par : 1/ les travaux de Kelson *et al.* (2017) qui ont étudié 56 calcites inorganiques précipitées entre 6 et 86 °C (aussi reporté en figure 2.3.B en violet). Ces données sont corrigées avec les paramètres de Brand *et al.* (2010) et sont comprises dans l'enveloppe de confiance à 95% de la calibration inter-laboratoire de Bonifacie *et al.* (2017). 2/ Le fait qu'il est impossible de distinguer l'équation de Bonifacie *et al.* (2017) de la prédiction théorique de l'évolution du Δ_{63} de la calcite (Figure 2.3.B ; donnée Schauble, 2006 et à laquelle on ajoute le facteur de fractionnement Δ^* de (Guo *et al.*, 2009 ; Figure 2.3.B).

Il est aussi à noter qu'au dernier workshop international sur les clumped isotopes (6ème-ICIW, organisé à l'IPGP) Alvaro Fernandez (ETH Zurich) a montré par une approche statistique poussée que la calibration de Bonifacie *et al.* (2017) était très cohérente avec Kele *et al.* (2015) et Kelson *et al.* (2017) et probablement la plus robuste/universelle à ce jour. Par conséquent, dans cette thèse, nous ne discutons plus des calibrations publiées antérieurement à 2017 et utilisons exclusivement la récente calibration de Bonifacie *et al.* 2017 pour convertir les données Δ_{47} en températures absolues.

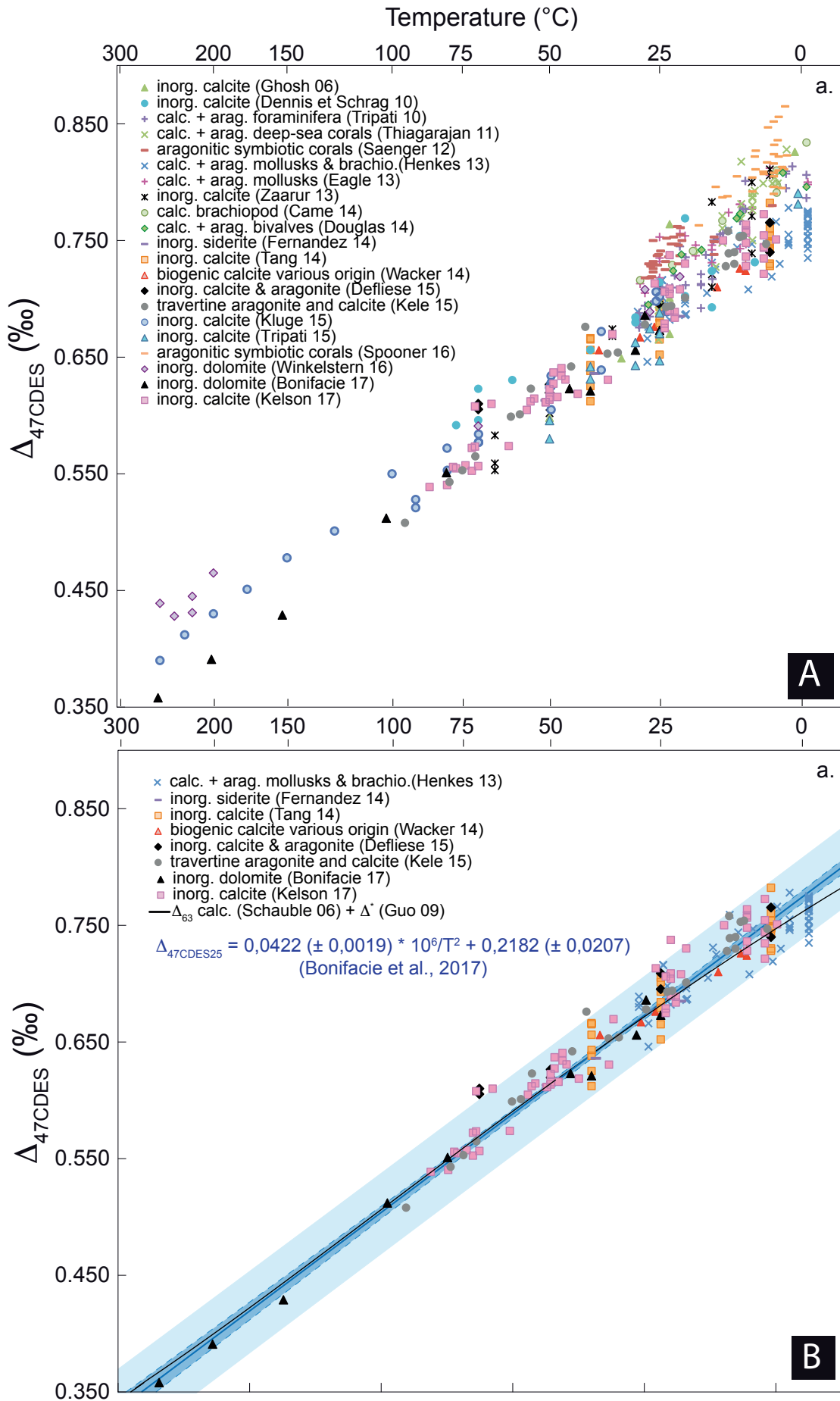


Figure 2.3. Les calibrations Δ_{47} – température. *A. Compilation des données de calibrations $\Delta_{47} - 1/T^2$ publiées en dix ans pour une gamme de température allant de -1 à 350°C. Chaque point correspond à une moyenne de plusieurs réplicas sauf pour les données issues de Zaarur et al. (2013) où un point correspond à une analyse. Les incertitudes ne sont pas représentées pour ne pas surcharger la figure. Nous avons choisi de faire figurer les données plutôt que les calibrations publiées, car ces relations $\Delta_{47} - 1/T^2$ sont très sensibles au nombre de données intégrées et à la gamme de température considérée, comme démontré par Bonifacie et al. (2017) et Kelson et al. (2017). Figure modifiée d'après Bonifacie et al. (2017) et compilation complète depuis Katz (2017). B. Compilation des données issues de l'équation [3] de la calibration $\Delta_{47} - 1/T^2$ de Bonifacie et al. 2017 et la calibration de Kelson et al (2017). Courbe noire = prédiction théorique du Δ_{47} à l'équilibre (calculée d'après Schauble et al., 2006 et Guo et al., 2009). L'enveloppe en bleue foncée représente l'incertitude à 95% d'intervalle de confiance sur la calibration de Bonifacie et al. (2017). L'enveloppe en bleu clair figure l'incertitude à 95% pour une reconstruction de température à partir d'une seule mesure de Δ_{47} . Figure modifiée d'après Bonifacie et al. (2017) et compilation d'après Katz, (2017)*

1.3. Mesure du couple $T\Delta_{47} / \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ et apport pour l'étude des interactions eau-roche

La diagenèse minérale dans les roches résulte des interactions entre les minéraux et des fluides (aqueux ou gaz éventuellement) sur des périodes de temps géologiques. L'étude de la diagenèse a pour but de décrire, quantifier et prédire les changements de composition chimique, isotopique et minéralogique des phases solides et liquides dans des systèmes naturels, à différentes échelles spatiales et temporelles. Lorsqu'une eau de subsurface percole des roches carbonatées, différents scénarios d'échanges des isotopes de l'oxygène peuvent se produire entre l'eau et la roche. Veuillez noter que les deux modèles présentés ci-dessous simulent des équilibres isotopiques itératifs en oxygène (*i.e.* qui sont fait ou répétés plusieurs fois) entre la roche et les fluides dans le cours des modifications diagénétiques successives. Ces modèles considèrent qu'à chaque nouvelle étape de précipitation ou recristallisation du carbonate (identifié par des numéro 1 à 3 sur la figure 2.4), la signature isotopique de la roche et des fluides s'équilibre, par bilan de masse, sans prendre en considération de possibles changements de porosité (Banner and Hanson, 1990).

(1) « Système ouvert » : Si le système hydrogéologique le permet, des additions continues d'eau percolent massivement le réservoir et induisent le remplacement systématique des volumes d'eau à chaque étape des réactions diagénétiques successives : on parle alors d'interaction eau-roche en « système ouvert » (Fig. 2.4.A). Ainsi, ces masses d'eau auront des compositions géochimiques et isotopiques très peu affectées par la roche, et présenteront des $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ caractéristiques de leur composition originelle (trait bleu sur la figure 2.4), ici considérées avec une source constante d'eau à composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$. Dans ce type de système, les températures diminuent le coefficient de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre l'eau et la roche, ce qui conduit à la précipitation de carbonates néoformés avec des compositions isotopiques en oxygène $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de plus en plus proches de celles des eaux originelles (courbe rouge figure 2.4.A). On utilise ici le terme de roches « tamponnées par les fluides ».

(2) « Système fermé » : si le système hydrologique présente de faibles volumes/débits d'eau et/ou des temps de résidence plus importants, les eaux ne seront pas ou peu renouvelées dans le réservoir. Ce scénario peut être ici être schématisé par des cellules de circulation convectives ou la même eau originelle est continuellement réinjecté dans le système. Dans ce contexte, la composition isotopique en oxygène de l'eau sera progressivement influencée par celle de la roche encaissante, tendant à se

de celle-ci avec l'augmentation des températures. On utilise ici le terme de fluides « tamponnés par la roche ». Les eaux du réservoir vont alors progressivement s'enrichir en ^{18}O en réponse à l'augmentation des températures. La précipitation ou recristallisation de carbonate dans de telles conditions ne générera pas de variation significative dans les compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des différentes générations de minéraux néoformés.

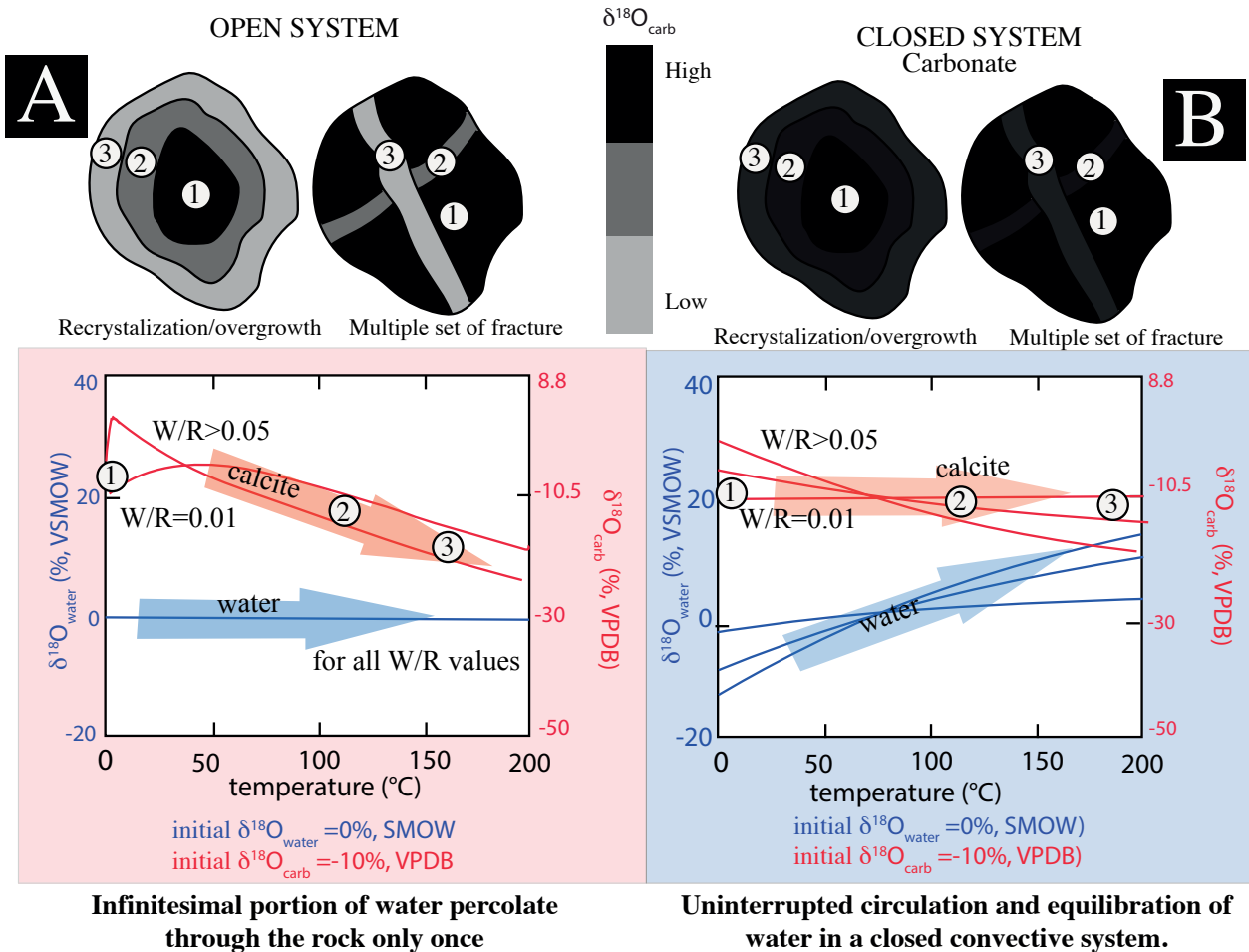


Figure 2.4. Prédiction de l'évolution des compositions isotopiques en oxygène des eaux et des carbonate ($0 < T < 200$) en systèmes hydrogéologiques ouverts (Cas A) ou fermés (Cas B). Les évolutions des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (traits rouges) et $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (traits bleus) présentées en panneaux A et B sont calculées en utilisant les équations de Banner et Hanson (1990). Les conditions initiales sont $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -10\text{‰}$. Les schémas en partie supérieure représentent l'évolution supposée du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de la roche en fonction de chaque scénario considéré (c.f. roche tamponnée par les fluides ou fluides tamponnés par la roche). Les différentes droites montrent les solutions respectives de ces deux modèles, pour l'eau (bleu) et la roche (rouge), et pour différentes valeurs de rapport eau-roche (dénote W/R). Les flèches bleues et rouges illustrent la tendance générale de chaque modèle à faire varier la relation entre température, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Les interactions eau-roche réelles se situent quelque part entre ces deux cas extrêmes (ouvert versus fermé). L'équation de fractionnement eau-calcite utilisée est celle de Kim and O'Neil, (1997). Figure modifiée d'après Huntington and Lechler, (2015)

Comprendre la nature de ces interactions isotopiques eau-carbonate est difficile sur la base seule du thermomètre $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates, car cela nécessite de connaître simultanément : (1) la température des interactions successives (2) la composition isotopique de la phase minérale qui a subi des interactions (3) la composition isotopique de l'eau qui interagit avec la roche et (4) les ratios eau-roche. Néanmoins, avec l'émergence du thermomètre Δ_{47} , la température de formation ou précipitation d'un carbonate peut maintenant être déterminée de manière indépendante à sa composition isotopique en oxygène. Ainsi, lorsqu'une valeur de température Δ_{47} est combinée avec la mesure du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ puis transposée dans l'équation d'équilibre isotopique en oxygène entre eau et carbonate (dans cette thèse Kim et O'Neil, 1997 pour calcite et Horita, 2014 pour dolomite), la composition isotopique en oxygène du fluide originel ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) peut ainsi être directement reconstruite sans hypothèse. Cette nouvelle opportunité permet l'acquisition simultanée et indépendante d'un couple T $\Delta_{47}/\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ à partir d'un échantillon singulier de carbonate et constitue une avancée primordiale pour l'étude de la diagenèse, notamment pour (1) résoudre simultanément l'évolution isotopique en oxygène des roches et des fluides pour chaque modification diagénétique, (2) déterminer si les conditions d'altération diagénétique étaient en systèmes ouverts (roches tamponnées par les fluides) ou fermés (fluides tamponnés par les roches) et (3) quantifier les rapports eau-roche.

1.4. Influence de la chimie des fluides et des conditions de précipitation sur le Δ_{47}

Outre les variations de température et de pression reconnues dans les bassins sédimentaires, les eaux naturelles qu'ils contiennent possèdent aussi une grande diversité de composés dissous, d'origine minérale ou organique. La charge totale dissoute (Total Dissolved Salt, TDS en mg/l-1) des eaux de bassins sédimentaires varie dans une gamme très large, de quelques mg/l⁻¹ à plusieurs centaines de mg/l⁻¹ (Brosse and Battani, 2012). Il est de plus reconnu que le pH des eaux diminue significativement avec l'augmentation de la chlorinité et/ou la présence de gaz carbonique (CO_2). Les valeurs in situ de pH des eaux de formation restent néanmoins très peu connues et difficilement mesurables (voir Kharaka and Hanor, 2007 pour plus de détails). Ainsi, une attention particulière doit être apportée à l'influence potentielle de ces paramètres dans le contexte de l'application du Δ_{47} en conditions diagénétiques.

En effet, lors de la précipitation d'un carbonate, les proportions entre les différentes espèces du DIC (carbone inorganique dissout), ainsi que leurs valeurs de fractionnement isotopique entre l'eau et le DIC sont contrôlées en premier lieu par le pH de la solution, puis dans un deuxième temps par la température, la salinité et la pression. Il a été suggéré que les valeurs Δ_{47} des différentes espèces du DIC (Hill *et al.*, 2014; Tripathi *et al.*, 2015) peuvent présenter des écarts significatifs, jusqu'à 0.060‰ entre les ions HCO_3^- et le CO_3^{2-} à 25°C. Ainsi, si la précipitation s'opère dans un contexte où les espèces du DIC ne sont pas à l'équilibre, il est alors possible que le carbonate formé ait une signature héritée des sources du DIC, ce qui impacterait sa composition Δ_{47} et l'estimation des températures qui en résulteraient. Les écarts de valeurs Δ_{47} entre les différentes espèces du DIC étant constant avec la température, il est envisageable qu'un tel paramètre affecte aussi les compositions Δ_{47} de carbonates diagénétiques précipités à haute température. Connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre isotopique des différentes espèces du DIC est primordial pour savoir si le taux de précipitation du carbonate peut impacter la composition Δ_{47} du carbonate. A titre d'exemple, pour un pH de 8.2, l'équilibre isotopique du DIC est atteint en seulement 9h à 25°C et 88h à 5°C (Watkins *et al.*, 2013), ce qui suggère que des vitesses de croissance de carbonate trop rapides peuvent engendrer des déséquilibres dans les espèces du DIC qui vont se répercuter dans les compositions Δ_{47} . Il n'existe à ce jour aucune relation claire entre taux de précipitation et déséquilibre isotopique du Δ_{47} .

En revanche, il est possible de suggérer que les conditions de hautes températures, associées aux systèmes diagénétiques, diminuent drastiquement le temps d'équilibre isotopique nécessaire entre les espèces du DIC et limitent ces problèmes de fractionnements cinétiques liés à des vitesses de croissance trop rapides.

En parallèle, Kluge and John, (2015) ont testé expérimentalement l'influence potentielle de fortes concentrations ioniques en sel de Na, Mg et Ca sur l'équilibre isotopique du Δ_{47} . Dans cette étude, les auteurs ont fait précipiter un ensemble de calcites par ajout de différentes solutions ioniques, et sous des conditions de températures entre 23° et 91°C. Quatre conditions de précipitations différentes ont été testées : (1) pas d'ajout de sel (2) ajout de NaCl jusqu'à 375g/L (3) ajout de CaCl₂ jusqu'à 200g/L (4) ajout de MgCl₂ jusqu'à 150g/L. Excepté pour les échantillons précipités par ajout de CaCl₂, aucune différence significative de composition Δ_{47} n'a été observée entre tous les carbonates précipités à la même température. Ces résultats semblent ainsi démontrer l'absence d'effet significatif de la salinité sur les compositions Δ_{47} pour les systèmes NaCl et MgCl₂. En revanche, l'écart observé de composition Δ_{47} est de 0.003‰ par mole de CaCl₂ ajouté et s'exprimerait par une surestimation des températures Δ_{47} de 10°C à 25°C, 20°C à 100°C et 40°C à 200°C dans le cas d'une précipitation par des fluides sursaturés à 150g/L de CaCl₂.

1.5. Modification potentielle du Δ_{47} primaire par diffusion à l'état solide

Pour une reconstruction réaliste des températures de formation des carbonates, il est indispensable que le Δ_{47} acquis lors de la précipitation et/ou recristallisation soit préservé au cours des temps géologiques. Néanmoins, l'organisation originelle des isotopes au sein d'un carbonate (c'est à dire les liaisons acquises au moment de la cristallisation), et donc sa composition Δ_{47} , est susceptible d'être modifiée après sa formation, si le carbonate est soumis à un régime thermique fort. De telles modifications s'opèrent de manière interne au cristal de carbonate et peuvent changer significativement la composition Δ_{47} d'un carbonate sans changement notable de sa composition isotopique dite « bulk » ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), de sa concentration élémentaire (Mg, Ca, Mn), ni de sa texture minéralogique. Ce processus est dénommé « diffusion à l'état solide » ou « rééquilibration thermique » (Dennis and Schrag, 2010; Passey and Henkes, 2012 ; Henkes *et al.*, 2014).

Ces processus de reequilibration peuvent être simplifiés en trois étapes majeures : (1) A partir d'un seuil critique de température et de temps (voir figure 2.5), les compositions Δ_{47} originelles (ou Δ_{47} primaire) vont se redistribuer pour tendre vers un arrangement ¹³C–¹⁸O à l'équilibre avec la température d'enfouissement du carbonate (*c.f.* numéro 3 et 4 de la figure 2.5.C). Ceci se traduit par une diminution de la composition Δ_{47} (*i.e.* une perte des liaisons ¹³C–¹⁸O au cours du réchauffement) et donc par une augmentation significative des températures Δ_{47} sans aucune recristallisation du carbonate. On parlera alors de **température Δ_{47} apparentes**. (2) Lorsque les températures d'enfouissement continuent d'augmenter, les $T\Delta_{47}$ vont progressivement atteindre l'équilibre avec les températures du milieu (numéro 4 figure 2.5.C) car l'énergie d'activation du milieu est suffisamment importante pour induire un rééquilibrage total et constant des isotopes au sein du réseau. On parlera alors de **$T\Delta_{47}$ à l'équilibre** (3) Néanmoins, lors du refroidissement, lorsque les températures d'enfouissement diminuent en dessous d'un seuil critique, l'énergie d'activation diminue n'est plus suffisante pour induire un reequilibrage, induisant l'enregistrement d'une température Δ_{47} dite de température Δ_{47} **de blocage** (numéro 5 figure 2.5).

Les connaissances actuelles sur ce processus proviennent majoritairement d'expériences de chauffe réalisées en laboratoire sur des calcites inorganiques, des coquilles de brachiopodes et des apatites inorganiques (Passey et Henkes. 2012, Henkes *et al.* 2014, Stolper et Eiler. 2015). Ces expériences ont permis aux auteurs de contraindre les paramètres d'Arrhenius, permettant de résoudre la relation entre température de chauffe, temps d'exposition et progression de la réaction de réorganisation des liaisons ^{13}C - ^{18}O . Ceci a permis l'établissement de modèles de réorganisation thermique extrapolables aux échelles de temps géologiques (Figure 2.5). Dans l'ensemble, ces modèles sont en accord sur le fait que « l'activation » de la réorganisation des isotopes de manière interne au minéral suit des lois cinétiques dépendantes de la température et du temps. Plus spécifiquement, il a été observé que la réaction globale suit deux sous-étapes réactionnelles clairement distinctes : i) une réaction cinétique initiale de second ordre suivi par ii) une seconde réaction cinétique plus lente et de premier ordre.

Il existe cependant des divergences importantes entre les modèles de Passey et Henkes. (2012) (précisé dans Henkes *et al.* (2014)) et celui de Stolper *et al.* 2015. En effet, par évaluations successives des rééquilibres prédits, Henkes *et al.* (2014) suggèrent que la première étape de la réaction (réaction cinétique de second ordre) peut être négligée pour des conditions de chauffe inférieures à 150-200°C et concluent alors que la réorganisation des liaisons ^{13}C - ^{18}O dans un carbonate peut être mathématiquement simplifiée et modélisée par des lois cinétiques de premier ordre, donnant ainsi une relation simple et linéaire entre le paramètre d'Arrhenius, la température et le taux de réaction (*i.e.* « *First-order approximation model* »). D'après ce modèle, un carbonate chauffé à 100°C pendant moins de 100 Ma ne sera pas affecté par une altération de sa composition Δ_{47} primaire. En revanche, Stolper et Eiler. 2015 proposent des mécanismes plus complexes par réactions d'échanges et de diffusions couplées des isotopologues (*i.e.* Paired reaction diffusion model ; *e.g.* entre le $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$) à l'état solide entre des molécules voisines, influençant plus significativement la formation ou la destruction de nouveaux isotopologues dans des conditions de températures plus modérées. Ainsi, ces derniers auteurs supposent que la première étape de la réaction engendre des réorganisations non négligeables sous des gammes de température aussi faibles que 75-150°C, et doivent par conséquent être prise en considération. D'après ce dernier modèle, les premiers changements de composition Δ_{47} , exprimés par une augmentation légère des températures Δ_{47} de 1°C, pourraient commencer pour une calcite chauffée à 75°C pendant 100Ma, et continuer ensuite significativement ($T\Delta_{47}$ apparente >40°C) si le carbonate est chauffé à 120° pendant 100Ma.

Les prédictions de ces deux modèles sont représentées en figure 2.5, considérant 3 scénarios différents d'histoire thermique (*i.e.* 3 chemins température-temps). Cette figure illustre les changements de température Δ_{47} d'un carbonate au cours de différents scénarios de chauffe et de refroidissement et démontrent que les modèles divergent sur différents points, tel que: (1) les conditions thermiques nécessaires à l'initiation de la réorganisation des isotopes à l'état solide, induites par le fait que l'énergie d'activation du milieu est trop faible pour générer un rééquilibrage total des liaisons (2) les taux et vitesses de réorganisations prédits lors des phases de chauffe, (3) les températures de blocage acquises au cours du refroidissement du carbonate. A titre d'exemple, pour le scénario thermique le plus froid (en bleu sur la figure 2.5), le modèle d'Henkes *et al.* (2014) ne montre aucun changement notable de Δ_{47} pendant la chauffe et le refroidissement du carbonate, tandis que le modèle de Stolper et Eiler, (2015) suppose des changements significatifs de température Δ_{47} de 20°C à 120°C. De même, les températures de blocage montrent des valeurs très différentes entre les deux modèles.

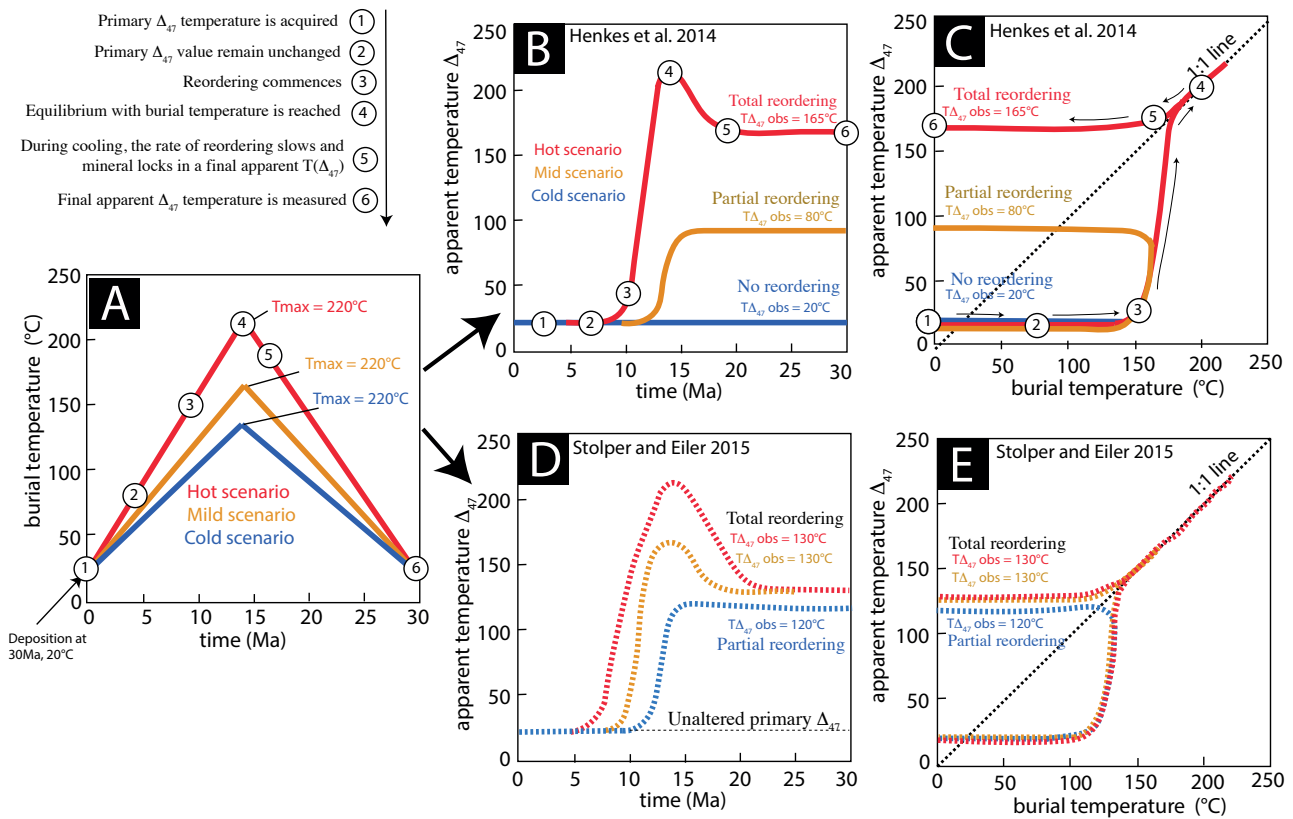


Figure 2.5. Comparaison des prédictions des deux modèles de rééquilibrage du Δ_{47} dans la calcite, en fonction de différentes histoires thermiques. Les courbes bleues, oranges et rouges du panneau A illustrent les trois scénarios thermiques considérés dans les modèles (froid, intermédiaire et chaud, pour une durée similaire de 30Ma). Les panneaux B et C montrent les solutions du modèle de premier ordre d'Henkes et al. (2014) pour ces trois histoires thermiques. Les panneaux D et E montrent les solutions du modèle de Stolper et Eiler, 2015 pour ces mêmes histoires thermiques. Les numéros (de 1 à 6) indiqués sur les panneaux A, B et C correspondent aux différentes étapes d'évolution du Δ_{47} en fonction de l'histoire thermique. Le panneau B et D montrent l'évolution des températures Δ_{47} apparentes avec le temps, en fonction des trois histoires thermiques considérées. Les panneaux C et E exposent, quant à eux, les températures Δ_{47} en fonction des températures de chauffe de la roche ($T^\circ\text{C}$ du milieu). La ligne 1 : 1 signifie qu'il y a un équilibre entre la température du milieu et la $T\Delta_{47}$ apparente. Il est intéressant de noter que ces deux modèles présentent d'importantes divergences quant à la prédiction de la sensibilité d'altération du Δ_{47} en conditions de hautes températures (voir texte).

Ces approches de modélisation ont un intérêt certain pour mieux comprendre les processus d'altération du Δ_{47} dans des échantillons précipités ou chauffés à des conditions de hautes températures ($\geq 75/100^\circ\text{C}$), et ainsi mieux évaluer la robustesse de l'interprétation géologique qui en découle. Cependant, de par le caractère récent de ces travaux, il n'y a à ce jour aucune étude qui permette de valider ou de réfuter clairement l'un ou l'autre de ces deux modèles, ni par des observations géologiques, ni par des comparaisons avec d'autres méthodes thermométriques indépendantes (par exemple AFTA ou vitrine réflectance).

RÉSUMÉ SUR LE Δ_{47} EN DIAGENÈSE – REMISE EN CONTEXTE DANS LA THÈSE

La majeure partie des connaissances sur la systématique du Δ_{47} dans les carbonates diagénétiques a été déduite via des approches théoriques ou des expériences de laboratoire réalisées en conditions contrôlées, et souvent avec comme seule variable la température (même si certains auteurs ont ponctuellement étudiés l'impact d'autres paramètres comme le pH ou la salinité). Un des objectifs principaux de cette thèse est de confronter ces résultats à la réalité de l'enregistrement géologique en étudiant des carbonates naturels précipités en conditions diagénétiques. Pour cela, les calcaires du Jurassique Moyen du bassin de Paris sont des objets d'étude idéaux, et ce pour trois raisons majeures :

- (1) Cette unité calcaire a été largement étudiée depuis plus de 50 ans, et enregistre des histoires thermiques, diagénétiques et hydrogéologiques relativement simples. Ces travaux antérieurs seront une aide précieuse afin de mieux comprendre et interpréter la signification géologique des informations inédites fournies par le géothermomètre Δ_{47} , notamment vis-à-vis des processus tels que la recristallisation, la chauffe lors de l'enfouissement ou encore la circulation de fluides.
- (2) La température de chauffe maximale de cette unité n'a pas excédée 90°-100°C, ce qui permet à priori de limiter des problèmes de réorganisation thermique du Δ_{47} . Plus spécifiquement, de par l'approche multi-méthodes envisagée ici (géothermomètre Δ_{47} et géochronomètre U-Pb), ce travail de thèse apporte des éléments de réponse de premier ordre sur les gammes de temps-température dans lesquelles la préservation des compositions Δ_{47} peut être attendue à l'échelle des temps géologiques.
- (3) Ces calcaires contiennent différentes générations de ciments carbonatés (à la fois calcite et dolomite) précipités pendant l'enfouissement, et contenant des assemblages d'inclusions fluides propices à leur étude microthermométrique. Cette caractéristique nous a permis de comparer, sur 5 échantillons naturelles, la température acquis indépendamment.

2. Le géothermomètre U-Pb appliqué aux carbonates :

La mesure absolue du temps en géologie nécessite un processus de quantification continu et indépendant des paramètres physiques (conditions P, T) ou chimiques environnants. La radioactivité naturelle de certains éléments (*e.g.* U, Th, Rb, Sm, K) répond à ces critères. Elle constitue un moyen d'accéder à une mesure absolue du temps écoulé depuis la formation d'un système donné, et donc à son âge (ou à la date de sa « fermeture isotopique »). Parmi les différents couples radiométriques utilisés en géologie, le système U-Pb est probablement l'un des plus employés en géosciences.

L'objectif de ce sous-chapitre est de mettre en contexte la datation radiogénique U-Pb au sens large, et plus spécifiquement dans les carbonates. Ainsi, nous abordons brièvement nos connaissances sur la chimie de l'uranium et du plomb dans les carbonates, ainsi que les facteurs influençant leurs incorporations dans les carbonates. Nous exposons ensuite les bases théoriques de ce géochronomètre, ainsi que les différents systèmes géochronologiques utilisés (Concordia et Terra-Wasserburg). Enfin, une partie finale introduira une synthèse des facteurs naturels reconnus comme pouvant influencer le fait que certains carbonates soient datables et d'autre non.

2.1. L'uranium et le plomb dans les fluides naturels et partitionnement dans les carbonates

L'état des connaissances actuelles sur la distribution de l'uranium (U) et du plomb (Pb) dans les fluides naturels de bassins, ainsi que leur incorporation dans les carbonates, est limité (Rasbury and Cole, 2009). D'après les données existantes, il est difficile d'identifier clairement (1) quels sont les facteurs de contrôle responsables des concentrations en U observées dans les carbonates (chimie des fluides, températures, salinité, effets redox, effets vitaux, pH, teneur en matière organique etc.) ou encore (2) quelles sont les environnements de dépôt favorables à la précipitation de carbonates datables par U-Pb.

Néanmoins, un certain nombre de connaissances sont avérées. Notamment, l'ion Pb^{2+} a un diamètre ionique de 1,19Å et a la particularité d'être réactif et insoluble dans l'eau. Il est donc généralement présent en faible concentration dans les fluides naturels (variant du ppb à quelques ppm ; Doe and Stacey, 1974). Le Pb a une propension particulière à se substituer au Ca^{2+} des carbonates durant la précipitation, pour former des liaisons $PbCO_3$ (famille cérusite ; Fig. 2.6), générant ainsi une dilatation locale du réseau cristallin (détectée par analyses d'absorptions de rayon X sur calcite naturelle et synthétique ; Reeder *et al.* 2000). L'affinité du Pb pour les carbonates et son caractère insoluble en solution génèrent un enrichissement préférentiel en Pb commun, initialement incorporé dans les carbonates. A titre d'exemple, la concentration de l'eau de mer en Pb est de l'ordre de 0.1 / 1 ppm alors que celle des coraux est 10-100ppm, soit un coefficient de partition de l'ordre de 10 à 1000 (Cumming and Richards, 1975). Ce coefficient de partition carbonate/eau est retranscrit sur la figure 2.7, qui expose conjointement les concentrations en Pb et U de différents fluides de surfaces (eaux marines et fluviatiles) au regard des concentrations élémentaires en U et Pb mesurées dans des carbonates de différentes origines et minéralogies. Il est important de préciser que nous nous référons ici au Pb commun présent initialement lors de la formation du minéral. Ce plomb commun a 4 isotopes stables majeurs : le ^{208}Pb (52.4%), le ^{207}Pb (22.1%), le ^{206}Pb (24.1%), le ^{204}Pb (1.4%) (somme 99.1%). Une distinction primordiale doit être faite avec le Pb radiogénique généré dans l'échantillon au cours du temps par la désintégration de l'U et du Th. Ainsi, comme illustré en figure 2.6, la composition en Pb, que l'on mesure à l'actuel dans un carbonate, peut résulter d'un mélange complexe entre Pb commun et Pb radiogénique.

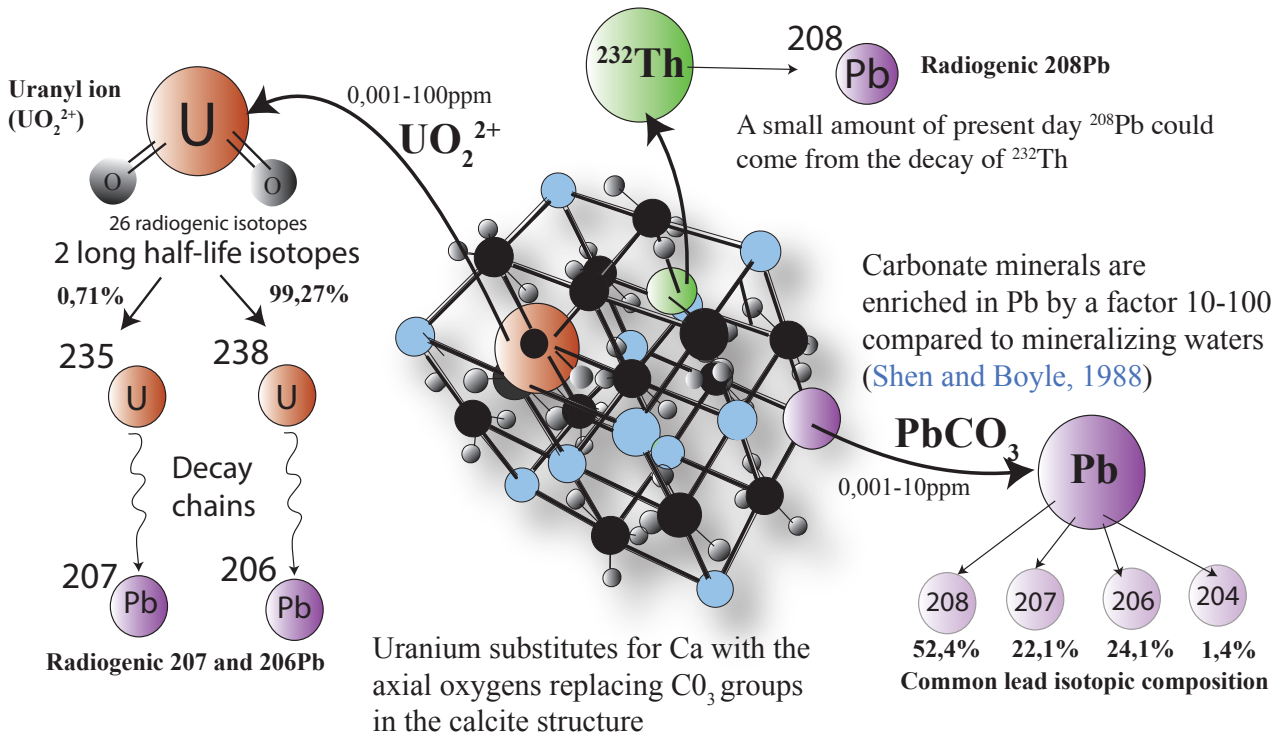


Figure 2.6. Schématisation de la répartition de l'uranium et du plomb dans le réseau cristallin d'une calcite. Il est important de notifier ici que les isotopes du ^{206}Pb , ^{207}Pb ou ^{208}Pb mesurés à l'actuel dans un carbonate ont deux origines possibles : (1) soit le plomb commun initialement incorporé dans le réseau cristallin, soit (2) le Pb radiogénique produit par désintégration de l' ^{238}U , ^{235}U ou ^{232}Th au cours du temps.

A l'état naturel, l'U a différents états d'oxydation, dont U^{+4} et U^{+6} sont les plus communément rencontrés. U^{+4} et U^{+6} présentent respectivement des affinités pour les milieux réducteurs et oxydants. L' U^{+4} a un diamètre ionique de 0.89 Å et se présente majoritairement sous forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}), l'espèce la plus commune et mobile dans la nature (Rasbury and Cole, 2009). Des analyses d'absorption de rayon X au synchrotron ont démontré la présence d' U^{+4} dans des calcites de spéléothèmes et calcrètes (Kelly *et al.* 2003). Ces travaux ont permis d'établir que l'U se substitue partiellement au calcium de la calcite, avec une distorsion du réseau cristallin, pour former des complexes carbonatés de type $\text{Ca-UO}_2\text{-CO}_3$. De telles observations signifient que l'U a été incorporé de manière syn-génétique à la formation du minéral. Il est également envisageable que l'U soit intégré sur les plans de croissance ou dans les défauts cristallins du minéral, de manière co-génétique, ou postérieure, à sa cristallisation. Sturchio, (1998) a également démontré que l' U^{+6} (diamètre ionique de 0.73 Å) a une affinité particulière avec les calcites de MVT (*i.e.* « Mississippi Valley Type deposits ») précipitées par des fluides de saumure très riches en sels (en milieu oxydant). Malheureusement il n'existe à ce jour aucune étude expérimentale focalisée sur l'incorporation du U^{+6} dans les carbonates. Le coefficient de partition de l'U entre la solution et le carbonate est donc très peu connu. D'après la compilation bibliographique présentée en figure 2.7, il est possible de constater un coefficient de partition variable entre 1 et 1000. L'Uranium présente deux isotopes radioactifs principaux (^{238}U et ^{235}U) qui ont la particularité de se désintégrer en ^{206}Pb et ^{207}Pb au cours du temps, suivant des périodes de demi-vie respectives de 4.47Ga et 704Ma.

Au regard des différentes familles minéralogiques reconnues comme appropriées à l'utilisation du système U-Pb (Zircon, monazite, apatite), les carbonates présentent des gammes de concentrations en U très faibles (0 à 10ppm), des proportions variables, voir importantes de Pb commun, et des rapports $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ généralement faibles (1-1000). Ces trois critères font des carbonates des objets particulièrement difficiles à dater par le système U-Pb.

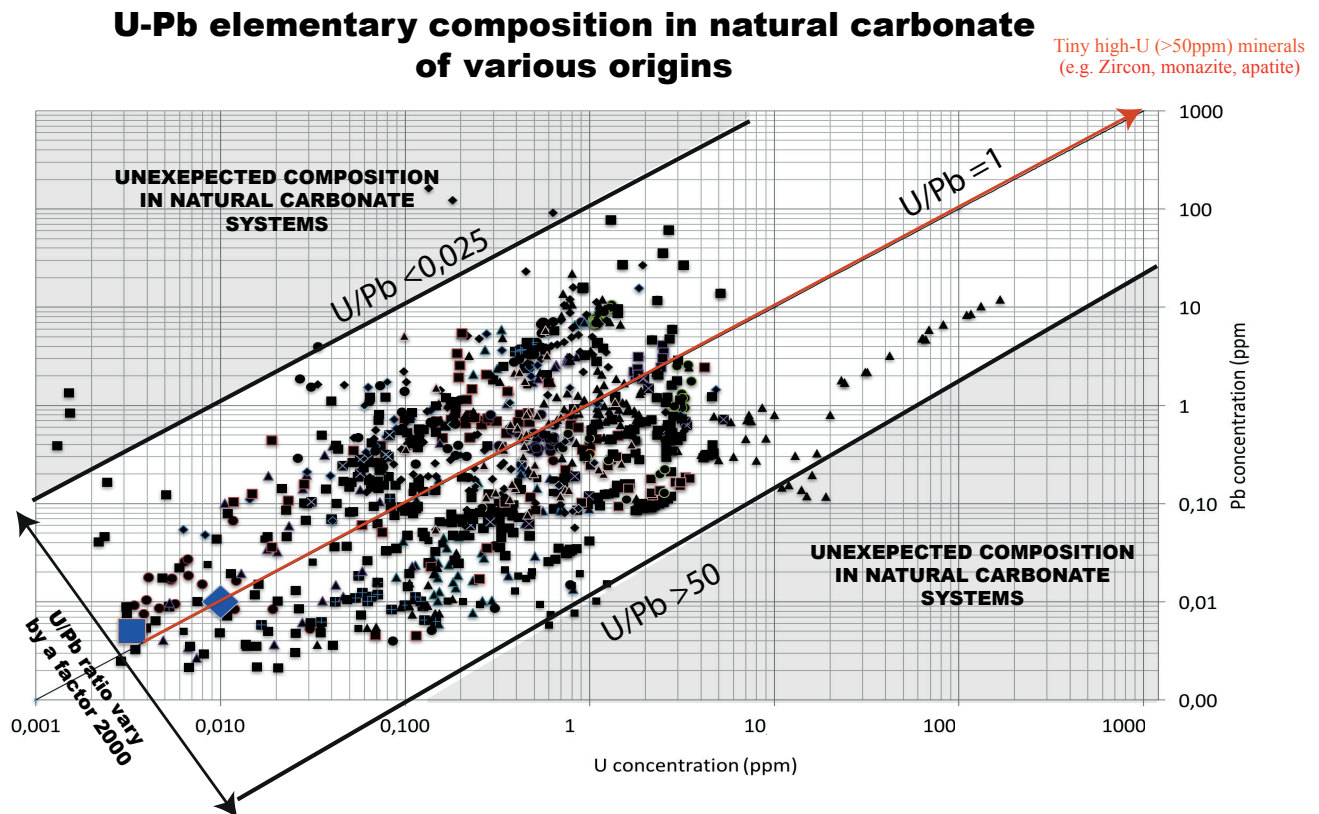


Figure 2.7. Compilation bibliographique des concentrations élémentaires en U et en Pb mesurées dans des carbonates d'origines variées, et de minéralogies différentes (calcite et dolomite). Cette compilation regroupe des données acquises par Jahn et al., (1990) sur dolomite, Brannon et al., (1996) sur calcite MVT, Li et al., (2014) sur ciment précoce de calcite, (Rasbury et al., 2004) sur ciments marins, Rasbury et al., (1997) sur calcite pédogénique, Smith et al., (1991) sur ciment calcitique d'enfouissement, Israelson et al. (1996) sur concrétions calcaires, Jahn and Cuvellier, (1994) sur carbonate sédimentaire et Grandia et al. 2004 sur calcite MVT. Des jeux de données additionnelles acquis par Axel Gerdes entre 2015-2017 ont également été intégrés à cette compilation. Les concentrations reportées ici ne sont pas corrigées du Pb radiogénique potentiellement généré au cours du temps. Le carré et le losange bleu représentent les concentrations moyennes en U et en Pb des eaux fluviales et marines à l'actuel, respectivement (Doe and Stacey, 1974). Cette compilation de données permet de constater qu'il existe une grande disparité dans les concentrations élémentaires en U (entre 0.01 et 10ppm pour 99% des cas) et en Pb (entre 0.01 et 10ppm pour 95% des cas) dans les carbonates. De même, les carbonates présentent des ratios U/Pb très variables.

2.2. Le système géochronologique U-Pb dans les carbonates

2.2.1. Approche par diagramme Concordia

Un des principaux avantages du système U-Pb réside dans le fait qu'il associe deux isotopes pères d'un même élément (^{238}U et ^{235}U) qui se désintègrent suivant des constantes différentes (4,47Ga et 704Ma respectivement), pour donner deux isotopes fils d'un autre élément (le ^{206}Pb et le ^{207}Pb respectivement). L' ^{234}U a un temps de décroissance trop lent (demi-vie de 14Ga) pour être facilement applicable à la mesure des temps géologiques. Ainsi, au cours du temps, les quantités d' ^{235}U et ^{238}U présentes dans un échantillon décroissent régulièrement alors que les quantités de ^{207}Pb et ^{206}Pb , issues de la désintégration radioactive, augmentent proportionnellement (Fig. 2.8). En parallèle et en liaison directe avec le processus de désintégration radioactive de l'uranium, la composition isotopique du plomb se modifie également, donnant une autre mesure du temps écoulé. Pour le système U/Pb, cette propriété permet de calculer trois âges à partir de trois rapports isotopiques distincts : deux rapports Pb/U ($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) et un rapport de composition isotopique du plomb à l'initial ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Cette méthode d'âge triple, dit méthode Concordia (Ahrens, 1955 ; Wetherill, 1956), s'applique facilement dans des minéraux riches en U et pauvre en Pb commun. La comparaison entre ces trois âges (concordance ou discordance) permet de préciser de façon remarquable si le système U-Pb du minéral considéré est resté clos ou s'il a été ré-ouvert au cours du temps. Ce type de configuration est idéal et offre l'avantage de donner une bonne indication de l'âge de formation du minéral considéré, même si le radiochronomètre a évolué en système ouvert. L'utilisation du diagramme Concordia est, sans aucun doute, la méthode la plus appropriée pour la géochronologie U-Pb, mais reste malheureusement limitée aux minéraux très riches en uranium. Une approche différente est donc nécessaire pour dater les minéraux ne comportant pas la quantité suffisante d'U et/ou trop de plomb commun incorporé lors de la formation du minéral, ce qui est souvent le cas des minéraux carbonatés.

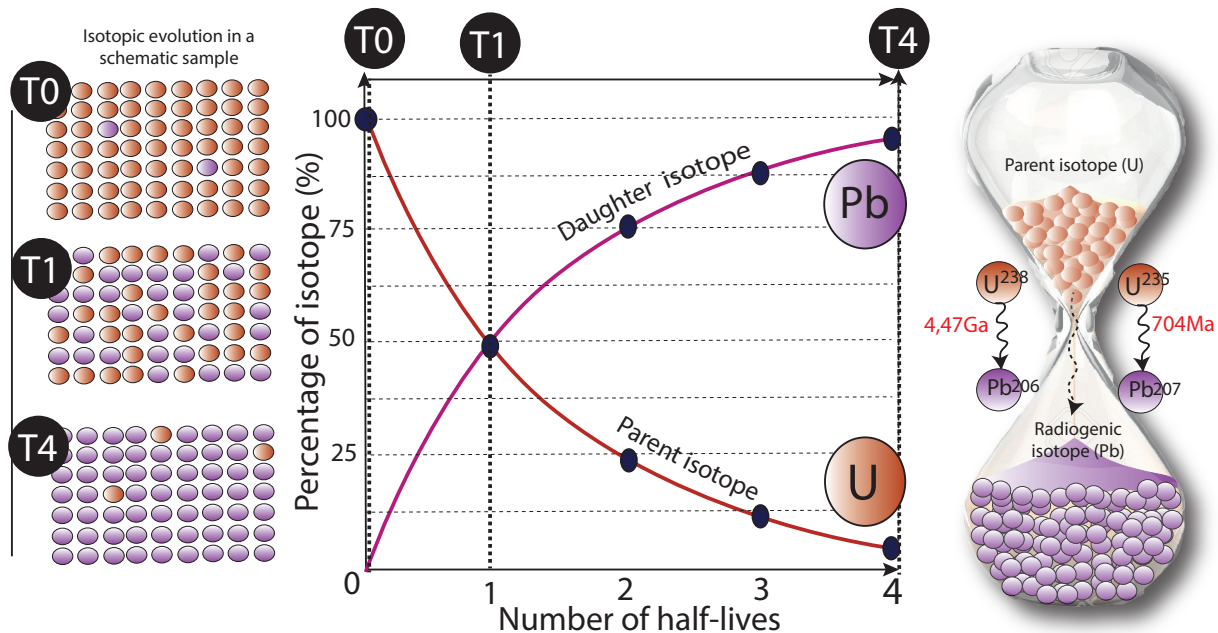


Figure 2.8. Schéma de décroissance radioactive des isotopes pères (^{238}U ou ^{235}U), en isotopes fils (^{206}Pb ou ^{207}Pb) au cours du temps (périodes de demi-vie respectives de 4,47 Ga et 704Ma). Sur la gauche est illustrée l'abondance isotopique relative des isotopes pères et fils dans un échantillon à différents intervalles de temps (T_0 , T_1 et T_4).

2.2.2. Approche par SSI isochrone (Terra-Wasserburg 3D)

Pour le cas spécifique des carbonates, la correction classique du plomb commun affecterait trop grandement la justesse et la précision des âges obtenus. Pour cette raison, il est possible d'utiliser une projection différente, par isochrone, projetée sur un diagramme de type Terra-Wasserburg (T-W ; Terra and Wasserburg, 1972). L'approche par isochrone utilise les ratios isotopes père/isotope fils ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$) en abscisse et les ratios des deux isotopes fils ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) en ordonnée, pondérés avec le ^{206}Pb comme dénominateur commun (Voir Fig. 2.9). Cette méthode, dans laquelle le ^{206}Pb est choisi comme référence, permet de s'affranchir de la correction du plomb commun mais requière en revanche l'analyse de différents sub-zone « co-génétiques » d'un même échantillon (même lame mince) pour définir un isochrone et l'âge de l'échantillon : nous utiliserons ici le terme générique de « Small Scale Isochrone » (SSI).

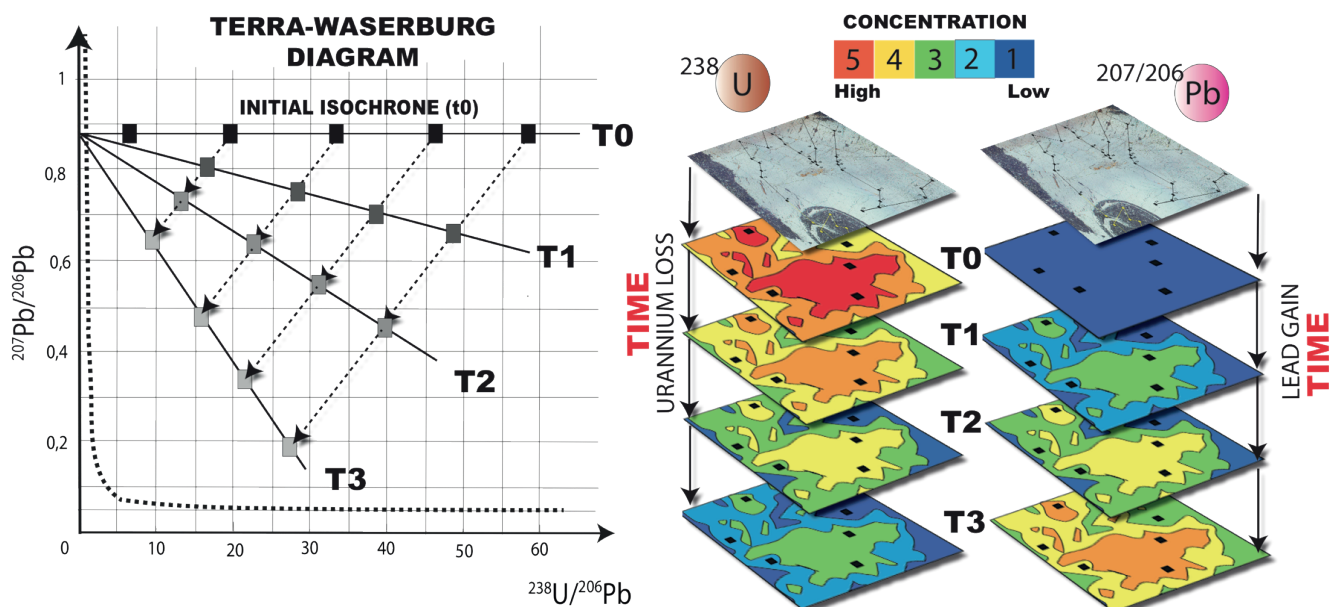


Figure 2.9. A. Evolution théorique du système isotopique U-Pb au cours du temps, projeté ici sur un diagramme Terra-Wasserburg. B. Représentation spatiale en 2D de l'évolution isotopique U-Pb dans un échantillon au cours du temps. La droite de pente nulle correspond à l'isochrone théorique au moment de la formation du minéral (pas de variation ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), qui est ici définie d'après 5 mesures illustrées par des carrés noirs sur l'isochrone (panneau A) et sur les cartes 2D (panneau B). Au cours du temps (T_1 , T_2 , T_3), la pente de cette isochrone va progressivement augmenter, majoritairement influencée par la production de ^{206}Pb radiogénique (ratios $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vont diminuer). En effet, les zones qui étaient initialement enrichies en ^{238}U (rouge sur panneau A) vont produire plus de ^{206}Pb au cours du temps que les zones initialement pauvres en U (jaune panneau A). C'est ce principe de base qui va permettre la mesure de l'isochrone et la mesure du temps écoulé depuis la formation du minéral (ici mesuré par l'intersection inférieure entre l'isochrone et la Concordia (trait pointillé). De plus, il est important de constater ici que l'intersection à l'origine en ordonnée reste inchangée au cours du temps, permettant la mesure du ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initial.

Si une suite co-génétique d'analyses isotopiques est représentée dans cette projection, elle devrait définir une régression linéaire (isochrone ; Fig. 2.9) qui interceptera la Concordia à la date de la dernière fermeture isotopique du système (Rasbury and Cole, 2009). De plus, l'interception de l'isochrone avec l'ordonnée nous donne une mesure indépendante de la composition $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initial du minéral (et donc le ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initial du fluide). Ce type de projection est particulièrement adéquat pour les carbonates, car elle permet de s'affranchir de la composition $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initiale, à condition que l'échantillon soit (1) co-génétique (pas de mélange d'âges) et (2) n'ait pas perdu ou gagné du Pb depuis la fermeture isotopique du système. Ces deux paramètres sont primordiaux et peuvent être identifiés par une analyse de l'indice de déviation pondérée de l'isochrone (MSWD en anglais), permettant ainsi de contrôler statistiquement l'alignement des ratios isotopiques supposés être représentatifs de l'échantillon. D'après Rasbury and Cole, 2009, il est proposé qu'une isochrone présentant une MSWD supérieure à 2.5 reflète des incohérences bien trop élevées pour révéler uniquement des erreurs analytiques. L'âge déduit d'une telle isochrone sera sans signification géologique (mélange de différents âges et/ou réouverture du système). Néanmoins, cette affirmation trouve contradiction lorsque les âges U-Pb sont mesurés par TIMS ; souvent basés sur moins de points d'analyse mais avec une meilleure précision (deux facteurs propices à générer des MSWD illégitimement élevés ; voir pour exemple Pisapia *et al.*, 2017).

Dans une telle représentation par isochrone (Voir Fig. 2.9), et dans le postulat d'une évolution en système fermé, l'évolution isotopique des systèmes U-Pb au cours du temps généra une augmentation progressive de la pente de l'isochrone (pente négative). Les zones de l'échantillon initialement très riches en U, représentant le domaine le plus radioactif, vont produire plus de Pb radiogénique (^{206}Pb) que les zones initialement pauvres en U. C'est par ce principe théorique simple que les différentes sous-zones sont supposées s'aligner sur une pente commune en maintenant un intercepte en ordonnée commun et inchangé au cours du temps (Fig. 2.9 ; T_1 , T_2 , T_3). Dans le cas particulier d'un échantillon ne contenant simplement pas d'U ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} = 0$), aucun Pb radiogénique ne sera produit et sa projection sur le diagramme restera inchangée au cours du temps, située à l'origine de l'intercepte en ordonnée ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}=0$).

2.3. Conditions théoriques versus conditions réelles

Dans le cas d'un système isotopique théorique qui n'inclut ni les incertitudes analytiques ni les variabilités naturelles, les différents ratios isotopiques définissent une régression linéaire parfaite et singulière, comme illustré en figure. 2.9. Néanmoins, dans les systèmes naturels, d'autres paramètres viennent se surimposer et peuvent générer des données plus dispersées et des incertitudes plus importantes sur les âges mesurés. Ainsi, pour une définition précise de la pente de l'isochrone d'un échantillon naturel, différentes conditions doivent être réunies. Ces conditions, en accord avec Rasbury and Cole. 2009, constituent les points clés de l'applicabilité de la datation U-Pb par isochrone sur les carbonates. Certaines configurations isotopiques initiales spécifiques, et leurs projections théoriques sur le diagramme Terra-Wasserburg au cours du temps, sont illustrées dans la figure 2.10.

(1) Avoir une homogénéité initiale dans les ratios d'isotopes fils ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) est primordial afin d'obtenir une isochrone initiale bien définie avec une pente de 0. En effet, comme illustré en figure 2.10.C, dans le cas d'un échantillon initialement hétérogène en $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, l'isochrone initiale aura une distribution aléatoire, et évoluera progressivement en conservant cette dispersion initiale. L'échantillon ne sera donc pas datable précisément.

(2) Avoir une hétérogénéité significative dans les concentrations initiales en U (Fig. 2.10.B). Cette caractéristique est indispensable pour une définition correcte de la pente de la droite de régression. Il est en effet statistiquement plus fiable et robuste de définir une pente sur un ensemble de points couvrants un large domaine de l'espace du diagramme T-W plutôt que sur un ensemble de points groupés.

(3) Le caractère contemporain et co-génétique des différents sous-échantillons doit être démontré pétrographiquement, ou isotopiquement, afin d'éviter des mélanges entre des domaines d'âges différents.

(4) Le système isotopique doit rester clos au cours du temps, c'est à dire que la composition isotopique de l'échantillon à l'initial n'a pas été modifiée au cours du temps par fractionnement ou par échanges isotopique fluides/roches.

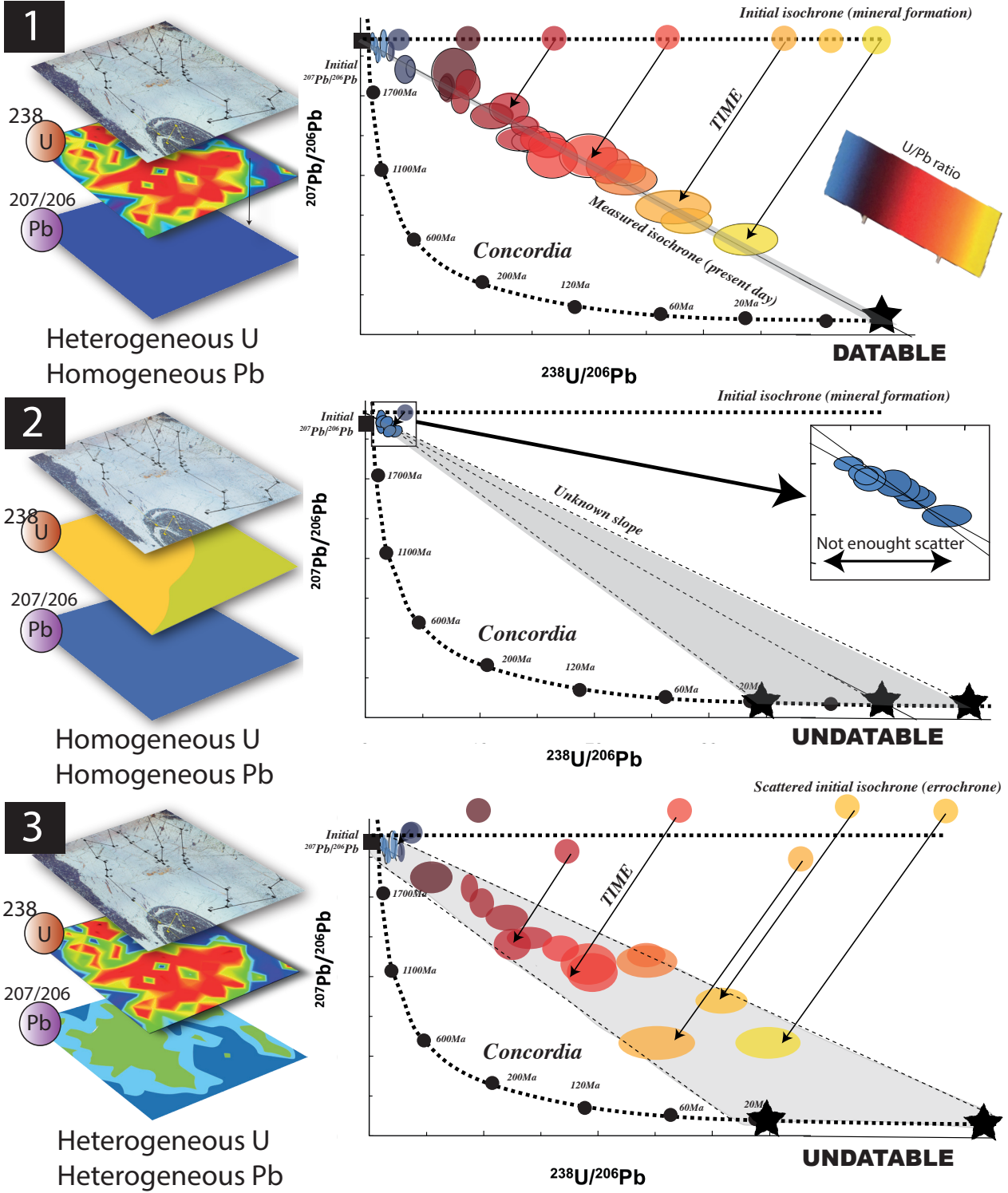
(5) Tous les résultats de mesures analytiques sont justes et précis. Toutes les mesures isotopiques sont affectées d'erreurs statistiques aussi bien en abscisse qu'en ordonnée, ce qui se traduit par des ellipses d'incertitude sur les isochrones.

Chacune de ces conditions est susceptible d'induire indépendamment de la dispersion dans l'isochrone ($>MSWD$) et donc de générer une augmentation significative des incertitudes sur les âges des carbonates considérés. Par convention, pour les carbonates naturels, il est reconnu que si l'isochrone définit une $MSWD > 2.5$, elle sera considérée comme une « errorchrone », reflétant probablement un mélange d'âge, de mauvaises conditions initiales et/ou des processus d'échanges isotopiques par des fluides externes.

Figure 2.10. Influence des conditions « naturelles » initiales sur la définition à posteriori des isochrones. Cette figure présente 3 cas possibles d'évolution du système U-Pb en fonction des conditions initiales de l'échantillon. Les données sont représentées avec des ellipses tenant compte de l'incertitude analytique supposée sur les mesures des ratios $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{238}U/^{206}Pb$. Le panneau 1 illustre une configuration initiale prolifique à la datation U-Pb, avec peu de dispersion sur les ratios $^{207}Pb/^{206}Pb$ initiaux et des hétérogénéités importantes sur les ratios $^{238}U/^{206}Pb$. Le cas 2 présente l'exemple d'un échantillon trop riche en Pb commun (ou trop pauvre en U), qui aura pour conséquence une très faible évolution isotopique au cours du temps, et une définition très incertaine de la pente de l'isochrone (et donc une mauvaise mesure de l'âge de l'échantillon). Le cas 3 présente un échantillon à composition initiale $^{207}Pb/^{206}Pb$ très hétérogène qui va se répercuter au cours du temps par un isochrone avec beaucoup de dispersion et une pente mal définie (échantillon non datable).

Figure ci-contre 

Initial conditions → Isotopic evolution through time



RÉSUMÉ SUR LA DATATION U-Pb DE CARBONATES – REMISE EN CONTEXTE DANS LA THÈSE

Suite à de récents développements analytiques dans l'analyse isotopique *in situ*, un nouveau champ d'application est en plein essor dans le domaine de la géochronologie : la datation U-Pb par ablation laser de carbonates. Cette approche offre un potentiel énorme pour mesurer directement l'âge radiométrique des minéraux carbonatés, sans limitation sur la gamme d'âge à investiguer (à l'exception de carbonates trop jeunes ; *i.e.* inférieur à quelques Ma). De la même manière que pour la datation de Zircon d'âge Archéen, le système U/Pb permettrait en théorie de remonter à l'âge du premier carbonate sur Terre – ou tout du moins à l'âge de sa dernière recristallisation). L'article pionnier de cette méthode, publiée par Li *et al.* 2014, est focalisée sur la datation radiométrique U-Pb de ciments de calcites précoces dans des ammonites d'âge Jurassique. Depuis, la datation de carbonates par LA-ICP-MS a été appliquée sur d'autres types de carbonates, d'origines variées, et notamment :

- des veines calcitiques de fractures dans la croûte océanique (Coogan *et al.*, 2016)
- des calcites sur plan de failles (Ring and Gerdes, 2016; Roberts and Walker, 2016)
- des carbonates pédogénétiques (Methner *et al.*, 2016)
- des ciments calcitiques liés à de la méthanogenèse dans la croûte continentale (Drake *et al.*, 2017)

Dans le cadre de cette thèse, nous avons appliqué cette méthode de datation U-Pb sur l'étude de l'évolution diagénétique des calcaires du Jurassique Moyen du bassin de Paris. L'originalité de notre approche réside dans le fait qu'un certain nombre d'échantillons de carbonates collectés dans une même paragenèse (*e.g.* carbonate syn-sédimentaire et diagénétique ; n=10), a fait l'objet d'une étude multi-méthodes couplant la thermométrie Δ_{47} avec la datation U-Pb. Cette approche de thermo-chronologie $\Delta_{47}/(U-Pb)$ constitue un des aspects novateurs de ce présent travail de thèse. Ces résultats seront présentés sous la forme d'un article non publié inclus au chapitre 7.

CHAPITRE 3

CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET OBJETS D'ÉTUDE

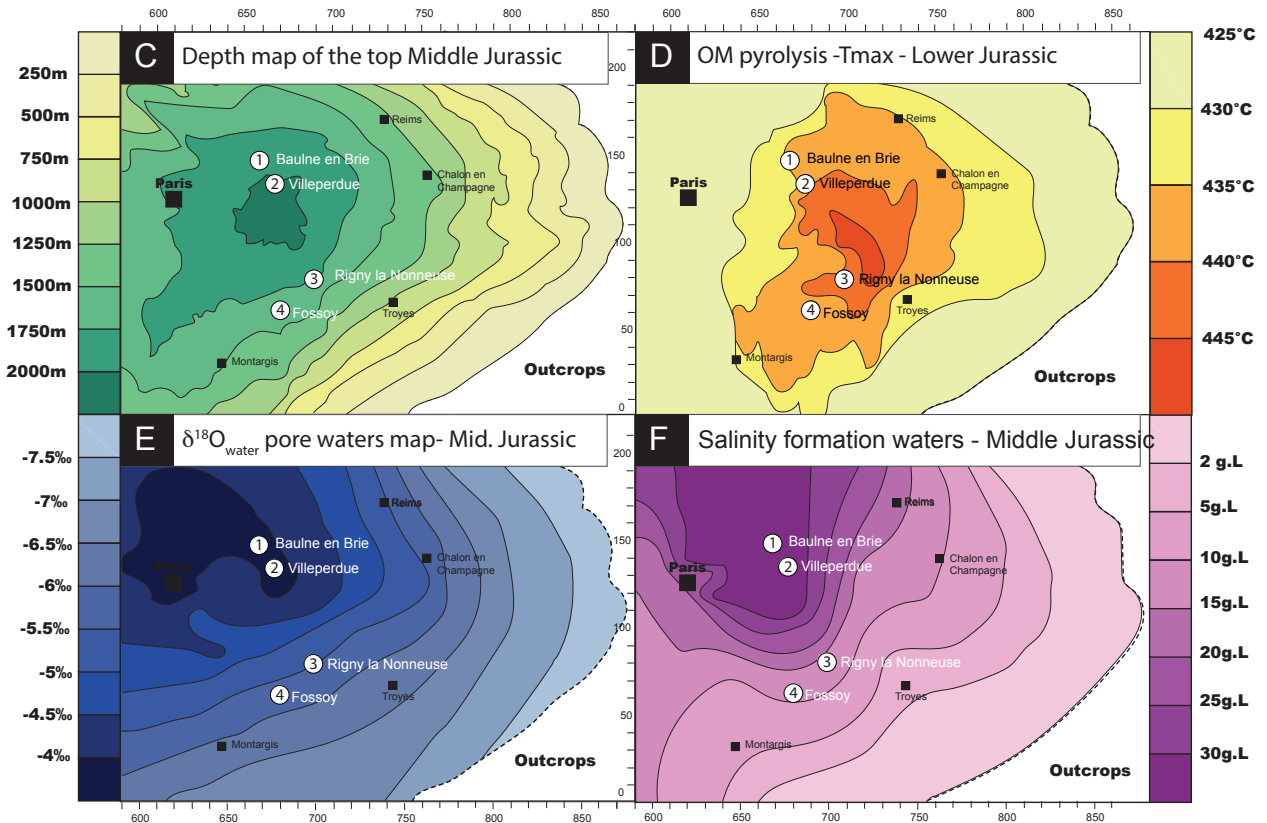
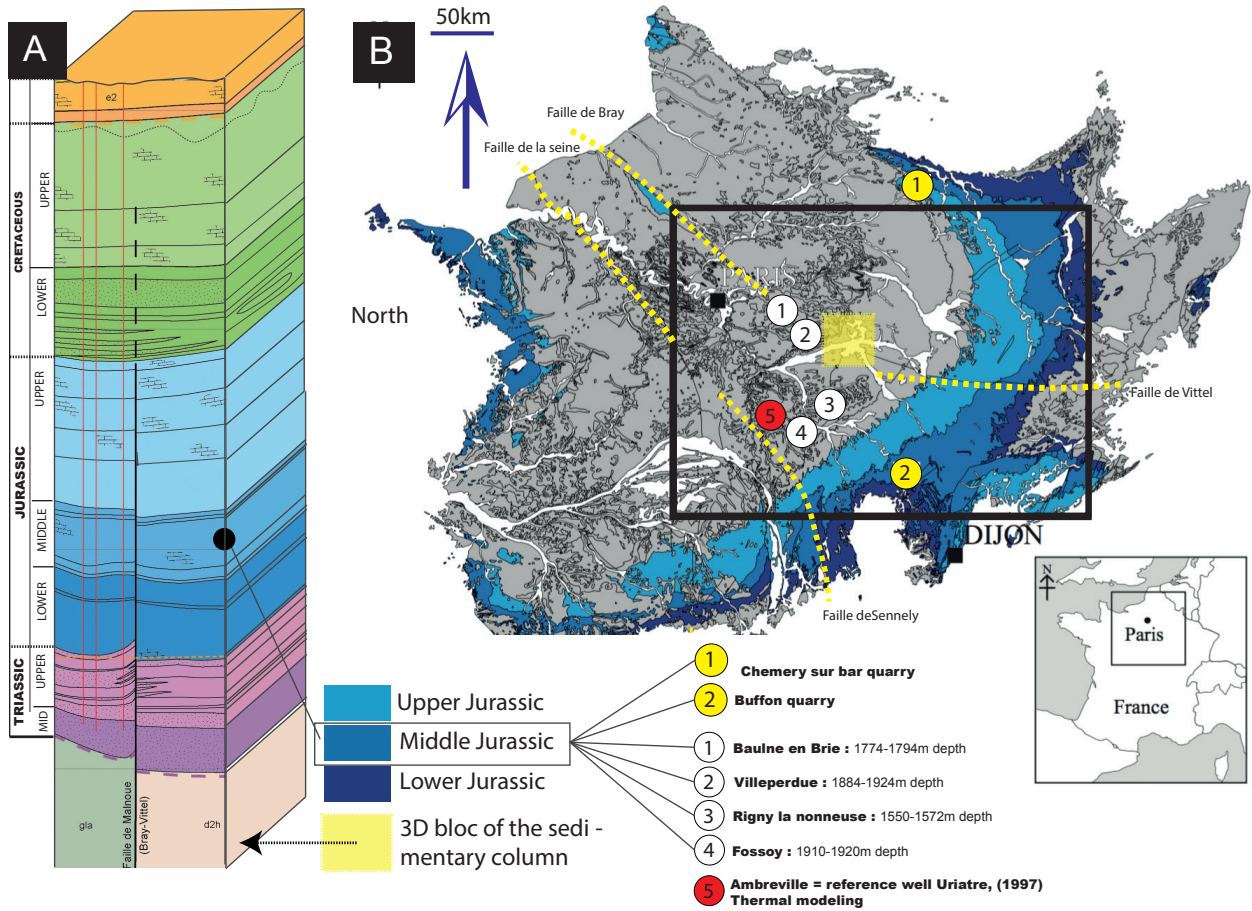
Le bassin de Paris est un bassin intracratonique méso-cénozoïque qui a été largement étudié, à une échelle régionale, par de nombreux auteurs tels que Pomerol (1978) ; Cavelier et Pomerol (1979); Mégnien (1979) ; Brunet et Le Pichon (1982) ; Cavelier et Lorenz (1987) ou plus récemment par Guillocheau *et al.* (2000). Couvrant une grande partie du Nord de la France, ce bassin représente une superficie de 360.000 km² avec une colonne sédimentaire pouvant atteindre 3000 m dans le dépocentre (voir Fig. 3.1.A). Ce bassin s'est formé pendant la période de rifting du Permo-Trias en réponse à la réactivation des structures anciennes (Cadomienne et Varisques), et a connu ensuite un régime de subsidence thermique décroissante (Brunet et Le Pichon, 1982). Il est délimité par les Ardennes au Nord, le Massif Armoricain à l'ouest, le massif des Vosges à l'est et le Massif Central au sud. Les contraintes compressives latérales et l'érosion qu'ont subis le bassin durant la fin du Crétacé et le Tertiaire ont exhumé une partie des formations mésozoïques, notamment sur les bordures du bassin, leur donnant un aspect d'anneaux concentriques (Fig. 3.1.B). Ces événements érosifs ont mis en évidence sa structure d'ensemble actuelle communément décrite comme en "pile d'assiettes". Le bassin a été connecté au bassin anglo-belge depuis le Toarcien, et ce jusqu'au Paléogène (Dercourt *et al.*, 2000).

1. Les secteurs d'étude ciblés dans le bassin de Paris

Le secteur d'étude se situe dans la partie périphérique du bassin de Paris et couvre une superficie de 5.000km² répartie entre les régions Centre Val-de-Loire, Ile de France et Bourgogne Franche-Comté (Fig. 3.1.B). Les objets de l'étude sont les formations carbonatées du Jurassique Moyen (Bathonien/Callovien : 167 et 161 Ma ; Gaumet *et al.* 1996) qui constituent les principaux réservoirs de pétrole du bassin. Ces réservoirs sont exploités historiquement depuis plus de 40 ans, et le sont toujours aujourd'hui dans certains secteurs (Delmas *et al.* 2002 ; Wendebourg and Lamiroux, 2002). Dans le cadre de cette étude, environ 150 échantillons du Jurassique moyen ont été sélectionnés sur 6 sites différents (Fig.3.1.B) ; (1) deux sites en surface via l'échantillonnage des carrières de Buffon/Etrochey (Bourgogne) et Chémery sur Bar (Ardennes) et (2) quatre sites en subsurface via l'échantillonnage de carottes de forages pétroliers entre 1500m et 2000m de profondeur (*c.f.* Baulne en Brie, Villeperdue, Fossoy et Rigny le Nonneuse dans le dépocentre).

Fig. 3.1. Contexte géologique, stratigraphique et hydrogéologique de la zone d'étude. A. Représentation 3D de la colonne stratigraphique de la partie centrale du bassin de Paris (localisée sur la carte par le carré jaune). Modifié d'après Gely and Hanot, 2014. **B.** Localisation des sites d'étude de subsurface (en blanc) et surface (en jaune) sur la carte géologique simplifiée du bassin de Paris. Modifié d'après Makloufi, 2013. Les failles principales de la zone d'étude (Bray, Sennely, Vittel, Seine) sont aussi reportées sur cette carte. Le puit de référence utilisé pour les reconstitutions et modélisations thermiques de la zone d'étude est figuré ici par un point rouge (voir paragraphe 3.4). **C.** Carte isobathe des profondeurs d'enfouissement au toit du Jurassique Moyen. Modifié d'après Delmas *et al.*, 2002. **D.** Carte iso-Tmax mesurées par pyrolyse Rock Eval dans la M.O des roches mères Toarciennes. Modifié après Delmas *et al.*, 2002. **E.F.** Carte de la répartition géographique de la salinité et des compositions isotopiques en oxygène des eaux de formation actuelle du Jurassique Moyen. Ces cartes ont été construites sur la base d'extrapolation de 79 mesures de salinité et de composition $\delta^{18}O$ des eaux porales, collectées dans les calcaires du Jurassique Moyen en différentes localités du bassin (voir Matray *et al.* 1994).

Figure ci-contre 



2. Cadre structural et histoire tectonique de la zone

Quatre grands domaines structuraux sont distingués dans le bassin de Paris, délimités par des accidents de socles majeurs issus de l'héritage hercynien (Perrodon et Zabek, 1991). La zone d'étude se situe de part et d'autre des failles de Bray-Vittel et Saint Martin de Bossenay (Guillocheau, 2000), à cheval entre le domaine Ardennais au Nord-Est et le bloc Arverno-Vosgien au Sud-Ouest. Dans l'histoire géologique post-Jurassique moyen du bassin de Paris, plusieurs grandes manifestations tectoniques ont affecté le centre du bassin, exprimées par des plissements et des réactivations d'accidents hercyniens. André *et al.* 2010 et Guillocheau *et al.*, 2000 en ont réalisé une synthèse qui est brièvement résumée ci-dessous :

(1) **Compressions du Crétacé.** Deux événements compressifs d'âge Crétacé inférieur (néo-Cimmérienne et Autrichienne) marquent l'évolution géodynamique de l'Europe de l'Ouest. L'origine de ces événements est complexe mais caractérise une phase compressive induite par une période d'ouverture océanique dans l'Atlantique et la Téthys (Golfe de Gascogne, Mer du Nord et océan Ligure, Guillocheau *et al.*, 2000). Dans le centre du bassin de Paris, ces paléo-contraintes d'âge Crétacé s'expriment par des inversions importantes des failles majeures, documentées via des études de profils sismiques (Masclé *et al.* 1994), et de la microtectonique de faille (André *et al.* 2003).

(2) **Compressions Nord-Sud Pyrénéennes.** La compression N-S correspond à la phase Pyrénéo-provençale de la fin du Crétacé à la fin de l'Eocène. Elle se caractérise par la mise en place de la chaîne Pyrénéenne correspondant à la collision entre le bloc Ibérique-Corso-Sarde et le bloc Européen (Ziegler, 1988). Ces champs compressifs ont engendré des structures inversées et des flexures majeures le long de la faille de Bray et de la faille de la Somme (Guillocheau *et al.*, 2000). L'occurrence régionale de ces événements compressifs à la transition Crétacée/Tertiaire a également été mise en avant par l'étude des fractures de tension dans l'Est du Bassin de Paris (André, 2003).

(3) **Extensions Est-Ouest durant l'Oligocène.** D'après André *et al.* 2010, l'extension Oligocène serait à l'origine de la majorité des structures micro-tectoniques observées dans l'Est du bassin (*c.f.* stylolites horizontaux et fentes de tension verticales ; André, 2003, Elion *et al.*, 2005, Bergerat *et al.*, 2007). Selon Guillocheau *et al.*, 2000, ce régime extensif s'est également exprimé dans le bloc Ardennais du centre du bassin, à l'est de la faille de Bray, et ont été notamment identifiés par l'analyse des macles de la calcite (Lacombe *et al.* 2000).

(4) **Compressions NO-SE durant le Miocène/Pliocène.** Elle correspond à la phase Alpine qui s'exerce depuis le Miocène. Dans le secteur d'étude, elle semble majoritairement exprimée par des décrochements (André, 2003, Elion *et al.*, 2005, Bergerat *et al.*, 2007).

L'aperçu rapide de ces phases tectoniques montre combien les structures telles que les failles de Bray-Vittel et de Sennely (voir figure 3.1.B pour localisation des failles) ont eu un rôle dans l'évolution structurale du Bassin de Paris. Ces phases tectoniques régionales semblent être le moteur de nombreuses circulations de fluides dans le centre et l'Est du bassin, identifiées par l'analyse de ciments diagénétiques (Vincent *et al.* 2007 ; Brigaud *et al.* 2009 ; Carpentier *et al.* 2014 ; Pisapia *et al.* 2017).

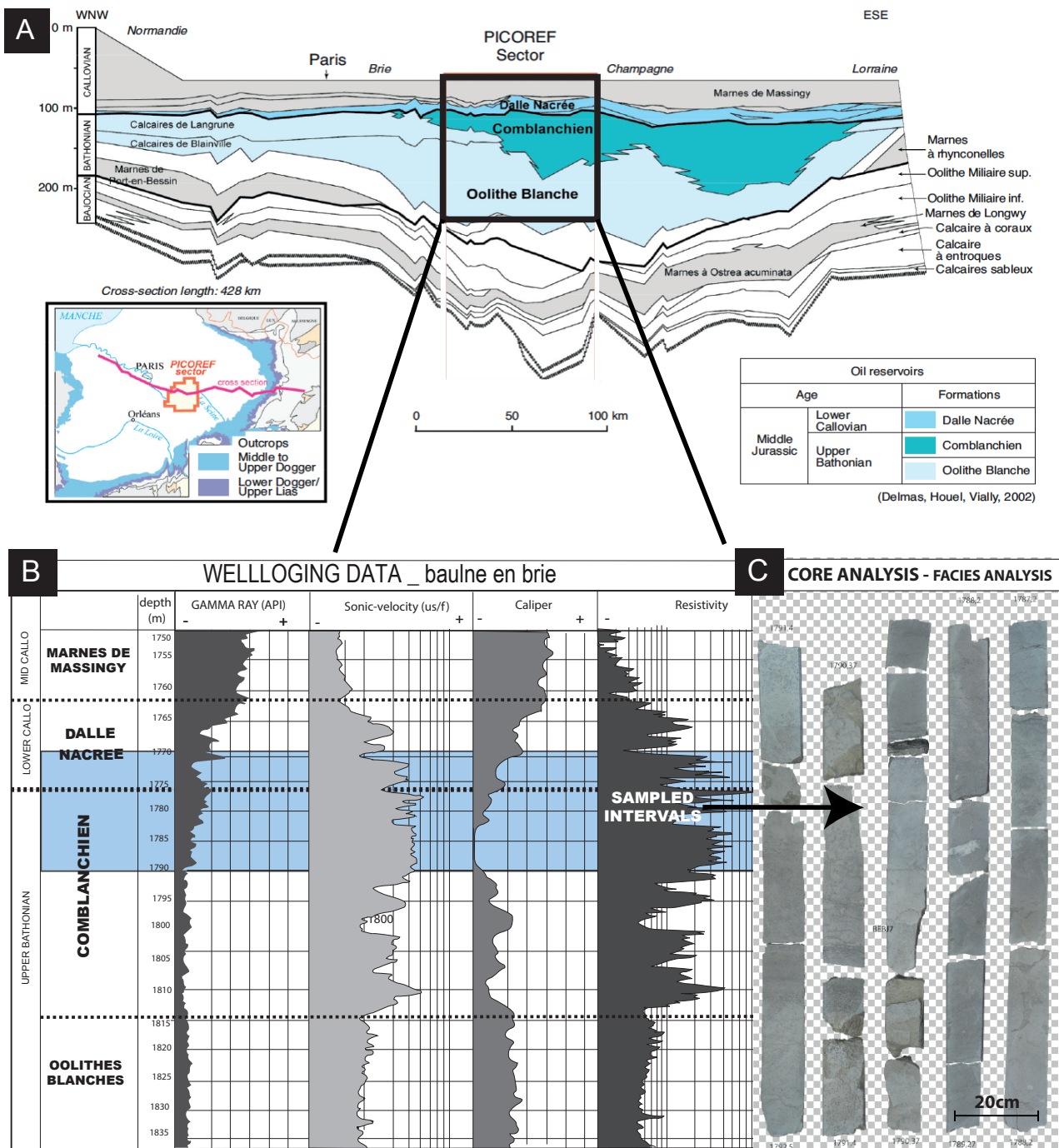


Figure 3.2. Contexte litho-stratigraphique de la zone d'étude. A. Transect litho-stratigraphique du bassin qui met en évidence le Bathonien supérieur et Callovien inférieur (Jurassique Moyen - longueur de la coupe 428km, épaisseur 230m). D'après Delmas, 2010. B) Signatures diagraphiques d'un puit de forage de la zone d'étude (Baulne en Brie), avec la localisation de l'intervalle carotté en bleue. C) Exemple de quelques mètres de carotte des faciès typiques de la formation du Calcaire de Comblanchien.

3. Organisation stratigraphique des formations étudiées

Notre premier travail fut de dépouiller les logs et diagraphie de puits, et de consulter la base de données BEPH (Bureau Exploration-Production d'Hydrocarbures) mise à notre disposition par IFPEN afin de sélectionner des puits ayant atteints les niveaux stratigraphiques ciblés. Les carottes ainsi sélectionnées ont ensuite été décrites en faciès et environnement de dépôt, et échantillonnées majoritairement depuis la carotèque IFPEN de Chartres, mais également dans le laboratoire Géologie de l'Université de Bourgogne ou à Lundin Petroleum (Villerpedue - France).

Les formations reconnues dans les quatre carottes de subsurface sont nommées à partir des affleurements bourguignons (Javaux, 1991). Elles regroupent les Formations du Calcaire de Comblanchien dans la partie basale des carottes et de la Dalle Nacrée dans la partie sommitale (Fig.3.2). Ces deux formations sont bornées à la base par la formation de l'Oolithe Blanche et au toit par les Marnes de Massingy sus-jacentes (*c.f.* Fig. 3.2). Les faciès de calcaire de Comblanchien reconnus sur les carottes sont typiques de milieux lagunaires restreints temporairement émergés (Purser, 1975). Ces faciès sont généralement micritiques, localement granulaires (oncolithes remaniées, intraclastes, bioclastes), et se présentant en bancs d'épaisseur décimétrique ou métrique. Développés sous une faible tranche d'eau en milieu non-réducteur, ces bancs calcaires sont très souvent bioturbés. Les conditions lagunaires du Comblanchien se sont développées sur une large partie du bassin durant le Bathonien supérieur (Gaumet, 1997). Cette unité calcaire est datée ici par bio-stratigraphie avec les associations de brachiopodes (niveau majeurs à Digonelle ; Garcia et Dromart, 1996) et par la zone à foraminifères benthiques *Myendorfina Bathonica*. Ces calcaires présentent de la porosité matricielle et intergranulaire dans les niveaux gravelo-bioclastiques, répartis sur pratiquement toute l'épaisseur de la formation. Le caractère discontinu de cette porosité est tel que la perméabilité reste globalement peu élevée (Delmas *et al.* 2010). De plus, il est reconnu que ces faciès, et la porosité associée, ont été façonnés durant l'enfouissement par de la compaction mécanique et chimique, de la cimentation et de la fracturation/dissolution (Delmas, 2010). Les échantillons collectés au cours de cette thèse proviennent en grande majorité (>95%) de la formation du Calcaire de Comblanchien qui héberge des ciments carbonatés suffisamment volumineux pour l'étude diagénétique et thermo-chronologique envisagée.

La transition entre les formations du Calcaire de Comblanchien et de la Dalle Nacrée est marquée par une surface d'induration et par un changement drastique de faciès sédimentaire. La formation sus-jacente de la Dalle Nacrée est subdivisée en 3 sous-unités réservoir dans le secteur d'étude en subsurface, chacune intercalée par un banc plus marneux. Ces différentes unités sont composées majoritairement de faciès bioclastiques remaniés et d'oolithes, typiques d'environnement de barrière de haute énergie.

4. Etudes préalables de l'histoire thermique de la zone d'étude

La mesure des températures profondes de l'ensemble des puits du bassin (480 données d'après (Bonte *et al.*, 2013) montre un gradient géothermique actuel de 34°/km (Fig. 3.4.B). Un puit de référence situé dans la zone d'étude centrale du bassin (Ambreville) a fait l'objet d'un essai de reconstitution thermique par Uriatre *et al.* 1997. Cette reconstitution de l'histoire thermique propose le couplage de divers indicateurs thermiques (vitrinite réflectance, inclusions fluides, diagenèse des minéraux argileux) avec une approche de modélisation numérique en 1-D (programme BasinMod1D, Fig. 3.4.A). Les valeurs moyennes de PVR mesurées dans ce puit augmentent de façon linéaire avec la profondeur, pour atteindre des valeurs de 0.6% dans le Bathonien à 1500m et 0.69% dans le Toarcien à 1800m (mesuré ici sur matière organique dispersée).

Des résultats annexes sur la pyrolyse Rock-Eval indiquent que la matière organique des séries d'âge Jurassique inférieur de la zone d'étude a atteint le début de la fenêtre à huile (Pyrolyse T_{\max} : 430-435°C ; Gely et Hanot, 2014). L'étude supplémentaire des transformations minéralogiques de la fraction argileuse, réalisée par Uriatre, 1997, a mis en évidence la disparition progressive des smectites en fonction de l'enfouissement (Illite-Smectite 50%/50% à 1500m), avec la présence de Corrensite d'origine diagénétique (*i.e.* interstratifié chlorite-smectite) dans les réservoirs Triasiques sous-jacents. Cette reconstitution de l'histoire thermique prend en compte également quelques jeux de données d'inclusions fluides mesurées sur des ciments diagénétiques Jurassique et Triasique (Uriatre, 1997).

Sur la base de l'ensemble de ces différents géothermomètres, l'étude de l'histoire thermique de ce puit de référence (ici présenté en Fig. 3.4), montre que les températures maximales auxquelles les calcaires du Jurassique Moyen ont été soumis au cours de leur histoire géologique ont été supérieures dans le passé aux températures actuelles (de 25°C). Ces températures maximales d'enfouissement ont probablement été atteintes vers la fin du Crétacé. De plus, cette modélisation thermique sous un régime de flux thermique constant au cours du temps (62 mW/m²) indique que seul les processus exogènes liés à l'enfouissement permettent d'expliquer les différences entre les températures actuelles et celles requises pour l'obtention des profils de maturation de la réflectance de la vitrinite. En revanche, ce modèle 1D ne permet pas d'évaluer les effets thermiques induits par des mouvements d'eaux souterraines (*i.e.* transfert convectif de chaleur).

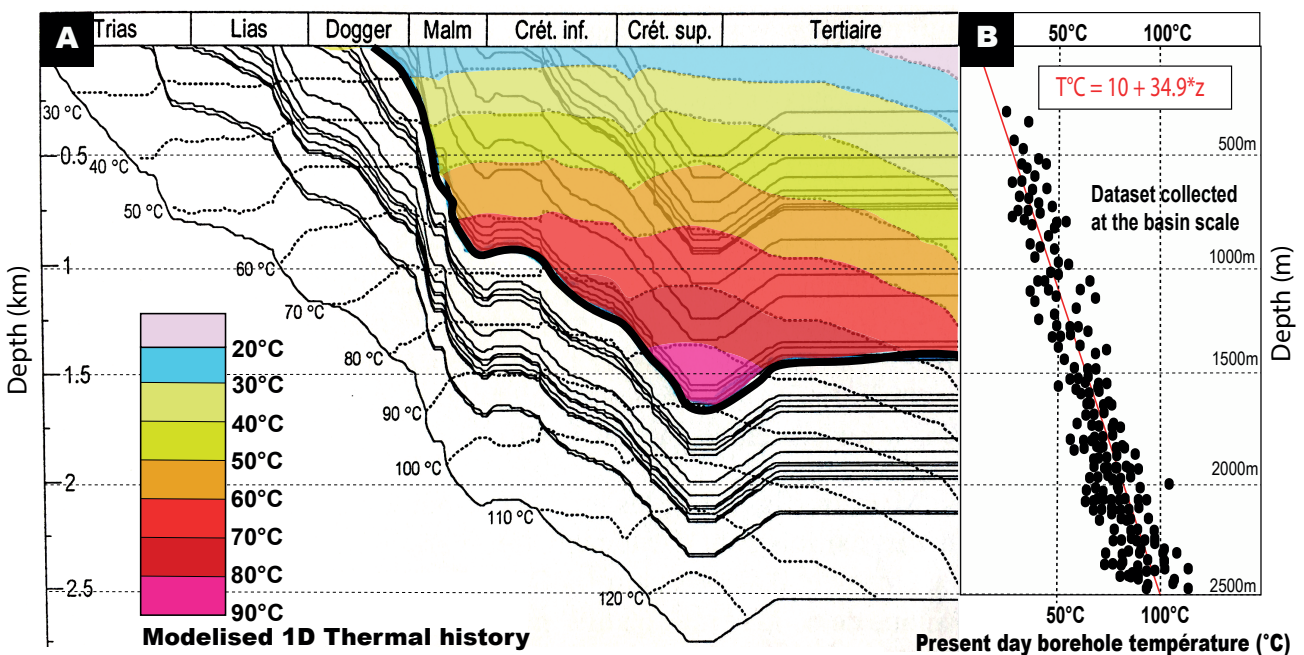


Figure 3.4. Evolution des températures d'enfouissement au cours du temps. A. Exemple de reconstitution de l'histoire thermique en 1D pour le puit de référence d'Ambreville (voir Fig.3.1. B pour localisation). Modifié d'après Uriatre, 1997. B. Evolution des températures de fond de puits en fonction de la profondeur. L'ensemble de ces données définit un gradient géothermique actuel de 34°C/km. D'après Bontes et al. 2013

5. Contexte hydrogéologique de la zone d'étude

Les couches sédimentaires du bassin Parisien renferment de nombreux aquifères tel que les sables de l'Albien et du Néocomien (Crétacé), les calcaires du Lusitanien (Kimméridgien), les calcaires du Jurassique Moyen ou les grès du Rhétien (Trias supérieur). Si plusieurs de ces réservoirs profonds offrent des potentiels géothermiques reconnus, les calcaires du Jurassique Moyen présentent les paramètres hydrogéologiques et thermiques les plus favorables à la géothermie basses températures (Menjot et Lambert, 1991). Ainsi, ces aquifères ont fait l'objet de nombreuses études géochimiques qui se sont attachées à reconstruire la nature et l'origine de ces eaux. Nous présentons ici une rapide synthèse de l'histoire hydrogéologique de ces réservoirs reconstruits sur la base des compositions isotopiques en oxygène et hydrogène actuelles des eaux, ainsi que sur leurs concentrations en sel et en éléments majeurs (Matray *et al.*, 1994 ; Matray et Fontes, 1990 ; Worden et Matray, 1995 ; Worden *et al.* 1999 ; Bril *et al.* 1994).

Matray *et al.* (1994) et Worden *et al.* (1999) ont montré que la relation $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ des fluides du Jurassique Moyen et du Rhétien présente un écart significatif par rapport à la droite des eaux météoriques (Fig. 3.5.A), ce qui atteste d'une certaine évolution par rapport à une recharge d'eau météorique récente (Matray *et al.* 1994 ; Matray *et al.* 1990). Les relations triples observées entre salinité, $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ révèlent un mélange d'eaux d'origine météorique avec des saumures de bassin préexistantes, plus enrichies en ^{18}O et en sels que les composantes météoriques postérieures. De plus, les rapports Cl/Br des eaux porales du Jurassiques montrent que les faibles salinités mesurées dans le Jurassique Moyen (environ 30-35 g/l *i.e.*, proche de l'eau de mer) résultent probablement de la dissolution d'évaporites marines contenant des inclusions de solutions-mères du sel (gypse, anhydrite).

Pour expliquer ces compositions Cl/Br et isotopiques des eaux porales actuelles du Jurassique Moyen, Matray *et al.* 1994 ont suggéré un transport advectif des saumures Triasiques vers l'aquifère du Jurassique moyen, suivi par des recharges météoriques postérieures depuis les bordures du bassin. Ces anciens échanges de fluides entre les réservoirs du Trias et du Dogger ont également été mis en évidence par Worden et Matray en 1995, via l'étude combinée des inclusions fluides (T_h et salinités) et des compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de ciments co-précipités dans les unités géologiques du Jurassique et du Trias. De plus, comme illustré en figure 3.1.E et F, Matray *et al.* 1994 ont mis en évidence une tendance géographique à la diminution de la salinité et à l'appauvrissement en ^{18}O dans les eaux porales du Jurassique Moyen, suivant un transect depuis le centre du bassin vers la bordure (cartes réalisées sur la base de 79 mesures combinées de la salinité, et composition $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de formation actuelles). Ces cartes de répartition spatiale de la salinité et des compositions $\delta^{18}\text{O}$ des eaux démontrent que les infiltrations météoriques récentes ont été beaucoup plus marquées dans les régions de bordures du bassin, c'est à dire proches des zones de recharges.

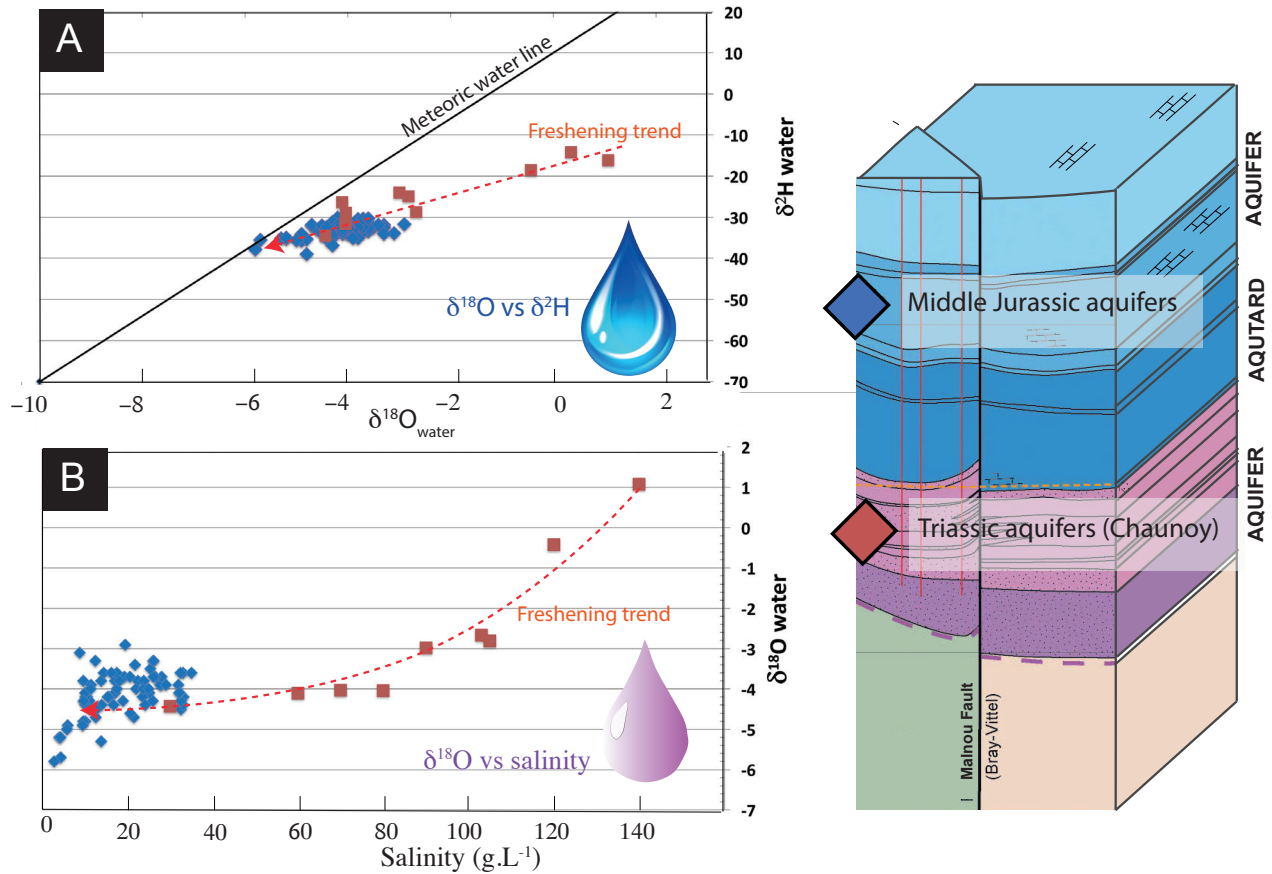


Figure 3.5. Synthèse de la composition géochimique des eaux de formation actuelles des calcaires du Jurassique Moyen (carrés bleues) et des grès Triasiques du Rhétien (carrés rouges) du bassin de Paris. A. Graphique de corrélation $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des eaux, au regard de la droite des eaux météoriques qui est aussi représentée. B. Graphique de corrélation $\delta^{18}\text{O}$ – salinité des eaux. La tendance interprétée ici comme de la dilution des réservoirs profonds par des infiltrations d’eaux météoriques de bordures de bassin est illustrée ici par des courbes rouges en pointillées.

CHAPITRE 4

MÉTHODES D'ANALYSES ISOTOPIQUES

1. Mesure des compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}

Les analyses de compositions des isotopes stables des carbonates réalisées au cours de cette thèse comprennent la détermination simultanée des compositions en $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et Δ_{47} . Elles ont été réalisées par spectrométrie de masse IRMS (pour Isotopic Ratio Mass Spectrometry) à source gazeuse et double introduction au sein de l'équipe de Géochimie des Isotopes Stables de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP).

1.1. Sélection d'échantillons homogènes

L'étude de la composition des minéraux diagénétiques requiert une attention particulière à la phase d'échantillonnage, afin d'éviter les effets de potentiels de mélanges entre des carbonates de différentes origines (voir Defliese et Lohmann, 2015). Dans les conditions d'analyse actuelles à l'IPGP, une mesure Δ_{47} nécessite un minimum de 5 mg de carbonate en poudre (et idéalement entre deux et trois répliques de mesure, ie. 10-15 mg pour atteindre les précisions nécessaires pour l'interprétation robuste des données), soit l'équivalent de $\sim 0.5\text{-}1\text{mm}^3$ pour une calcite pure. Dans le cadre de cette thèse, il était donc particulièrement important de développer un processus d'échantillonnage très sélectif, pour éviter de potentiels mélanges, par micro-échantillonnage basé sur des observations pétrographiques détaillées. [Il est important de noter que l'IPGP est en cours d'installation d'une technique automatisée permettant des mesures de Δ_{47} avec seulement 1-2 mg de carbonates (d'après le groupe de l'ETH Zürich, et selon Müller *et al.*, (2017)].

Ainsi, pour chaque échantillon de roche sélectionné, nous avons réalisé une lame mince en préservant systématiquement le talon de roche associée. Chaque lame mince a fait l'objet d'une analyse pétrographique par microscopie optique et par cathodoluminescence afin d'identifier des mélanges potentiels entre différentes phases minéralogiques, ou différentes zones de croissance cristalline, généralement non décelable par simple observation à l'œil nu (Fig. 4.1). Les phases carbonatées présentant des caractères assez homogènes et des quantités volumineuses pour leurs analyses en Δ_{47} ont été ensuite échantillonnées par micro-foreuse Dremel© directement sur le talon de lame mince. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, plus de 200 lames minces ont été observées au préalable par microscopie et cathodoluminescence à l'IFPEN, permettant la sélection et le micro-échantillonnage d'environ 50 échantillons.

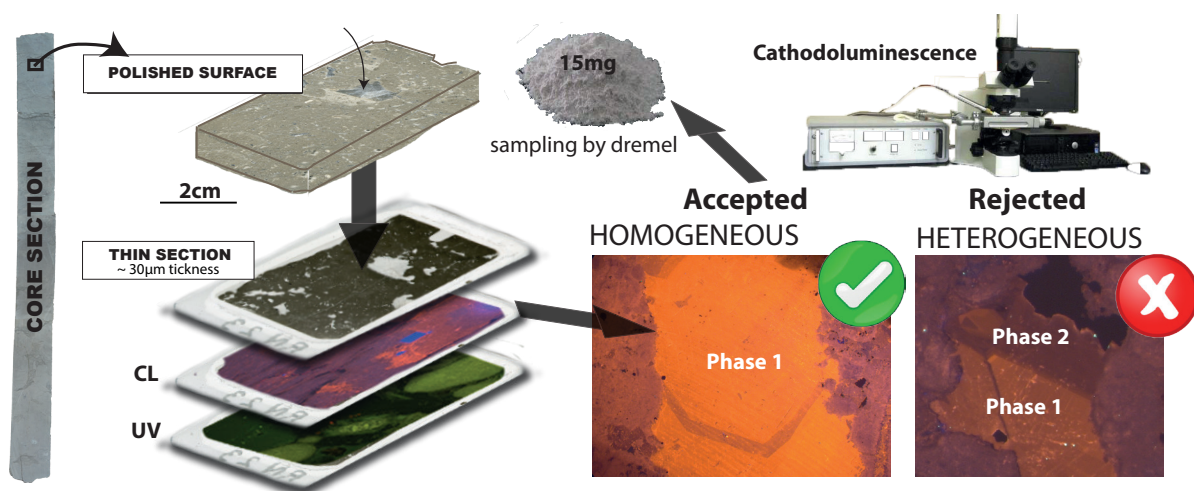


Figure 4.1. Procédure de contrôle de l'homogénéité pétrographique des carbonates diagénétiques, à réaliser préalablement à leur échantillonnage en vue des mesures isotopiques. CL = cathodoluminescence ; UV : ultraviolet light

1.2. Digestion des carbonates et purification du CO₂ extrait

La détermination de l'abondance des liaisons ¹³C-¹⁸O est réalisée sur le CO₂ produit par la réaction de digestion des carbonates dans de l'acide phosphorique H₃PO₄ (comme pour l'analyse classique des δ¹³C et δ¹⁸O des carbonates) selon la réaction suivante :



La ligne d'extraction et de purification du CO₂ utilisée à l'IPGP est en verre et maintenue sous un vide secondaire de ~10⁻⁶ mbar (voir Fig. 4.2 pour plus de détails). Son utilisation est entièrement manuelle et elle n'est pas reliée directement au spectromètre de masse.

Au minimum 5 mg de carbonate en poudre sont placés dans une capsule d'argent qui est mise à réagir dans un bain contenant environ 10mL d'acide phosphorique anhydre (H₃PO₄ concentré à 104%). La digestion des carbonates se fait par agitation magnétique pendant 20 minutes à 90°C pour les calcites et 2h à 90°C pour les dolomites. Les produits de cette réaction (principalement du CO₂, de l'H₂O, des vapeurs d'acide et d'autres potentiels contaminants), sont piégés par cryogénie lors de la réaction, au niveau du piège 1 (ou « Trap 1 » ou T₁) immergé dans de l'azote liquide à -196°C. Les gaz étant à l'état solide, ils ne peuvent pas se rééquilibrer entre eux (notamment le CO₂ et l'H₂O). Après s'être assuré que la digestion des carbonates a été complète, les gaz incondensables (N₂, O₂...) sont évacués par pompage. Jusqu'à 10-15 échantillons de carbonate peuvent être digérés dans chaque bain d'acide avant son renouvellement (cette méthode de digestion est dénommée CAB pour « Common Acid Bath »). Pour éviter tout effet mémoire le bain d'acide est pompé à chaud sous agitation pendant au moins 30 minutes entre chaque échantillon.

À l'usage, il s'agit surtout d'éliminer les résidus potentiels de CO₂ (eg., potentielles bulles restées piégées dans l'acide) et de poudre de carbonate projetées sur les parois du bain durant la réaction. Des standards de carbonate, internes à l'IPGP mais également analysés dans d'autres laboratoires, sont intercalés entre les échantillons (typiquement tous les 2 échantillons inconnus) pour confirmer l'absence de tels effets. De plus, la plupart des échantillons ont été répliqués deux à trois fois dans cette thèse, permettant ainsi de détecter d'éventuels problèmes lors de la digestion des échantillons de carbonates (ou leur purification).

Le CO₂ ainsi extrait est ensuite purifié suivant le protocole analytique détaillé ci-dessous. Ce processus de purification est indispensable car il permet d'éliminer les composants pouvant provoquer des rééquilibrations isotopiques avec l'oxygène ou le carbone du CO₂ (e.g., H₂O, H₃PO₄, ou SO₄) ou pouvant créer des interférences isobariques sur les masses d'intérêts (m/z = 44 à 49) lors de la mesure au spectromètre de masse (e.g., chlorocarbures, halocarbures, hydrocarbures, les gaz azotés et les composants soufrés) (Affek and Eiler, 2006; Eiler and Schauble, 2004; Huntington *et al.*, 2009). Ce processus de purification implique dans un premier temps de transférer les résidus de la digestion vers un 3ème piège à azote liquide (T₃), via un passage obligé dans un piège (T₂) composé d'un « slush » (mélange d'éthanol et d'azote liquide, LN₂) maintenu à une température de -120±10°C. À ces températures, le CO₂ a une pression de vapeur saturante de quelques mbar ce qui lui permet d'être rapidement transféré dans le piège suivant à -196°C (T₃), tandis que l'eau et les vapeurs d'acide phosphorique, ayant des pressions de vapeur saturante beaucoup plus faibles à ces températures, restent piégées au niveau du T₂. Le piège T₂, contenant les vapeurs d'acide et d'eau, est ensuite isolé du reste de la ligne avant d'être pompé.

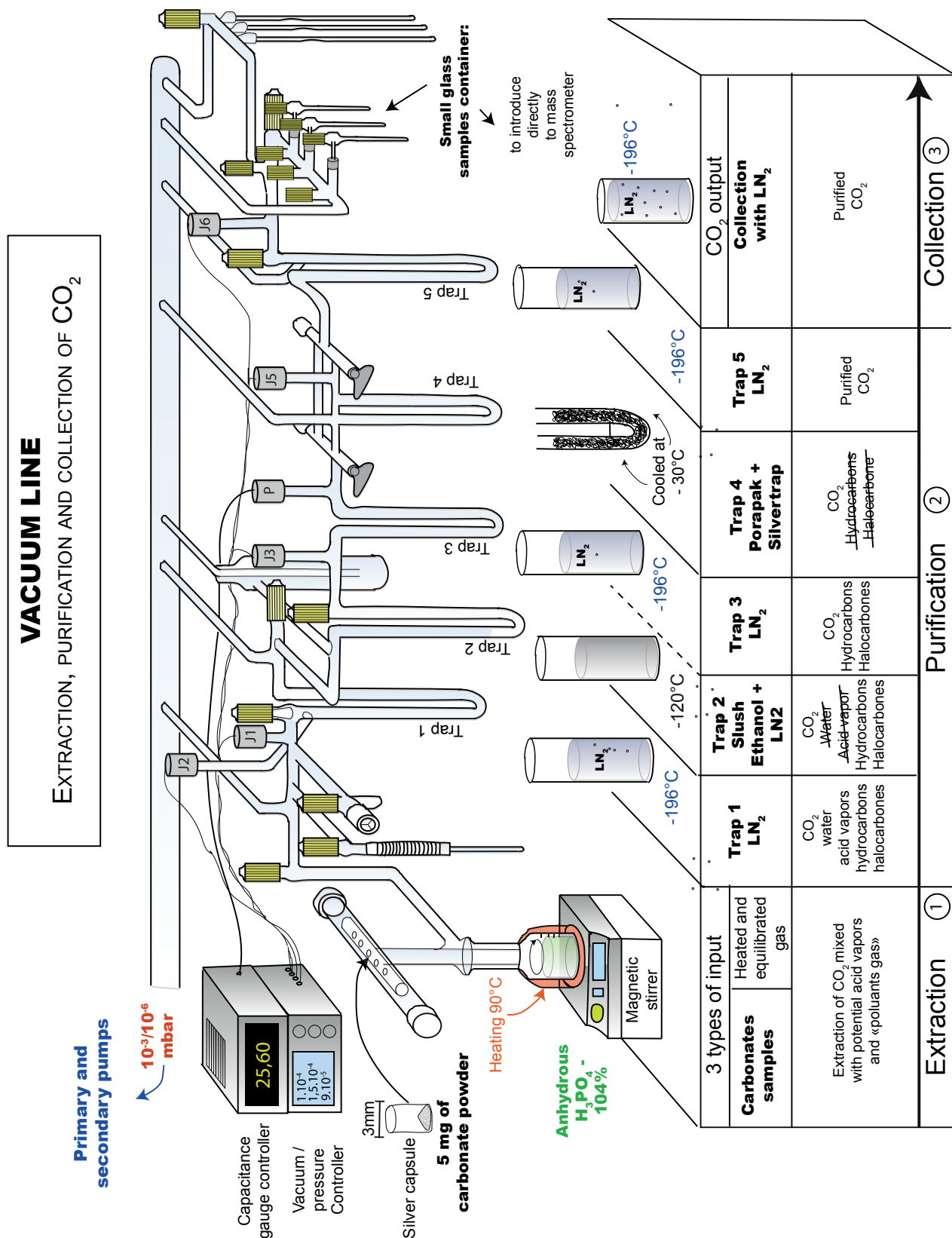


Figure 4.2. Schématisation de la ligne à vide utilisée à l’Institut de Physique du Globe de Paris pour la génération et la purification du CO₂ en vue de l’analyse isotopique Δ₄₇, δ¹³C et δ¹⁸O. Le rôle des différents pièges (T₁ à T₅) dans la collection et purification des gaz est reporté dans la partie inférieure de cette figure.

Le CO₂ piégé en T₃ est ensuite « libéré » dans un volume pré-calibré pour être quantifié avec une jauge capacitive. Ceci permet de contrôler les rendements de nos réactions de digestion pour les carbonates purs, ou de connaître les proportions de carbonates dans des échantillons non purs. Dans un second temps, le gaz est à nouveau transféré vers un piège à azote liquide (T₅) via un passage obligé au travers un piège (T₄) constitué d'un polymère de divinyl-benzène (porapak-Q, 50-80 mesh) pour retenir les molécules organiques (*e.g.*, Petersen *et al.*, 2016) et de la laine d'argent pour retirer les contaminants soufrés (*e.g.*, Henkes *et al.*, 2013; Rosenheim *et al.*, 2013; Meckler *et al.*, 2014). Ce polymère est maintenu à ~ -30°C dans un bloc d'aluminium refroidi par des cellules de Peltier (refroidissement thermoélectrique). Le temps de transfert des gaz au travers T₄ est de 15 min. Pendant ce laps de temps, le CO₂ transféré plus rapidement en T₅ que les gaz peu volatils comme les halocarbones ou les hydrocarbures, qui eux resteront piégés en T₄. Après cette ultime étape de purification, le CO₂ est finalement collecté dans des tubes plongés dans de l'azote liquide. Ces tubes sont ensuite immédiatement déconnectés de la ligne puis connectés au spectromètre de masse pour analyse isotopique. A la fin de chaque phase de digestion/purification, et avant toute nouvelle digestion, le piège à eau est vidé et l'ensemble de la ligne est pompé en secondaire pendant un minimum de 45 min. Le porapak est chauffé toutes les nuits à 160°C pour dégazer les molécules piégées au cours de la journée.

1.3 Analyses isotopiques au spectromètre de masse

Les mesures des compositions isotopiques en carbone, oxygène et « clumped isotopes » (respectivement $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}) sont réalisées avec un spectromètre de masse MAT 253 manufacturé par Thermo Fischer Scientific. Ce spectromètre est équipé de 6 collecteurs fixes pour mesurer simultanément les abondances relatives des rapports m/z 44 à 49 (Fig. 4.3). Les mesures se font en mode double introduction par rapport à un CO₂ de référence (Oztech Trading Corporation ; $\delta^{13}\text{C} = -3,72\text{‰}$ (VPDB) ; $\delta^{18}\text{O} = 24,66\text{‰}$ (VSMOW)). Avant l'analyse, les réservoirs variables sont ajustés manuellement pour atteindre une intensité de 12V pour m/z = 44 (ce qui correspond à une intensité proche de 2 V pour m/z = 47). L'ensemble des échantillons présentés dans cette thèse ont été analysés pendant 70 cycles de mesure. Dans chaque cycle, la référence et l'échantillon sont analysés alternativement pendant 26 secondes pour optimiser la précision de la mesure (ce qui correspond à un temps total d'intégration de 1820s du CO₂ de l'échantillon et 1820s de le gaz référence ; Bonifacie *et al.*, 2017, Katz, 2017). Le temps total pour une analyse Δ_{47} est d'environ 1h50 (temps comprenant les réglages précédant l'analyse et l'analyse en elle-même). A titre de comparaison, une mesure classique de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ se fait à une intensité de 3-4V sur m/z = 44 pendant environ 10 minutes.

Lors de l'analyse au spectromètre de masse, différentes complications peuvent interférer sur la mesure des compositions Δ_{47} : i/ l'impureté du gaz analysé (*ie.*, la présence d'autres molécules dans la source peut provoquer des interférences isobariques); ii/ les effets de fragmentation, recombinaison du CO₂ dans la source (*cf.* Fig. 4.3 A); iii/ les effets de non-linéarité générés par la détermination incorrecte du « bruit de fond » dans les collecteurs (*cf.* Fig. 4.3 B). i/ Les problèmes d'interférences isobariques sont a priori limités grâce au protocole de purification décrit ci-dessus. Néanmoins, de possibles contaminants organiques ou inorganiques peuvent être détectés a posteriori par le calcul du Δ_{48} excess. ii/ Les effets de fragmentation/recombinaison dans la source sont quant à eux atténués en diminuant la pression et le temps de résidence du CO₂ injecté dans la source. Au laboratoire GIS, nous ajustons manuellement les réservoirs variables pour aboutir à une intensité entre 12V à 12,2V pour m/z = 44 (supérieure à 2 V pour m/z = 47). [NB ; de nombreux laboratoires travaillent avec des intensités supérieures, comprises entre 16 et 20V pour m/z = 44 ; (Spencer and Kim, 2015)]. iii/ Les effets de non-linéarité sont a priori propres à chaque spectromètre de masse, à chaque configuration des paramètres de sources utilisés, et peuvent évoluer dans le temps.

Afin d'en minimiser les effets, il est recommandé que la différence d'intensité du signal dans la source entre les réservoirs de CO₂ de la référence et de l'échantillon soit minimisée à des valeurs inférieures à 50 mV au début de l'analyse (Fiebig *et al.*, 2015). Cette différence de pression entre les réservoirs va évoluer au cours de l'analyse, pour atteindre généralement moins de 150 mV de différence à la fin (la perte de signal pour m/z = 44 correspondante est de 1,1 ± 0,3V ; Katz, 2017).

Finalement, ces différents effets/réactions induits par le spectromètre de masse sont inévitables et doivent obligatoirement être corrigés a posteriori. Pour ce faire, nous utilisons la méthode de correction proposée par Dennis *et al.* 2011, basée sur l'analyse de gaz de CO₂ standard équilibrés à température connue (CDES pour Carbon Dioxide Equilibrated Scale) et détaillé dans la partie 1.5 de ce chapitre.

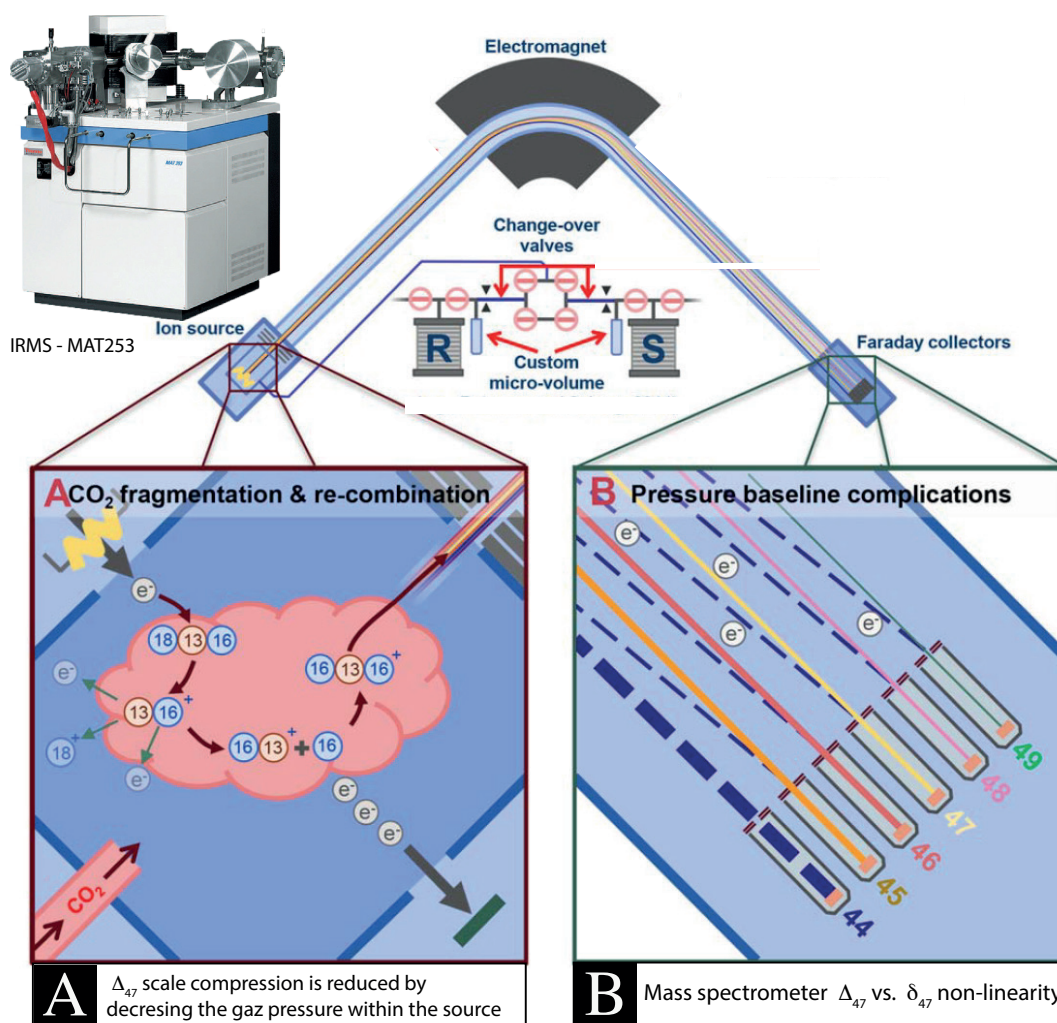


Figure 4.3. Schématisation d'un spectromètre IRMS à source gazeuse illustrant les complications rencontrées dans la mesure des compositions Δ_{47} . A. Processus de fragmentation et recombinaison dans la source, qui tendent à rééquilibrer le CO₂ vers une distribution aléatoire. Ces effets dépendent de la pression et du temps de résidence du gaz dans la source. Ils peuvent évoluer dans le temps. B. Les effets de non-linéarité sont dus à la formation l'électrons secondaires par collision du faisceau d'ion de m/z=44 avec le flight tube et/ou à sa possible dispersion modifiant le bruit de fond des collecteurs des m/z 47, 48, 49). Figure modifiée d'après Spencer et Kim, 2015

1.4. Calcul des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}

Les compositions isotopiques traditionnelles, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, sont calculées sur la base des rapports d'intensité $m/z = 45/44$ et $46/44$, et réalisée en même temps que la détermination du Δ_{47} . Les compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont communément exprimées avec la notation δ exprimé en ‰. Le δ correspond au rapport d'abondance de l'isotope lourd sur l'isotope léger dans l'échantillon, normalisé à ce même rapport mesuré dans un standard :

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{13}\text{R}}{{}^{13}\text{R}} \right)_{\text{éch.}} - 1}{\left(\frac{{}^{13}\text{R}}{{}^{13}\text{R}} \right)_{\text{std.}}} \right) \times 1000 \quad \text{ou} \quad \delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{18}\text{R}}{{}^{18}\text{R}} \right)_{\text{éch.}} - 1}{\left(\frac{{}^{18}\text{R}}{{}^{18}\text{R}} \right)_{\text{std.}}} \right) \times 1000$$

Où ${}^{13}\text{R}$, ${}^{18}\text{R}$ sont respectivement les rapports d'abondance ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ et ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ mesurés dans l'échantillon et le standard. Les valeurs Δ_{47} utilisent la notation Δ_i pour exprimer l'excès des isotopologues de masse i dans une molécule ou un échantillon relativement à l'abondance de ce même isotopologue si l'échantillon avait une distribution stochastique. Il est exprimé en ‰ et calculé suivant cette formule :

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] \times 1000$$

Où R^{47} , R^{46} , R^{45} sont respectivement les rapports de l'abondance des isotopologues de masse 47, 46 et 45 relativement à l'abondance de l'isotopologue de masse 44. R^{47*} , R^{46*} , R^{45*} sont ces mêmes rapports si l'échantillon avait une distribution aléatoire (Eiler et Schauble, 2004; Wang *et al.*, 2004). Ils se calculent théoriquement d'après les équations suivantes :

$$\begin{aligned} R^{45*} &= R^{13} + 2 \times R^{17} \\ R^{46*} &= 2 \times R^{18} + 2 \times R^{13} \times R^{17} + (R^{17})^2 \\ R^{47*} &= 2 \times R^{13} \times R^{18} + 2 \times R^{17} \times R^{18} + R^{13} \times (R^{17})^2 \end{aligned}$$

Où R^{17} et R^{18} sont les mêmes rapports d'abondance que ceux exposés précédemment (pour le calcul du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$). R^{17} est quant à lui calculé à partir du R^{18} en supposant que l'échantillon suit une relation de fractionnement dépendant de la masse entre R^{17} et R^{18} (Santrock, 1985). De la même façon, le Δ_{48} est calculé comme suit :

$$\Delta_{48} = \left[\left(\frac{R^{48}}{R^{48*}} - 1 \right) - 2 \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad \begin{aligned} R^{48*} &= R^{12} \times (R^{18})^2 + 2 \times R^{13} \times R^{17} \times R^{18} \\ R^{49*} &= R^{13} \times (R^{18})^2 \end{aligned}$$

1.5. Normalisation des données Δ_{47}

Comme nous l'avons expliqué précédemment (partie 1.3), les données brutes de Δ_{47} doivent être corrigées des effets de non-linéarité et de fragmentation-recombinaison lors de la mesure au spectromètre de masse. Ces problèmes sont négligés pour les mesures conventionnelles de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ car la référence et l'échantillon sont affectés uniformément. En revanche, pour le Δ_{47} , ces effets affecteront plus significativement les échantillons avec des compositions Δ_{47} élevées et/ou des compositions Δ_{47} éloignées du gaz de référence. Des corrections spécifiques à chaque analyse sont donc nécessaires pour normaliser les données.

Pour corriger ces effets, nous suivons le protocole proposé par Dennis *et al.* 2011 qui consiste à analyser régulièrement les compositions δ^{47} et Δ_{47} de différents CO_2 équilibrés à 25°C et 1000°C. (voir figure 4.4). Ce protocole conduit au transfert des données dans un référentiel absolu dénommé CDES pour « Carbon Dioxide Equilibrated Scale ». Ce référentiel requiert dans un premier temps de faire rééquilibrer les compositions isotopiques de différents CO_2 à 25°C. Pour ce faire, nous injectons un CO_2 de référence dans trois ballons contenant de l'eau à composition isotopique en oxygène différentes (une eau distillée ; une eau évaporée à 85%, et une eau météorique du Canada). Ces ballons sont ensuite maintenus à 25°C pendant plus de 72h dans un bain thermostaté afin de générer une équilibration entre CO_2 et H_2O . Ceci conduit à l'obtention de trois CO_2 à compositions isotopiques Δ_{47} différentes et équilibrées à 25°C (ie., à composition Δ_{47} supposé identique).

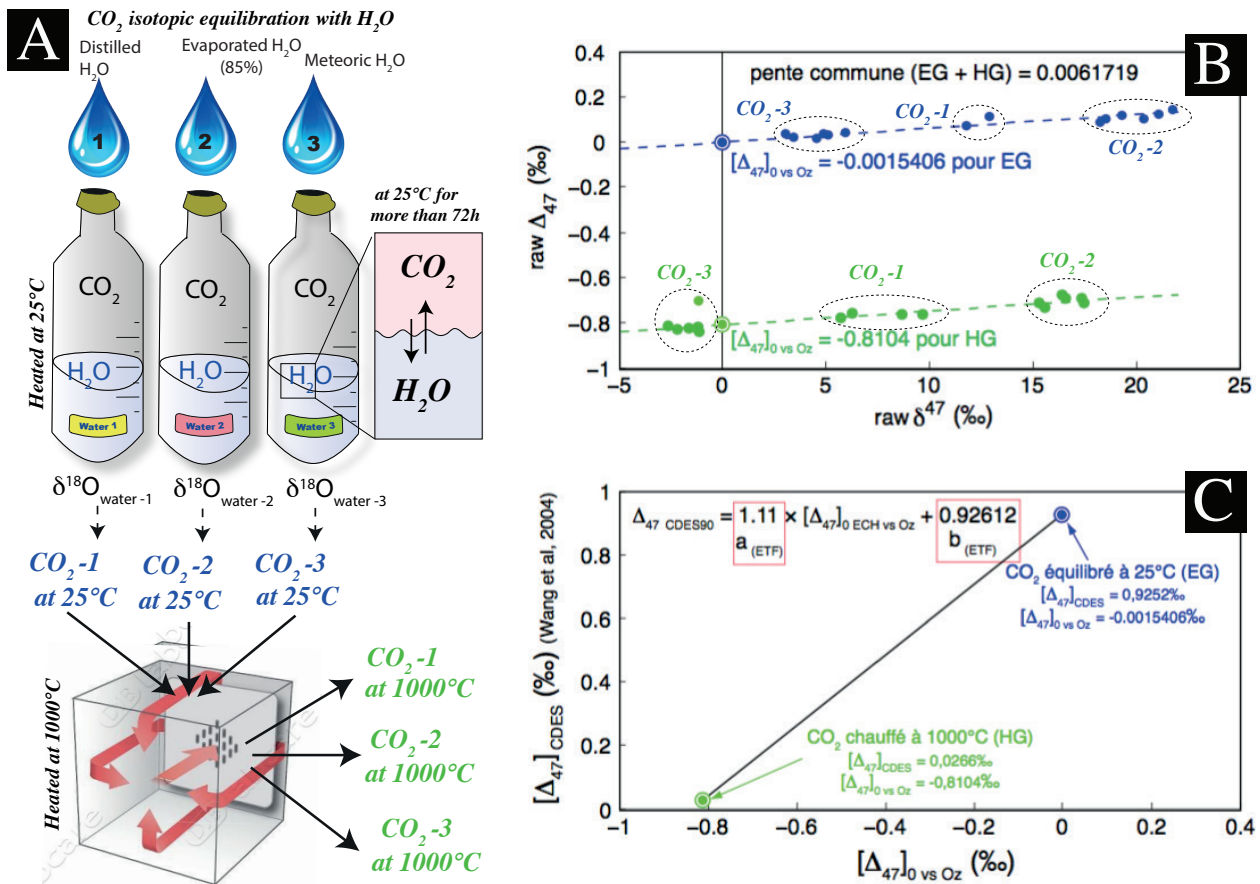


Figure 4.4 : Exemple de facteurs de correction calculés à partir des gaz équilibrés (25°C et 1000°C) appartenant à une seule session d'analyse. A. Procédure de rééquilibration isotopique du CO_2 utilisée à l'IPGP. Les gaz équilibrés à 25°C sont en bleu alors que les gaz équilibrés à 1000°C sont en vert sur les panneaux B et C. B. Mesures δ^{47} versus Δ_{47} de ces différents gaz de CO_2 standard. La valeur de la pente commune définie par les « Equilibrated Gaz » et les « Heated Gaz » (ici en noir) permet de faire la correction de linéarité. C. $(\Delta_{47})_0$ = ordonnées à l'origine calculées pour les droites des gaz équilibrés (HG et EG). $(\Delta_{47})_{\text{CDES}}$ = valeurs de Δ_{47} théoriques pour 25 et 1000°C ; respectivement 0,9252‰ et 0,0266‰ (Wang *et al.*, 2004). L'équation en haut à gauche correspond à la fonction de transfert empirique (ETF pour Empirical Transfer Function), avec a(ETF), la pente de l'ETF et b(ETF) l'ordonnée à l'origine, comme définie par Dennis *et al.* (2011). Figure modifiée d'après Katz, 2017.

Afin de rééquilibrer les compositions isotopiques des différents CO₂ à 1000°C, chacun de ces trois gaz est collecté par une seringue, purifié par un passage dans la ligne sous vide, et scellé dans des tubes en quartz. Ces tubes sont ensuite chauffés à 1000°C pendant 3h dans un four à moufle. Nous utilisons ici les termes de HG (« heated gaz ») pour les gaz équilibrés à 1000°C et EG « equilibrated gaz » pour les gaz équilibrés à 25°C. Ce processus conduit à l'obtention de 6 CO₂ à composition isotopique différentes : 3 à Δ_{47} différents et équilibrés à 25°C (Δ_{47} supposé identique) et 3 à Δ_{47} différents et équilibrés à 1000°C (Δ_{47} supposé identique). Veuillez noter ici que les gaz doivent avoir des gammes de compositions Δ_{47} qui couvrent la gamme de variabilité isotopique de nos échantillons. Ces six gaz sont analysés au spectromètre de masse dans les mêmes conditions que pour du CO₂ extrait d'un carbonate (c'est à dire qu'il repasse dans la ligne de purification avant leur analyse). A l'Institut de Physique du Globe, un de ces six CO₂ gazeux est analysé chaque jour.

La première étape consiste à corriger les effets de non-linéarité. Par définition, tout CO₂ rééquilibré à une même température doit avoir une composition Δ_{47} identique, quel que soit ses compositions $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Comme le montre la figure 4.4.B, qui représente les compositions Δ_{47} en fonction du Δ_{47} , les HG et EG avec des compositions Δ_{47} différentes présentent également des variations significatives de Δ_{47} . Il est alors nécessaire de corriger de ces effets. Afin de corriger de ce biais sur nos échantillons, nous utilisons la formule suivante pour définir la composition Δ_{47} attendue pour l'échantillon s'il avait une composition $\Delta_{47} = 0$: $(\Delta_{47})_{0\text{ECH}} = \Delta_{47\text{vs. Oztech}} - \Delta_{47\text{ECH vs. Oztech}} * \text{pente commune (EG+HG)}$.

La deuxième étape consiste à construire une fonction de transfert empirique (ETF) grâce aux EG et HG. Nous connaissons à présent les compositions Δ_{47} de HG et EG attendues pour des $\Delta_{47} = 0$. Il est ensuite possible de comparer ces résultats avec les valeurs théoriques du Δ_{47} du CO₂ issus des calculs *ab initio* (Wang *et al.* 2004). La comparaison entre les compositions Δ_{47} expérimentales et les compositions Δ_{47} théoriques à 25°C et 1000°C permet la construction d'une loi de transfert empirique. En pratique, le calcul réalisé est le suivant : $\Delta_{47\text{CDES}} = (\Delta_{47})_{0\text{ECH vs. OZ}} * a \text{ ETF} + b \text{ ETF}$. Avec a ETF, la pente de l'ETF et b ETF l'ordonnée à l'origine de l'ETF. Un exemple est donné en figure 4.4, panneau B.

Il est à noter que l'ensemble de ces différents facteurs correctifs sont propres à chaque session d'analyse, et calculés en utilisant les EG et HG analysés avant, pendant et après la session. Pour contrôler la justesse de ces normalisations au cours du temps, des standards internes sont analysés tous les jours. La troisième et dernière étape de correction consiste à corriger de la différence de fractionnement isotopique entre une digestion à 90°C et une digestion à 25°C (utilisée traditionnellement dans les publications Δ_{47}). Nous utilisons ici un facteur de fractionnement $\Delta_{25-90^\circ\text{C}} = 0.092\text{‰}$ pour convertir nos données $\Delta_{47\text{CDES90}}$ dans le référentiel $\Delta_{47\text{CDES25}}$ (Henkes, 2013). Veuillez noter que les données Δ_{47} acquises dans le cadre de cette thèse ont été réalisées à une température de digestion des carbonates similaire à la calibration Δ_{47} -T de Bonifacie *et al.* 2017 utilisée dans cette thèse (ie. 90°C) et n'entraîne donc pas d'incertitude supplémentaire sur les températures estimées via les données de Δ_{47} , comme c'est le cas dans certaines études précédentes.

1.6. Reproductibilité des mesures Δ_{47}

Pour vérifier (1) la stabilité des instruments, (2) la reproductibilité externe des mesures isotopiques et (3) la justesse des corrections réalisées, l'Institut de Physique du Globe de Paris utilise différents standards internes puisqu'il n'existe pas encore de standard international pour le Δ_{47} : IPGP-Carrara et 102-GC-AZ01b, deux standards analysés dans les premiers laboratoires à avoir développé les mesures de Δ_{47} (Dennis *et al.*, 2011).

Nous utilisons également quatre standards venant de l'ETH Zurich distribués à l'ensemble de la communauté (Bernasconi, 2014). De plus, les répliqués des échantillons sont analysés dans différentes sessions (au moins deux mais dans la plupart des cas dans trois sessions différentes) permettant de répliquer la digestion, la purification et l'analyse mais également la normalisation des données et de s'affranchir de potentiels biais dus aux incertitudes liées à la détermination des divers référentiels de correction. Pour l'ensemble des analyses Δ_{47} réalisées dans le cours de cette thèse (juillet 2014-Janvier 2016 ; voir Figure 4.5), les compositions Δ_{47} que j'ai mesurées sont : $0.413 \pm 0.016\text{‰}$ (1 S.D, n=33) pour Carrara Marble et $0.719 \pm 0.019\text{‰}$ (1 S.D. n=27) pour 102-GC-AZ01b. Ces valeurs sont en très bonne cohérence avec les données mesurées à plus long terme et par d'autres utilisateurs à l'IPGP, mais aussi avec les valeurs publiées par Dennis *et al.* (2011).

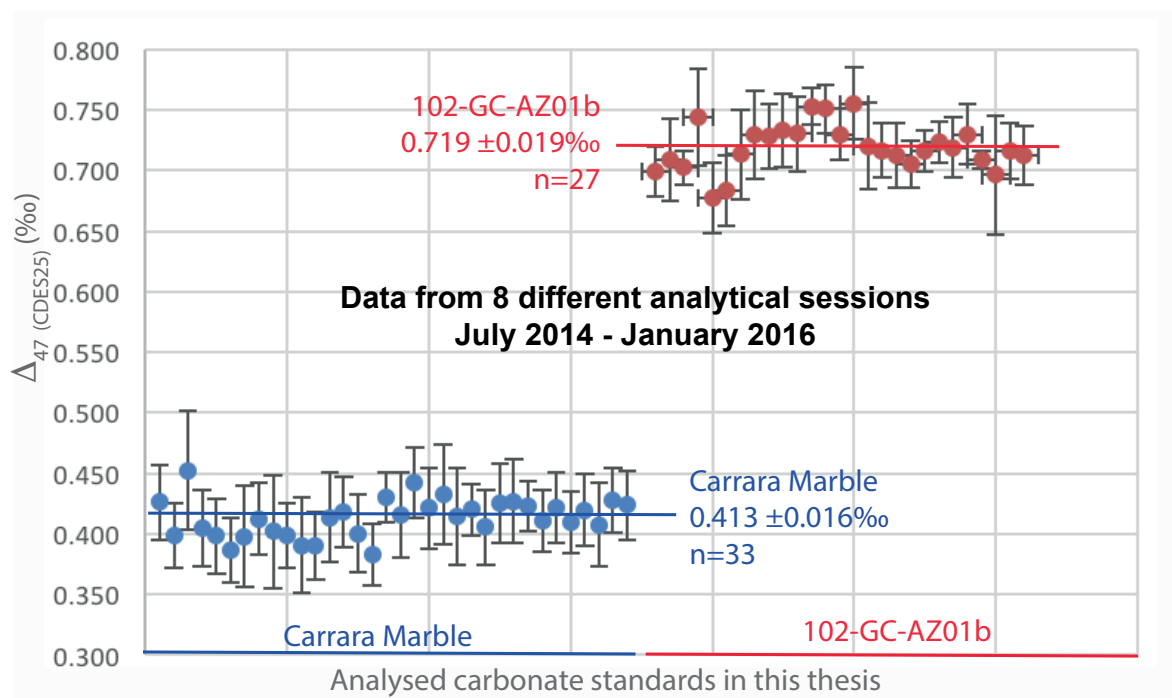


Figure 4.5. Reproductibilité à long terme des deux standards de calcite que j'ai mesuré dans dans ma thèse. Bleu : Carrara Marble = $0.413 \pm 0.016\text{‰}$ (n=33) Rouge : 102-GC-AZ01b = $0.719 \pm 0.019\text{‰}$ (n=27)

2. Analyse des isotopes de l'U et du Pb par LA-ICP-MS

Les analyses isotopiques de l'U et du Pb inclus dans le chapitre 7 ont été réalisées par LA-ICP-MS (Ablation Laser – Spectromètre de Masse à Couplage Inductif) au laboratoire de géochimie isotopique et de géochronologie de l'Université de Frankfort. Ces résultats sont le fruit d'une collaboration avec Axel Gerdes et Richard Albert. Les résultats U-Pb de cette thèse ont été acquis au cours de 3 sessions d'analyse différentes, d'une durée comprise entre 2 à 4 jours chacune.

2.1. Préparation des échantillons

La méthode de micro-échantillonnage ponctuel par ablation laser permet une érosion progressive de la surface superficielle de l'échantillon. Les profondeurs du cratère sont de l'ordre de 20µm et permettent ainsi l'analyse ponctuelle sur lame mince (30µm) ou wafer (100µm). Les lames sont préalablement nettoyées de toute contamination de surface par un bain aux ultrasons dans l'éthanol (5 min). Afin d'optimiser le nombre d'échantillons pouvant être introduit simultanément dans la chambre d'ablation, les lames sont pré-découpées à une taille optimale de 2.7*2.1 cm avec un coupe-verre diamanté. L'ensemble des lames minces est ensuite disposé à plat dans le porte échantillons (14 lames + 5 standards, *c.f.* Fig.4.6), puis scannées à haute résolution (1200 point par pouce), et introduit dans la chambre d'ablation. L'image scannée est utilisée lors de la session pour repérer les zones pétrographiques d'intérêt à analyser.

2.2. Caractéristiques techniques du laser et réglages des conditions d'ablation

Le laboratoire de géochronologie de Frankfort utilise un sector field ICP-MS (Thermo-Scientific Element 2) couplé à un laser Excimer Resolution S-155 (Resonics) Arf de 193nm équipé avec deux cellules d'ablation (Laurin Technic). Les lasers Excimer présentent l'avantage de pouvoir être homogénéisés grâce à un système de lentille permettant ainsi d'obtenir une distribution en énergie homogène. Ainsi, les cratères obtenus avec un tel système optique présentant des bords droits et un fond plat, ce qui se traduit en une grande qualité d'ablation (*c.f.* Fig. 4.7). De plus, pour ce type de laser, la taille du spot sur l'échantillon est simplement contrôlée par un masque placé sur le trajet optique et permet de régler la dimension (de 10µm à 300µm) et la forme (rond ou carré) du cratère d'impact. Pour les carbonates, un cratère carré de 213µm de largeur a été utilisé, avec un temps d'ablation de 23 sec : (1) 3 sec de pré-ablation pour enlever la contamination de surface (2) 20 sec d'acquisition du bruit de fond sans ablation (3) 20 sec d'ablation de l'échantillon (+ quelques secondes de purge sans ablation). Les échantillons sont ablatés sous atmosphère d'hélium (0.6 L/min), puis mélangés dans le tunnel d'ablation avec de l'argon (0.7 L/min) et de l'azote (0.03 L/min). Au laboratoire ICPMS de Frankfort, les réglages utilisés pour des ablations statiques de carbonates sont : une fluence énergétique de <math><1 \text{ J.cm}^{-2}</math> et une fréquence d'impulsion laser de 8Hz. Ces caractéristiques engendrent des vitesses de creusement de l'ordre de 1µm/sec pour les carbonates. Pour une taille de faisceau donné, la fréquence et la densité d'énergie déterminent le flux de matière vers l'ICP-MS et conditionnent également le fractionnement inter-élémentaire.

2.3. La phase de calibration de l'ICP-MS

La phase de calibration consiste à trouver les conditions d'ionisation optimales de l'ICP-MS pour favoriser une sensibilité maximale et une bonne reproductibilité tout en limitant la formation d'oxyde d'uranium. En effet, l'oxygène présent dans le tube d'ablation et dans le matériel ablaté peut générer la formation d'oxydes U₂O et conduire à des conditions de plasma non robustes. La qualité du plasma est contrôlée par la mesure des ratios ²³⁸Uoxyde/²³⁸Utotal devant être inférieur au seuil de 1%.

L'ajustement des réglages de l'ICPMS doit se faire manuellement afin d'obtenir : (1) l'intensité maximale du signal pour chaque masse (en coup par seconde, cps) ; (2) un signal avec une distribution gaussienne pour chaque masse investiguée (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{235}U , ^{238}U) ; (3) un plasma stable où la formation d'oxyde et les fractionnement inter-élémentaires seront minimisés autant que possible. Une attention particulière est apportée à la composition du flux de gaz vecteur (Helium, Argon, Azote) qui transporte le matériel ablaté depuis la chambre d'ablation jusqu'à la source plasma. La concentration de ces différents gaz, ainsi que l'orientation de la lentille du plasma, la radiofréquence de la torche plasma et le gaz de refroidissement peuvent affecter significativement la qualité du signal pour chaque masse étudiée, et doivent être contrôlés en début de session d'analyse.

Au laboratoire ICP-MS de Frankfort, cette phase de calibration du spectromètre est effectuée lors d'une ablation laser continue et linéaire (programmation raster) sur le standard SRM-NIST glass 620 (Standard Reference Materials from National Institut of Standards and Technology ; verre sodocalcique synthétique – 70% silice), dans l'objectif d'avoir un flux constant de masse ablatée transférée dans la torche à plasma. Le standard NIST 620 est caractérisé par un rapport homogène et connu de $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1$. Ainsi, durant la phase de réglage, les intensités des masses 232 et 238 doivent en théorie être égales, permettant ainsi de détecter la présence éventuelle de fractionnements anormaux dans le plasma. A la fin de ce processus, un second contrôle qualité est fait par l'analyse d'un second standard (NIST 614) avec de faibles concentrations (1 ppm) en ^{238}U , ^{235}U , ^{206}Pb et ^{207}Pb . La phase finale de calibration concerne la vérification du centrage de la position des différentes masses sur le spectre de masse. Ces différents réglages sont effectués chaque matin de journée d'analyse, et contrôlés systématiquement et minutieusement.

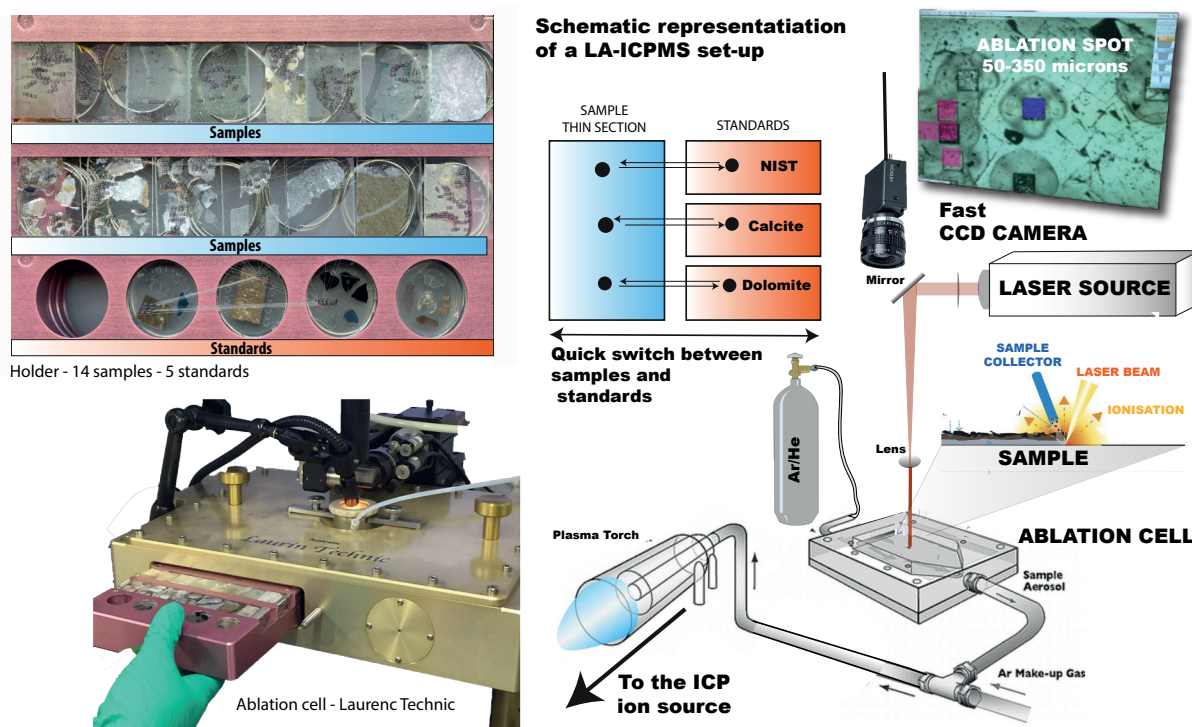


Figure 4.6. Représentation schématique du système LA et ICPMS utilisé au laboratoire de géochronologie de l'université de Frankfort. Sur la gauche sont représentées des vues détaillées de la cellule d'ablation (Laurin Technic) et du porte échantillon (14 lames + 4 standards). Sur la droite un schéma simplifié de l'installation laser (source du laser, caméra, miroirs, lentilles, cellule d'ablation, puis transfert dans la torche plasma).

2.4. Sélection des spots d'intérêt et définition de la séquence d'analyse

Une séquence d'analyse permet la mesure automatique de plus de 480 à 600 points d'ablation statiques sélectionnés au préalable sur l'ensemble des différentes lames minces introduit dans le porte échantillon, soit une moyenne de 30-40 analyses par échantillon. Ainsi, il est essentiel de sélectionner minutieusement l'emplacement des points d'ablation sur les zones pétrographiques d'intérêt dans le plan X-Y des échantillons. Ces zones ont été pré-établies par observations au microscope et imagerie cathodoluminescence. La sélection des spots est généralement guidée par l'utilisateur via une phase de pré-ablation. Au cours de cette phase de pré-ablation, il est possible d'évaluer instantanément les intensités relatives des masses ^{238}U , ^{235}U , ^{206}Pb et ^{207}Pb de chaque point d'ablation, et ainsi d'estimer rapidement les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ propre à chaque point d'ablation.

Cette procédure nous permet de pré-sélectionner des zones d'intérêt, caractérisées par des concentrations en U élevées (supérieur à 1.10^6 cps) et faibles en Pb, et des distributions hétérogènes entre les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ des différentes sous-zones d'un même échantillon (voir figure 2.10 pour apprécier l'importance de ces paramètres pour la databilité des carbonates). Si ces différentes conditions sont réunies lors de la phase de pré-sélection, l'échantillon est considéré comme prometteur et fera l'objet d'une sélection minutieuse de différents points d'ablation (20 à 40 par échantillon) en gardant pour objectif de capter le plus de dispersion possible sur les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (voir figure 2.10). Afin de corriger la dérive de l'ensemble du système d'analyse au cours de la séquence et de valider la fiabilité des analyses, nous intercalons entre chaque échantillon (1) deux analyses ponctuelles sur NIST 614, ainsi que (2) deux analyses ponctuelles sur un standard externe de calcite et (3) deux analyses ponctuelles sur un standard interne de dolomite. La procédure de normalisation par rapport à ces standards sera développée dans le paragraphe 2.6.

2.5. Acquisition et traitement du signal de chaque analyse ponctuelle

Durant les 50s de temps d'intégration de l'ICPMS, les intensités des signaux des masses 206 (Pb), 207 (Pb), 208 (Pb), 232 (Th) et 238 (U) sont collectées par « peak jumping » avec un temps d'intégration total de 0.1s pour l'ensemble des 5 masses, soit environ 450 mesures par masse par profil d'ablation. Etant donné que l'intégration du signal est continue pendant les phases successives de pré-ablation (3sec), d'acquisition du bruit de fond (20sec), et d'ablation de l'échantillon (20sec), le profil d'intensité du signal des masses respectives au cours du temps à une forme particulière, telle qu'illustrée en figure 4.8. Le bruit de fond est mesuré pour chaque masse, et est généralement variable entre 0 et 500 cps. Ce bruit de fond sera soustrait des signaux mesurés lors de l'ablation de l'échantillon. Les 200 analyses collectées pendant la phase d'ablation sont par la suite regroupées en 56 valeurs moyenne. Avant la normalisation des données, les possibles biais induits par le fractionnement inter-élémentaire (conséquence de l'ablation laser) observés au sein d'un même profil d'ablation sont corrigés en appliquant une régression linéaire des séries temporelles pour chaque rapport élémentaire et en définissant l'ordonnée à l'origine de cette régression comme le rapport élémentaire brut. Les causes de ce fractionnement inter-élémentaire observé au sein d'un même profil d'ablation ne sont pas bien connues : (1) formation d'une croûte solide sur les murs du cratère d'ablation causé par la chaleur du laser (2) interférences induit par la forme, le diamètre ou la profondeur du cratère d'ablation.

Dans de nombreux profils d'ablation sur carbonates, nous sommes obligés de prendre en considération une variabilité supplémentaire dans la résolution spatiale induit dans le plan vertical (z), en particulier dans le cas d'un échantillon hétérogène. Ceci constitue une des principales limitations des mesures par ablation laser. En effet, il est assez fréquent d'observer des variations significatives

généérées par l'ablation de domaines minéralogiques à composition chimique différents et/ou biaisés par la présence d'inclusions fluide (eau+gaz). Ces hétérogénéités naturelles peuvent engendrer des variations significatives dans les rapports isotopiques mesurés au sein du profil d'ablation en profondeur. Dans l'hypothèse d'un échantillon hétérogène en profondeur (z) soit l'échantillon est simplement rejeté par l'utilisateur pour cause d'hétérogénéité naturelle trop importante, soit les intensités collectées sont subdivisées en différentes sous-zones verticales présentant des « plateaux relativement stables », ici jugé qualitativement selon l'appréhension de l'utilisateur. Une telle analyse « subdivisée » devra cependant faire l'objet d'une vérification à posteriori de sa bonne concordance par rapport à l'isochrone définie avec l'ensemble des autres données mesurées dans l'échantillon.

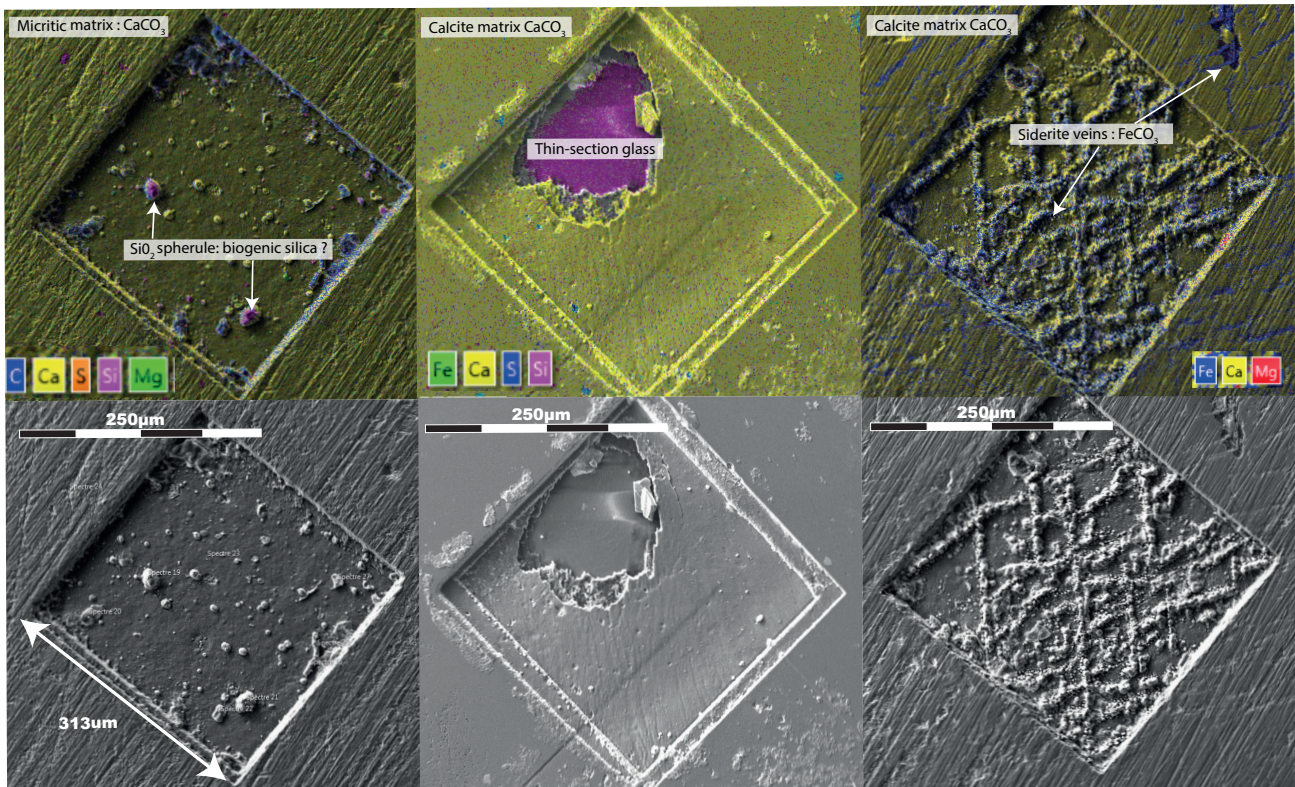


Figure 4.7. Imagerie au MEB et cartographie chimique élémentaire par microsonde EDS de trois cratères d'ablation réalisés sur lames minces polies de carbonates (laser Excimer 193nm ; 313µm). L'échantillon de gauche est une calcite microcristalline (micrite) dans laquelle l'ablation a mis à jour des concrétions de silice pure dans le fond du cratère (environ 5-10µm diamètre – SiO_2). Cette silice est probablement d'origine biogénique (coquilles siliceuses). L'échantillon du milieu est une calcite de blocage limpide, de type optique, présentant un cratère d'ablation à bords droits et fond plat, ce qui traduit la grande qualité d'ablation. Il est possible de constater ici une superposition de deux cratères, correspondant à la phase de pré-ablation « manuelle » (1-2sec) et de l'ablation en elle-même (23sec). L'ablation a généré ici une surface d'arrachement induit par un amincissement trop important au centre du cratère, et la désolidarisation de la calcite et de la lame. L'échantillon de droite est une dolomite dans laquelle l'ablation a mis à jour des veines de FeCO_3 (sidérite). Ces veines sont présentes également sur les zones non-ablatées de cet échantillon, ce qui suggère qu'elles ne sont pas un artefact induit par l'impact laser. Leur origine précise reste cependant inconnue.

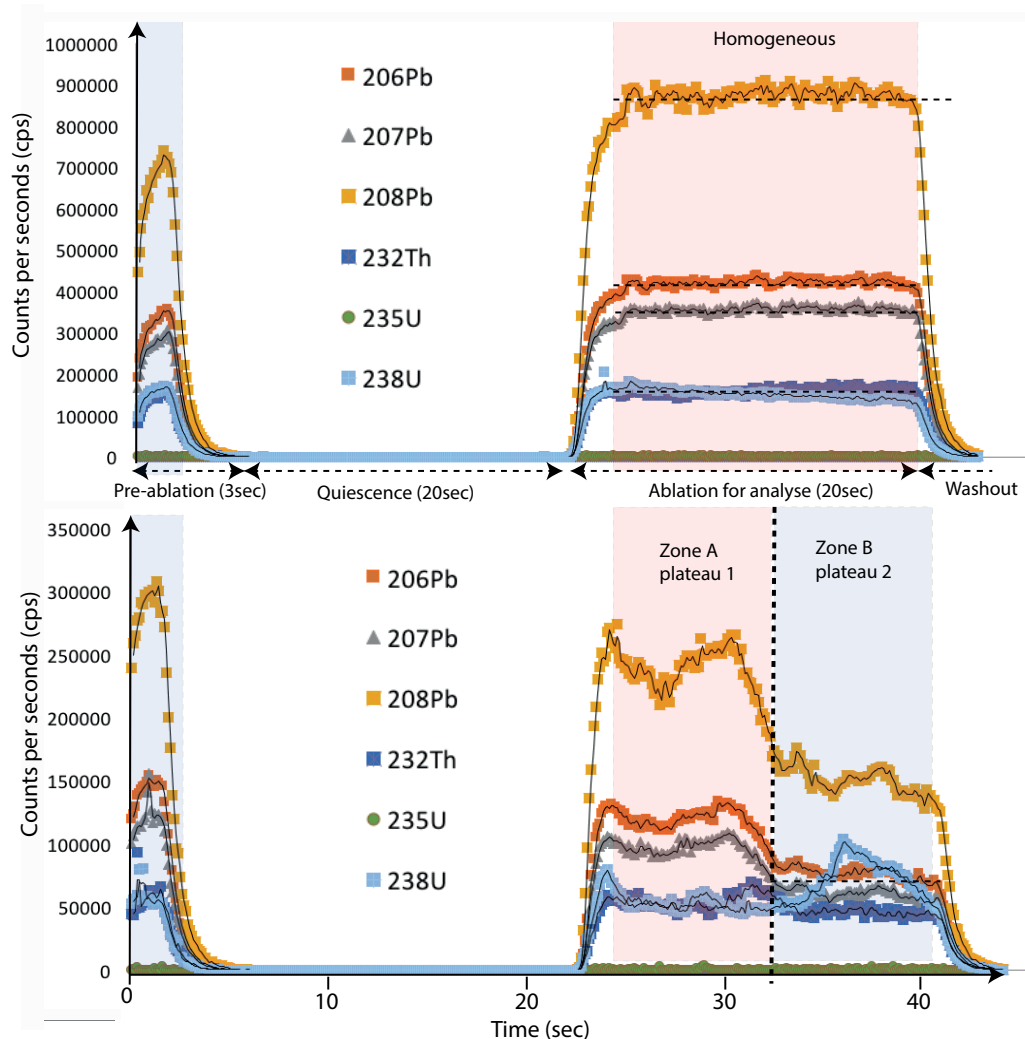


Figure 4.8. Exemple d'évolution des rapports isotopiques au cours du temps lors d'un impact laser dans des carbonates. *Le premier exemple illustre un cas simple sur calcite avec des intensités constantes sur toute les masses lors de l'ablation. Le schéma 2 illustre un autre exemple plus complexe, sur calcite également, avec des modifications de la composition chimique en fonction de la profondeur du cratère. Dans ce deuxième exemple, le signal permet l'identification de deux "plateaux" : (1) la zone A est relativement riche en plomb commun, ici mise en évidence par un rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ élevée. La zone B se caractérise par des teneurs en Pb commun plus faibles (^{208}Pb diminue sans modification du ^{232}Th), et une augmentation des teneurs en ^{238}U . Analyse réalisée avec un cratère d'impact de $313\mu\text{m}$, une fluence de $<1\text{ J.cm}^{-2}$ et une fréquence de 8Hz .*

2.6. Normalisation des données a posteriori avec les standards

Il est reconnu qu'il serait nécessaire d'avoir des standards à matrice carbonatée et composition isotopique homogène afin de normaliser directement les rapports Pb/Pb et U/Pb sur des matrices similaires à celles des échantillons. Cependant, il n'existe à ce jour aucun carbonate naturel reconnu et réunissant les différentes caractéristiques requises pour la mise en place d'une telle standardisation : (1) très forte proportion de Pb radiogénique ($>98\%$) pour assurer l'homogénéité isotopique (2) des concentrations en U faibles afin de comparer l'intensité du signal mesuré sur standard/échantillon inconnus. (3) une faible concentration en Pb commun ($<1\text{ppm}$) et (4) des quantités de matériel suffisantes afin de le distribuer aux différents laboratoires.

La normalisation U/Pb des données LA-ICP-MS est donc à ce jour réalisée avec un standard de calcite WC1 hétérogène suivant la méthode décrite dans Roberts *et al.*, (2017) et qui fait l'objet de nombreux débats au sein de la communauté des géochronologues U-Pb des carbonates. En effet, d'après Chew *et al.*, (2014), la normalisation U-Pb sur un matériel hétérogène est possible si, et seulement si, les compositions U et Pb du standard s'alignent sur un pôle idéal de mélange entre le plomb commun initial et le domaine radiogénique. Le standard de calcite WC1 remplit en partie cette condition mais présente néanmoins des défauts de concordance significatifs de l'ordre de 2 ou 3% par rapport à la ligne de régression médiane, comme illustré en Fig. 4.9.B.

Au laboratoire de Frankfort, comme dans les différents laboratoires de géochronologie sur carbonate, la normalisation des données est effectuée avec différents types de standard intercalés dans la séquence « temporelle » d'analyse, et mesurés dans les mêmes conditions que les échantillons. Nous avons utilisé : (1) le standard NIST614 (verre synthétique) pour corriger les biais instrumentaux sur les rapports Pb/Pb (drift instrumental majeur), et pour corriger les rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des échantillons (2) le standard de calcite (WC1) pour normaliser les rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ mesurés dans les carbonates et (3) un troisième standard secondaire de dolomite pour contrôler et valider de manière interne au laboratoire de Frankfort, la reproductibilité des isochrones et des âges mesurés.

Plus spécifiquement, au cours de la séquence d'analyse, les écarts observés entre les rapports mesurés $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ par rapport aux valeurs recommandés pour le standard NIST 614 ont été modélisée par une courbe polynomiale du quatrième ordre. Cette équation permet de calculer des facteurs correctifs à appliquer aux échantillons et au standard carbonate analysés lors de la même session. Cette procédure permet de corriger les analyses du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ allant jusqu'à 4 à 5% du rapport brut mesuré. Ensuite, les deux standards carbonates sont respectivement utilisés pour (1) normaliser les rapports U/Pb (standard primaire) et (2) vérifier la reproductibilité des données U-Pb (standard secondaire). La procédure de normalisation au standard carbonate WC1 est relativement simple et suit la procédure publiée par Robert *et al.*, (2017). Les différentes analyses ponctuelles réalisées sur WC1 dans le cours de la session analytique vont être compilées, sans correction U/Pb, sur un diagramme Terra-Wasserburg en utilisant le logiciel Isoplot (voir sous-partie suivante). L'ordonnée à l'origine de la régression linéaire (voir Figure 4.9.C) des données sur WC1 va nous renseigner une valeur X_{Rm} (ordonnée à l'origine en X de l'isochrone), qui sera directement comparée à la même valeur X_{Rc} acceptée pour ce standard, dite X_{Rc} (voir figure 4.9.B). Ensuite, chaque rapport $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ mesuré pour un échantillon inconnu sera multiplié par un facteur correctif calculé par le rapport $\text{X}_{\text{Rc}}/\text{X}_{\text{Rm}}$. Pour les échantillons analysés au cours de cette thèse, cette valeur était comprise entre 0.90 et 0.93.

Pour les données acquises dans le cadre de cette thèse, ainsi que pour différents jeux de données publiés par le laboratoire de Frankfort (*e.g.* Methler *et al.*, 2016), le standard WC1 a été utilisé en considérant un âge absolu à $251 \pm 2 \text{Ma}$ (défini par TIMS ; Axel Gerdes, comm. perso.). D'autres travaux plus récents suggèrent un âge légèrement différent : de 254.4 ± 6.4 , mesuré par IRMS, puis normalisé à une composition $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_{\text{initiale}}$ hypothétique de 0.85 (déduit d'après Doe et Stacey, 1974). Il est ici reconnu que ce problème de normalisation des données par rapport à WC1 puisse induire une erreur potentielle supplémentaire de 1% sur l'âge des échantillons investigué au cours de cette thèse. Enfin, il est également désirable d'avoir un standard secondaire de minéralogie et/ou texture différentes afin de valider l'ensemble des corrections effectuées et la reproductibilité des âges mesurés. Le laboratoire de Frankfort utilise une dolomite interne (Zeichstein dolomite ; gypsum pit, Germany) avec un âge supposé par datation TIMS de $255.6 \pm 3 \text{Ma}$ (Axel Gerdes, comm. perso.).

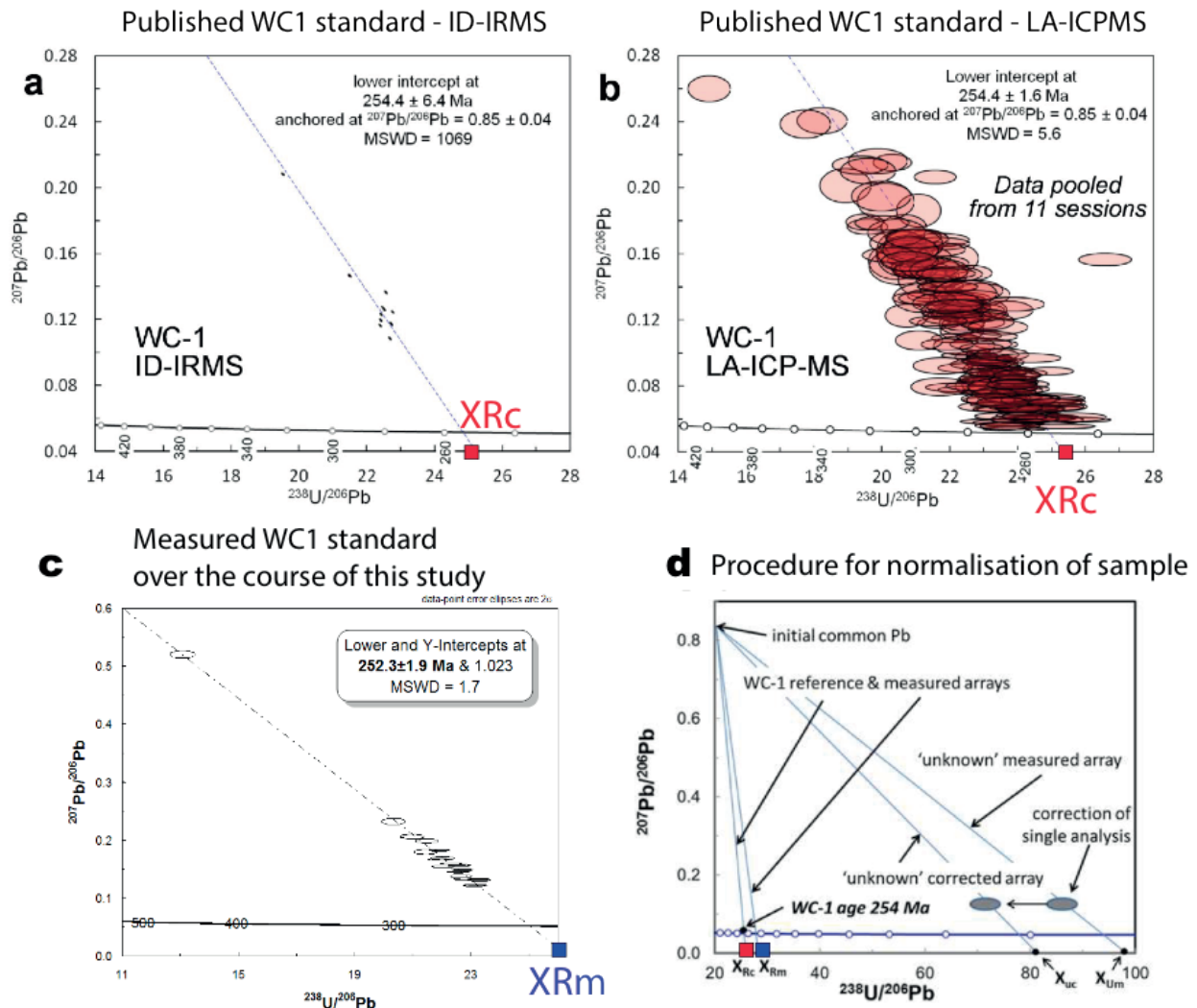


Figure 4.9. Procédure de normalisation des rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ mesurés sur échantillons de carbonates inconnus. a) Synthèse des données IRMS publiées par Robert et al., (2017) pour WC1 ($n=10$) et. XRc est la valeur de l'ordonnée à l'origine de cette isochrone. b) Compilation des données de 11 sessions LA-ICPMS sur ce même standard WC1 ($n=226$) également publiées par Robert et al., (2017) c) Exemple d'un isochrone mesuré à Francfort sur ce même standard au cours d'une session analytique singulière de cette thèse. XRm est l'intercepte en abscisse mesuré sur cette isochrone. d) Procédure de normalisation des rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ d'échantillons carbonate inconnus. Chaque rapport $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ mesuré sur échantillon inconnu est multiplié par XRc/XRm , engendrant des corrections allant de 5 à 10% de la valeur brute du rapport mesuré. Panneau A, B et D sont modifié d'après Robert et al., (2017)

Pour les données acquises dans le cadre de cette thèse, ainsi que pour différents jeux de données publiés par le laboratoire de Frankfort (e.g. Methler et al., 2016), le standard WC1 a été utilisé en considérant un âge absolu à 251 ± 2 Ma (défini par TIMS ; Axel Gerdes, comm. perso.). D'autres travaux plus récents suggèrent un âge légèrement différent : de 254.4 ± 6.4 , mesuré par IRMS. Il est reconnu ici que ce problème de normalisation des données par rapport à WC1 puisse induire une erreur potentielle supplémentaire de 1% sur l'âge des échantillons investigués au cours de cette thèse.

Enfin, il serait également désirable d'avoir un standard secondaire reconnu internationalement, et de minéralogie et/ou texture différentes, afin de valider l'ensemble des corrections effectuées et la reproductibilité des âges mesurés. Le laboratoire de Frankfort utilise une dolomite interne (Zeichstein dolomite ; gypsum pit, Germany) avec un âge supposé par datation TIMS de 255.6 ± 3 Ma (Axel Gerdes, comm. perso).

2.7. Définition des isochrones et calcul de l'âge de l'échantillon

A la fin du traitement de chaque profil d'ablation, des valeurs moyennes de rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ sont calculées avec un intervalle de confiance de 2σ , et représentées graphiquement par une ellipse sur le diagramme Terra-Wasserburg. La même approche est réalisée manuellement pour l'ensemble des points de l'échantillon, qui devra idéalement définir une régression linéaire concordante. L'âge calculé (avec une erreur à 2σ) correspond à l'intersection de la droite de régression linéaire (isochrone) et la concordia. Nous utilisons pour cela le logiciel Isoplot 3.71, qui est un plug-in d'Excel développé par le centre de géochronologie de Berkeley.

2.8. Intérêt de la datation laser par rapport à la méthode TIMS.

L'un des avantages principaux de l'utilisation de la méthode LA-ICP-MS réside dans la méthode de micro-échantillonnage ponctuel pratiqué directement sur lames minces ou talons de roches (diamètre du laser $313\mu\text{m}$, profondeur $20\mu\text{m} = 10\mu\text{g}$ de carbonate ablaté), permettant de :

(1) Augmenter la gamme d'hétérogénéité mesurée entre les différentes sous-zones de l'échantillons. En effet, comme illustré en figure 4.10, le micro-échantillonnage permet d'éviter le mélange entre différentes zones présentant des compositions isotopiques différentes. Un tel mélange aura pour conséquence de moyenniser les hétérogénéités naturelles et diminuer la dispersion de l'isochrone sur le diagramme Terra-Wasserburg. Le micro-échantillonnage laser permet donc de se rapprocher au maximum des hétérogénéités réelles de l'échantillon. Ce constat a été observé pour la première fois en 2014 par Lie *et al.* 2014, qui ont comparé des datations U-Pb par TIMS et par LA-ICPMS sur un même carbonate (ciment précoce). Ces derniers auteurs ont constaté que l'utilisation du laser permet la mesure d'importantes variations dans les rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (variant entre 1 et 40) au sein d'un même échantillon, dans lequel les rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ étaient considérés homogènes par TIMS (4.1-4.6). Ce processus, combiné avec le nombre plus d'important d'analyses par isochrone, compense largement la perte de précision sur les mesures isotopiques par ICP-MS comparé aux analyses par TIMS ou IRMS.

(2) Éviter des mélanges d'âges entre les différentes zones du carbonate analysé. L'analyse in situ sur lames minces permet de vérifier, au préalable à leur analyse isotopique, l'homogénéité pétrographique et le caractère co-génétique des échantillons, par microscopie classique et cathodoluminescence.

De plus, d'un point de vue pratique, la datation par LA-ICPMS permet d'éviter toutes manipulations chimiques en salle blanche (*e.g.* enrichissement par dilution isotopique) et permet d'augmenter considérablement la vitesse d'acquisition des données (environ 600 analyses en 24h), permettant de facto une diminution drastique du coût.

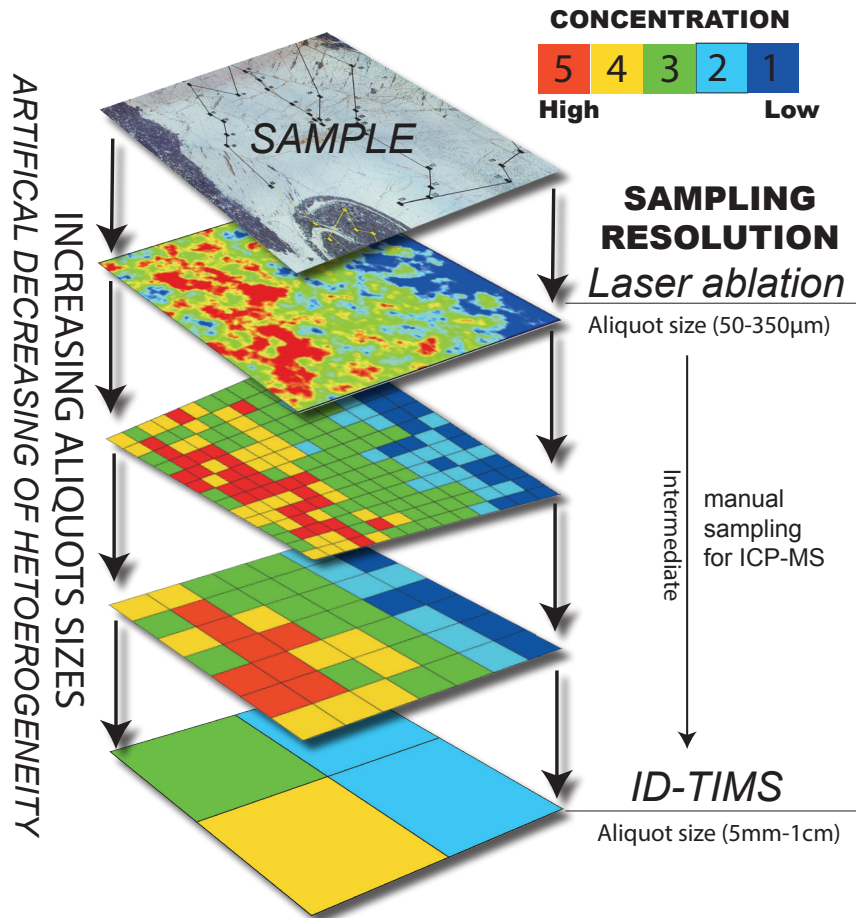


Fig. 4.10. Variation de la distribution des hétérogénéités mesurées dans un échantillon, au regard de la résolution analytique considérée. Cet exemple souligne l'intérêt à sélectionner des aliquotes aussi petits que possibles, afin de se rapprocher au maximum des hétérogénéités réelles de l'échantillon. Dans ce contexte, le micro-échantillonnage par ablation laser (résolution 300µm par analyse) va permettre de capturer des gammes plus importantes d'hétérogénéité que les analyses par TIMS nécessitant des volumes beaucoup plus importants de matériel.

CHAPITRE 5

UNE COMPARAISON MULTI-METHODES SUR DES ECHANTILLONS DIAGENETIQUES PRECIPITES EN CONDITIONS NATURELLES

1. Contexte et objectifs de l'étude

La majeure partie des connaissances sur la systématique du Δ_{47} dans les carbonates diagénétiques a été déduite via des calculs théoriques ou des expériences en laboratoire en conditions contrôlées, et souvent avec comme seule variable la température (même si certains auteurs ont ponctuellement étudiés l'impact d'autres paramètres comme le pH ou la salinité). Dans ce chapitre, nous confrontons ces résultats à la réalité de l'enregistrement géologique en étudiant des carbonates naturels précipités en conditions diagénétiques : 5 ciments carbonatés (4 calcites et 1 dolomite) du Jurassique moyen du bassin de Paris. Ces échantillons ont servi de base à deux études de comparaisons de méthodes analytiques permettant de mesurer indépendamment plusieurs paramètres (température, salinité, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) :

1. La première étude concerne la comparaison des températures que nous avons pu évaluer indépendamment via le Δ_{47} et la micro-thermométrie des inclusions fluides (FIM) sur quatre des cinq échantillons considérés dans ce chapitre. Cette étude présente également des relations intéressantes entre les valeurs de salinité mesurées dans les inclusions fluides et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des eaux calculées d'après le Δ_{47} . Ce jeu de données est présenté et discuté dans l'article sous presse à Chemical Geology.

2. La deuxième comparaison concerne les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculées via les données Δ_{47} / $\delta^{18}\text{O}$ du minéral, et par la suite comparées aux compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ directement mesurées par Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) sur les micro-volumes d'eau extrait par crush-leach des inclusions fluides de ces carbonates. Ces résultats ont été soumis à G3 (16 octobre 2017 – X.M. est 4ème auteur) et seront introduit ici brièvement sous la forme de données supplémentaires à l'article.

Cette approche comparative entre trois méthodes totalement indépendantes (Δ_{47} , FIM et CRDS) permet de rigoureusement discuter de la robustesse et de la précision de la géothermométrie Δ_{47} pour déconvoluer deux paramètres cruciaux dans l'étude de la diagenèse : la température de formation du minéral et la composition isotopique en oxygène des fluides parentaux. Il est à noter que ces données seront discutées plus amplement dans les chapitres/articles focalisés sur l'application géologique de ces méthodes.

2- Validation de l'accès aux températures diagénétiques, sur la gamme 60-100°C, via le Δ_{47}

L'article inclus à ce chapitre est disponible en ligne à l'adresse suivante :
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254117305661>



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo



Coupling Δ_{47} and fluid inclusion thermometry on carbonate cements to precisely reconstruct the temperature, salinity and $\delta^{18}\text{O}$ of paleo-groundwater in sedimentary basins



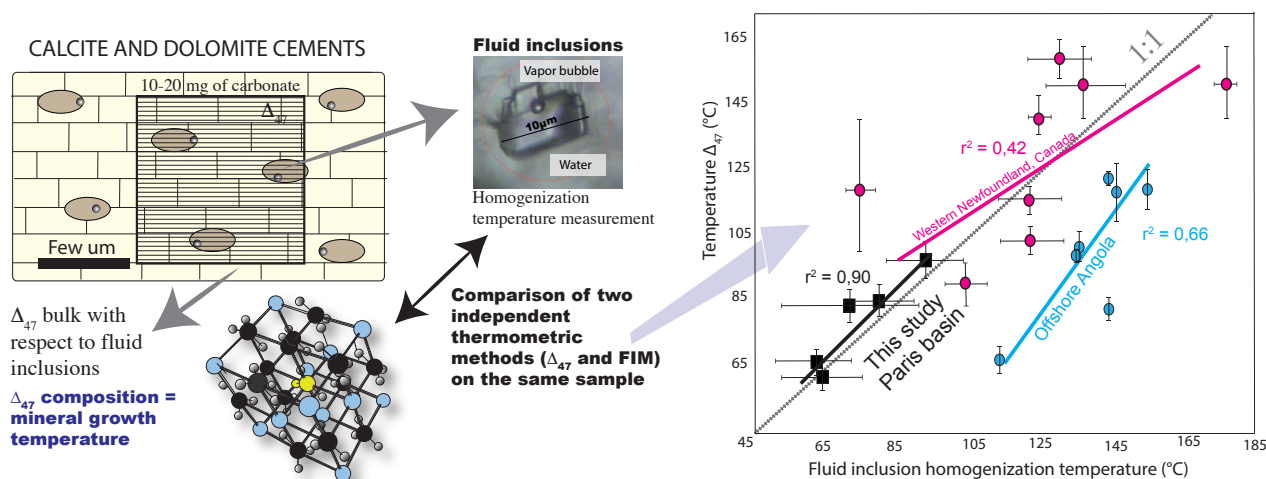
Xavier Mangenot^{a,b,*}, Magali Bonifacie^a, Marta Gasparri^b, Alina Götz^{b,c}, Carine Chaduteau^a, Magali Ader^a, Virgile Rouchon^b

^a Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, 75005 Paris, France

^b IFP Energies nouvelles, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil-Malmaison, France

^c GeoZentrum Nordbayern, Universität Erlangen-Nürnberg, Schlossgarten 5, 91054 Erlangen, Germany

Graphical abstract



Highlights

- Rock-based validation of the experimental Δ_{47} –T calibration for calcite and dolomite
- High-salinity fluids (from 0 to > 15 wt.% NaCl eq.) do not affect Δ_{47} signatures over crystallization of natural calcites and dolomites
- Rock-based validation of the absence of solid-state diffusion both for calcite and dolomite that experienced temperatures of 80°C for less than 50 Myr.
- Coupling FIM and Δ_{47} allows to evaluate if thermal and FI signatures were kept unaltered through geological times and to unravel temperature, $\delta^{18}\text{O}$ and salinity of paleo-groundwater

Keywords

Fluid inclusions microthermometry; carbonate clumped isotopes; oxygen isotopes; salinity; $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$

Abstract

Diagenetic minerals may provide information about the burial history of geological units and can have practical applications, for instance, for reconstructing the geochemical and thermal histories of sedimentary basins. Clumped isotope, or Δ_{47} , thermometry on carbonates opens a new avenue for interpreting carbonate formation temperature and thermal history of rocks. Yet, most of current knowledge on Δ_{47} systematics has been acquired via theoretical or experimental studies with only limited validation by the rock-record at geological conditions/timescales. Here, we investigate calcitic and dolomitic cements representative of three genetically different cementation phases from a well-documented mineral paragenesis of a carbonate unit (Middle Jurassic, Paris basin, France). We compare Δ_{47} with fluid inclusions microthermometry (FIM) data that were independently obtained from the same calcite and dolomite crystal specimens. The range of homogenization temperatures (Th) found for Cal1, Cal2 and Dol1 fluid inclusions fit remarkably well (ie. within less than 5°C) with the temperatures determined from the Δ_{47} measurements ($T\Delta_{47}$), for a temperature range between 60 and 100°C and salinities between 0 and 15 wt.% NaCl eq. This provides a consistent rock-based validation of the experimentally determined Δ_{47} calibration with formation temperature for both calcite and dolomite mineralogy. Such findings also confirm the applicability of Δ_{47} thermometry in low temperature diagenetic environments (ie., below circa. 100°C), which provides higher precision than FIM measurements (ie., typical uncertainties of $\pm 6^\circ\text{C}$ with three Δ_{47} measurements) though significantly less time-consuming. Importantly, this study underlines how the coupling of both techniques can help to evaluate the degree of preservation of the original temperature information captured by either fluid inclusions or Δ_{47} compositions, and interpret each proxy as confidently/accurately as possible. Moreover, because both FIM and Δ_{47} measurements can provide independent constraints on the geochemistry of diagenetic paleofluids (via their salinity and $\delta^{18}\text{O}$ composition), this study also highlights the benefits of coupling both techniques to further unravel the nature of paleofluids. Finally, we propose a practical guideline as a basis for future applications of combined FIM and Δ_{47} thermometry

2.1. Introduction

The temperature and chemical composition of diagenetic fluids are essential parameters for reconstructing the thermal and fluid circulation evolutions of sedimentary basins, allowing to reconstruct the detailed history of the porosity and permeability properties in reservoir rocks. Burial paleotemperatures of sedimentary successions are commonly inferred using various methods, including apatite fission-track and (U-Th)/He thermochronologies (Gleadow *et al.*, 1986; Green *et al.*, 2004), fluid-inclusions microthermometry (or FIM; *e.g.*, Goldstein and Reynolds, 1994 and references therein) or the thermometry based on the isotopic equilibrium of oxygen between co-genetic minerals or between water and minerals (including carbonates) (*e.g.*, O'Neil *et al.*, 1969; Sharp and Kirschner, 1994). In the specific case of carbonate minerals, the most commonly used tools, namely FIM and $\delta^{18}\text{O}$ thermometry, are subject to several application limits potentially affecting the reliability (*i.e.*, accuracy and precision) of the reconstructed mineralization temperatures. Notably, FIM, leading to both thermal and compositional information on the carbonate parent fluids, requires: (1) sufficiently clear and coarse crystals for accurate petrographic observations, (2) the occurrence of bi-phase fluid inclusions, large enough to be analyzed, (3) an evaluation of pressure correction to estimate true fluid trapping conditions (critical in over-pressured contexts; Vityk *et al.*, 1994) and (4) that the inclusions have behaved as closed and isochoric systems through time. All the four previous requirements may not be satisfied, for a variety of reasons.

Importantly, FIs in soft carbonate minerals may suffer different post-entrapment modifications (*e.g.* necking-down, stretching or leakage due to thermal reequilibration, refill processes; see Roedder and Bodnar 1980, Goldstein and Reynolds 1994 for an extensive review) that may induce erroneous evaluations of the conditions under which the FIs were trapped. On the other hand, the thermometry based on the exchanges of oxygen isotopes between water and carbonate can theoretically be applied to the entire range of diagenetic temperatures, but it requires independent knowledge of the oxygen isotopic composition of the formation fluids ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$). However, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of formation fluids can vary in time and space, due to a variety of factors, including mixing of fluids of different origins and/or the conditions of previous interactions with rocks (*e.g.*, temperature, water/rock ratios).

The recently developed carbonate clumped isotope (or Δ_{47}) paleothermometry (Ghosh *et al.* 2006; Eiler, 2007) allows to independently access to both temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values. The Δ_{47} thermometry is bind to an internal equilibrium inside the carbonate lattice where rare isotopes (^{13}C and ^{18}O) preferentially bond with each other as a function of temperature (Schauble *et al.*, 2006). The relative abundance of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ groups in carbonate minerals depends on temperature (Schauble *et al.*, 2006). In the last decade, the Δ_{47} thermometry has been calibrated in laboratory for a variety of inorganic and biogenic carbonates in the 0-350°C geologically-relevant temperature range (*e.g.*, Ghosh *et al.*, 2006 ; Dennis and Schrag, 2010 ; Henkes *et al.*, 2013; Bonifacie *et al.*, 2017 ; Kele *et al.* 2015 ; Katz *et al.*, 2017; Kelson *et al.*, 2017). Laboratory experiments and theoretical studies have suggested that this tool is not influenced by the carbonate mineralogy or composition of the analyzed carbonate (*e.g.*, Bonifacie *et al.*, 2017), or by the precipitation conditions including the precipitation rate (*e.g.*, Tang *et al.* 2014 ; Kelson *et al.*, 2017; Watkins and Hunt, 2015), the pH and the salinity of the carbonate parent fluids (*e.g.*, Hill *et al.*, 2014; Kluge and John, 2015). This suggests that the experimentally determined Δ_{47} -T calibrations could successfully unravel precise and accurate crystallization temperatures for a variety of natural carbonate precipitation conditions. Over the last decade, the Δ_{47} thermometry has thus been largely applied for reconstructing past temperatures of marine and continental carbonates precipitated at surface conditions (*e.g.*, Came *et al.*, 2007; Huntington *et al.*, 2010). Yet, the number of studies focusing on high-temperature settings remained limited (*e.g.*, Bristow *et al.*, 2011; Ferry *et al.*, 2011; Loyd *et al.*, 2012; Loyd *et al.* 2015; Dale *et al.*, 2014; Henkes *et al.*, 2014; Huntington and Lechler, 2015 ; Millan *et al.* 2016), likely resulting from the only recent availability of Δ_{47} -T calibrations for temperatures above 80°C (*e.g.*, Kluge *et al.*, 2015 for calcite or Bonifacie *et al.*, 2017 for all carbonate minerals).

While Δ_{47} thermometry is applicable to the full range of temperature over which diagenetic carbonates can form, and presents unprecedented uncertainties (typically less than $\pm 3\text{-}4^\circ\text{C}$ for $T < 50^\circ\text{C}$, $\pm 6^\circ\text{C}$ for $T < 100^\circ\text{C}$ and $\pm 8^\circ\text{C}$ for $T < 150^\circ\text{C}$; for more details see Figure 6c of Bonifacie *et al.*, 2017 including both the precision on Δ_{47} data and the uncertainty on the Δ_{47} -T calibration), some complications about data interpretation may arise when studying carbonates that have been buried/heated over long durations (*i.e.*, most pre-Quaternary carbonates). In this case, the initial abundance of ^{13}C - ^{18}O bonds within the carbonate lattice (and thus the Δ_{47} value acquired at the time of precipitation) might have changed, even without dissolution/recrystallization of the carbonate phase, if temperature/time were high/long enough to have generated solid-state diffusion of atoms (*e.g.*, Dennis and Schrag, 2010; Passey and Henkes, 2012 ; Bonifacie *et al.*, 2013 ; Henkes *et al.*, 2014; Stolper and Eiler, 2015).

The reliability of the reconstructions of the original carbonate formation temperature could then be compromised. Experimental studies suggest that this process is limited to some “mild” burial conditions (*e.g.*, calcite could start to lose its original Δ_{47} compositions only if at ~ 80 - 100°C for 100 Myr ; Passey and Henkes, 2012; Henkes *et al.*, 2014; Stolper and Eiler, 2015). Three studies on metamorphic rocks or hydrothermal settings suggested that dolomite might be more resistant than calcite to this process (Bonifacie *et al.*, 2013; Millan *et al.* 2016; Lloyd *et al.*, 2017). Overall, most of the knowledge on potential resetting of Δ_{47} through solid-state diffusion has been obtained on laboratory, short-scale, experiments on relatively simple, homogeneous and pure materials (*eg.*, optical calcites; Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler 2015) that might not capture the complexity of the natural realm. Also, a recent geological study suggested that solid-state diffusion may change original Δ_{47} values of both calcitic and dolomitic carbonates at milder diagenetic conditions than predicted by experimental studies (Winkelstern and Lohmann, 2016). Thus, before confidently upscaling laboratory experiments to geological samples, there is a need to investigate well-documented natural cases in order to gain more experience on conditions for resetting Δ_{47} values at geological timescales.

This contribution directly compares temperature estimates out of Δ_{47} and FIM (T_h) both carried out on the same cements (four calcites and one dolomite) hosted in the same carbonate unit (Middle Jurassic, Paris basin, France), and characterized by a well-documented paragenetic sequence. For the first time, we report here remarkably consistent T_h and $T_{\Delta_{47}}$ for both calcitic and dolomitic cements. This confirms the applicability of Δ_{47} thermometry in such geological conditions (60 - 100°C ; salinity between 0 and 15 wt.% NaCl eq.), with higher precision than FIM measurements. Importantly, our finding also provides insight to highlight the benefits of coupling FIM and Δ_{47} measurements on the same samples for assessing the conservative nature of both proxies and/or further constraining the temperature, salinity and $\delta^{18}\text{O}$ of circulating paleofluids in sedimentary basins.

2.2. Materials and methods

2.2.1. Sample selection

This contribution focuses on the characterization of deep diagenetic fluids that have progressively cemented a Middle Jurassic carbonate reservoir unit (~ 165 Ma) from the Paris basin (Worden and Matray, 1995; Mangenot *et al.* 2017b). This subsurface carbonate unit has been widely studied as a potential exploration target for oil exploration, hydrological resource and CO₂ sequestration (Gaulier and Burrus, 1994). Our study investigates samples from two boreholes (Baulne en Brie and Fossoy), located in the center of the Basin, which were collected between 1600 and 1800 meters depth. The boreholes temperatures are currently about 60°C - 70°C (Ménétrier *et al.*, 2005). Previous data on organic maturity and fluid inclusions thermometry consistently indicate that the maximum temperature reached higher values, between 80 and 100°C in the Late Cretaceous (Goncalves *et al.* 2010).

According to petrographic description and paragenetic relationships, the cementation history of the studied carbonate reservoir consists of three successive cementation episodes (Fig.5.1). From the oldest to the youngest: (1) a first blocky calcite cement, named Cal1 (crystal size of $100\ \mu\text{m}$ - 5mm), (2) a saddle dolomite cement, named Dol1 (crystal size of $500\ \mu\text{m}$ - 2mm) and (3) a second blocky calcite cement, named Cal2 (crystal size of 100 - 1mm). Petrographic features of each of these diagenetic pore-filling cements are illustrated in figure 5.1. The Cal1, Cal2 and Dol1 cements display very distinctive cathodoluminescence patterns (Fig. 5.1) suggesting different formation conditions (*e.g.* fluid redox, Mn and Fe concentrations; Machel, 1985). The Δ_{47} and FIM thermometers were conjointly applied for comparison on five cement specimens of Cal1, Cal2 and Dol1.

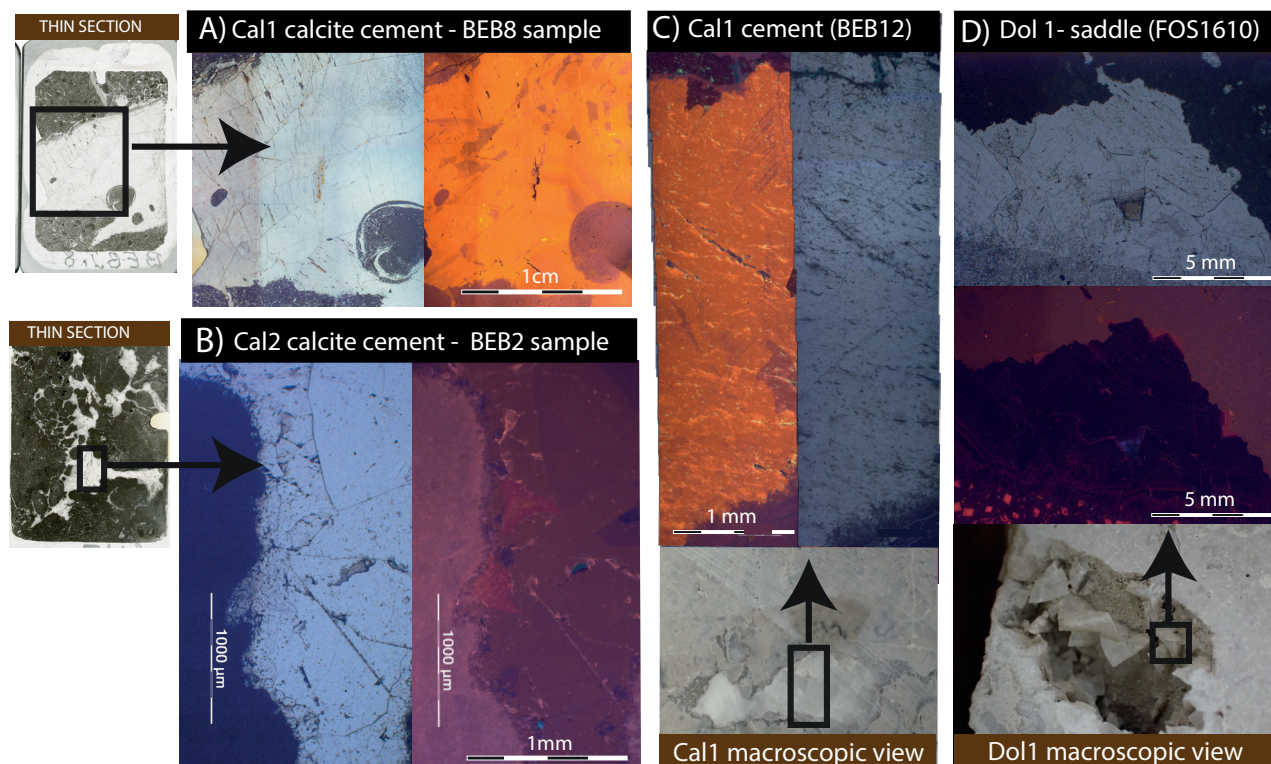


Figure 5.1. Macrophotograph, microphotograph (CL and transmitted light) and thin section scan showing the major petrographic features of the investigated diagenetic cements. A, C) Cal1 consists of blocky crystals of non-ferroan calcite, displaying a very homogeneous bright orange CL pattern. Rock samples: BEBJ8 (1788,7m depth) and BEBJ12 (1785,3m depth), Baulne en Brie core interval. B) Cal2 consists of blocky crystals of non-ferroan calcite and displays a uniform dull red-to-brown CL pattern, with sectorial zoning. Rock sample: BEBJ2 (1792,8m depth), Baulne en Brie core interval. D) Dol 1 consists of not-luminescent saddle dolomite crystals with distinctive curved crystal faces. Rock sample: FOS1610 (1610,3m depth), Fossoy core interval.

2.2.2 Fluid inclusion micro-thermometry (FIM)

Five double-polished thick sections were prepared with a cold technique to prevent re-equilibration of the fluid inclusions (FIs) (McNeil and Morris, 1992). The petrographic selection of suitable fluid inclusions allowed microthermometry measurements on five different samples out of Cal1 (n=2), Cal2 (n=2) and Dol1 (n=1) cementation episodes. The rock-slabs used for thick-section preparation were selected to include the same sub-samples than those drilled for recovering powder for clumped isotope measurements. Primary inclusions, trapped during mineral growth were carefully differentiated from few secondary inclusions, trapped along healed micro-fractures, formed after cement growth. Prior to microthermometric measurements, petrographic observations were done to distinguish consistent fluid inclusion assemblages (FIA) and characterize FI size, shape, occurrence and the proportion of liquid versus gas phases (as suggested by Goldstein and Reynolds, 1994). FI microthermometry was performed with a Linkam MDS 600 heating–freezing stage, mounted on a Nikon LV100 Eclipse microscope, associated to a 100W Mercury vapor lamp. The Linksys 32 software enabled all the operations for FI microthermometry. The stage was calibrated with synthetic fluid inclusions in quartz standards on the following temperatures: ice (H_2O) melting point at $0.1\text{ }^\circ\text{C}$, eutectic point of a $NaCl-H_2O$ brine at $-20.9\text{ }^\circ\text{C}$ and a chemical standard (Hack 11/87) melting point at $135\text{ }^\circ\text{C}$. The measurements of homogenization temperatures (T_h) were carried out before freezing runs to avoid stretching of the inclusions by ice nucleation.

The accuracy of the microthermometry data are about ± 1 °C for heating runs and about ± 0.5 °C for cooling runs. Beside T_h and final melting temperatures of ice (T_{mi}), further observations allowed to determine the temperatures of gas nucleation after homogenization (T_{ng}) and the temperatures of ice-like phases nucleation (T_{ni}) during freezing, these permitting to ascertain the common behavior of FIs from the same generation. The apparent eutectic temperature (T_{cap}), recorded during FI reheating after freezing, is the temperature at which the first liquid is observed and overestimates true eutectic temperatures. Furthermore, when the final melting occurred abruptly (metastable behavior), possibly at temperatures above the real melting, a T_{mMET} was reported. The software package FLUIDS (Bakker, 2009, 2003) was used to further characterize the aqueous fluids. AQSO1 was used to calculate total salinities from measured T_{mi} in the binary H_2O –NaCl system (Bodnar, 1993). The application BULK was employed to calculate bulk fluid properties (*e.g.* density) of individual FIs using the equation of state of Krumgalz *et al.* (1996) and the measured T_h and T_{mi} . The program LONER32 was used to calculate isochore slopes, according to the thermodynamic model of Bodnar and Vityk (1994) by inputting measured T_h and salinities (expressed as wt. % NaCl eq.).

2.2.3. Δ_{47} , $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ measurements and data processing

The required amount of carbonate for 3 replicate Δ_{47} measurements (*ie.* ~15-20 mg) was collected with a dental drill from the same slabs used for thin and thick sections preparation. Based on transmitted light and CL microscopic observations, petrographically homogenous crystals were screened and selected to prevent mixing of different phases. A total of ten Cal1 cements, two Cal2 cements and one Dol1 cement were selected and measured for their respective Δ_{47} composition. Among all the 13 cement samples characterized here for their Δ_{47} value, five were chosen (based on petrographic criteria) for direct comparison of temperatures obtained with Δ_{47} and FIM measurements. The selected sample specimens (BEBJ8, BEBJ12, BEBJ2, BEBJgeode and FOS1610) are representative of their respective populations in terms of petrographic texture, cathodoluminescence response and traditional isotopic compositions (*i.e.* very homogeneous $\delta^{18}O_{carb}$ and $\delta^{13}C_{carb}$ inside each investigated generation).

Measurements of Δ_{47} composition of carbonate samples were performed at Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP, stable isotopes team) using a Thermo Scientific MAT 253 gas-source mass spectrometer. Isotopic measurements were performed on gaseous CO_2 released after digestion of carbonate powder in 104% phosphoric acid. About 5-8 mg of carbonate samples were reacted at 90°C in a common acid bath for 20 minutes for calcites and 1 hour for dolomites. Note that recent analytical development allows reaching good precision on $T\Delta_{47}$ with only 1-2 mg of carbonate powder in total (Müller *et al.*, 2017). The methods used for carbonate digestion, CO_2 purification, mass spectrometric measurements and a posteriori data processing follow the procedure detailed in Bonifacie *et al.* (2017) and is only briefly summarized below.

Each measurement consisted of seventy cycles of comparison between the CO_2 extracted from sample against a working internal reference CO_2 gas provided by Oztech Trading Corporation (with $\delta^{13}C_{VPDB} = -3.72\text{‰}$ and $\delta^{18}O_{VPDB} = -6.06\text{‰}$, verified with international carbonate reference material NBS19). The signal integration time was of 26 seconds by cycle (*i.e.*, total integration time of 1820 seconds for each CO_2 sample) for a signal of 12 or 16V on $m/z = 44$.

Traditional $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ data were acquired as part of each Δ_{47} analysis and ^{17}O corrections were made using the ^{17}O parameters from Santrock *et al.* (1985), as for the majority of Δ_{47} data and calibrations published to date. Note that using the ^{17}O parameters from Brand *et al.* (2010) would only lead to small differences in Δ_{47} values of both of our standards and samples (*ie.* less than $\pm 0.010\text{‰}$), well within the analytical uncertainty on Δ_{47} measurements. This would thus not significantly change

the reported temperatures (and conclusions) of this study. In order to account for the temperature dependence of oxygen isotope fractionation between CO_2 gas and carbonate resulting from the reaction with phosphoric acid at 90°C , fractionation factors of 1.00811 and 1.0093 were respectively used for calcite and dolomite (following Rosenbaum and Sheppard (1986) and Katz *et al.* (2017)). $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the carbonate samples are expressed in per mil with respect to the VPDB standard.

In order to be able to report our Δ_{47} data in the absolute reference frame, we measured CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium at 1000 and 25°C (typically one of these two type of gaseous CO_2 standards was analyzed every day and every 4-5 analyses), along with the samples in order to check for analytical stability. These equilibrated CO_2 gas standards have bulk isotopic compositions spanning the entire range of measured cement samples, are purified and analyzed in the same way as carbonate samples or carbonate standards and are typically run every 4-5 analyses (Table S1). The raw Δ_{47} data were first corrected for linearity effects using a fixed common Equilibrated Gas Line slope fitted to the equilibrated CO_2 gases at both 1000 and 25°C . Subsequently, as recommended by Dennis *et al.*, (2011), the raw Δ_{47} values (expressed relative to the working gas) were transferred into the Carbon Dioxide Equilibrated Scale (CDES) using the CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium both at 1000 and 25°C with theoretically predicted Δ_{47} values of 0.0266‰ and 0.9252‰, respectively (after Wang *et al.*, 2004). Finally, $\Delta_{47\text{CDES}90}$ data were projected into the 25°C acid digestion reference frame ($\Delta_{47\text{CDES}25}$ in Table 2) for easier comparison with previously published calibration data. For this, we added the acid fractionation value of +0.092‰ determined by Henkes *et al.* (2013) and confirmed at IPGP. All the Δ_{47} data of the present study were obtained in six distinct sessions of analyses performed over a period of one year, each separated by several weeks. The duration of each session was typically 2–5 weeks, corresponding to about 10–23 equilibrated CO_2 gases used for constructing the CDES correction frames. All the isotopic values of equilibrated CO_2 standards can be found in Table S1 together with values of samples and carbonate standards.

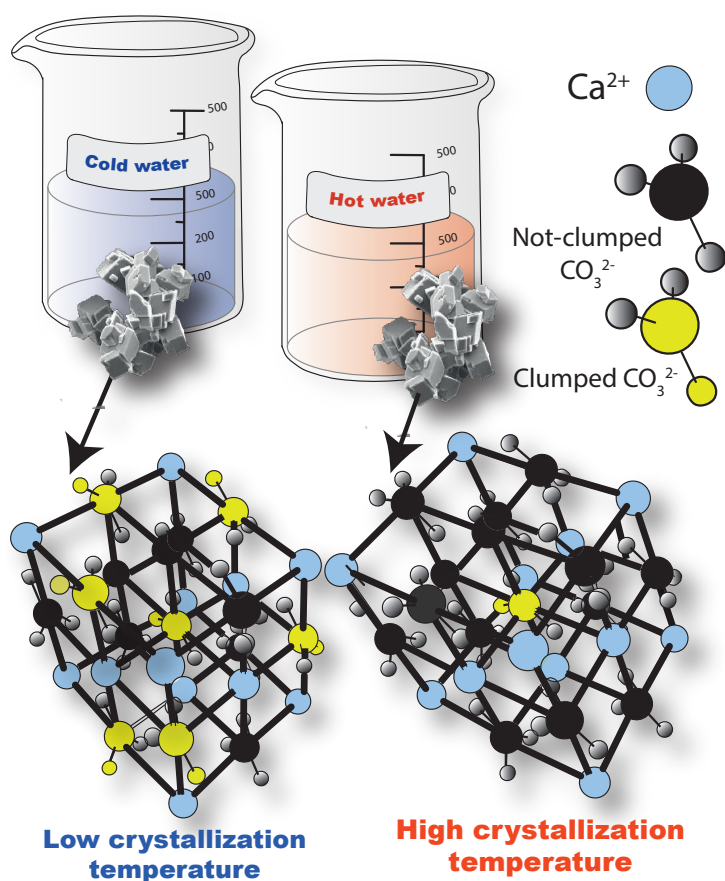


Figure 5.2. Schematic representation of the principle of Δ_{47} thermometry. Expected distribution of bonds between carbon and oxygen isotopes in calcite minerals precipitated from either cold or hot fluids (left and right cases, respectively). Carbonate ions CO_3^{2-} contain either clumped species, that is containing bonds between two heavy isotopes (i.e., mostly $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, but also $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$) colored in yellow, or not-clumped species colored in black (i.e., mostly $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$, but also $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, etc). Ca^{2+} cations are colored in blue. The amount of clumped species is here exaggerated for the graphical representation.

To guarantee accuracy of the Δ_{47} data, we routinely analyzed two carbonate reference materials (IPGP-Carrara marble and 102-GCAZ01b, also reported by Dennis *et al.*, 2011 and many other studies). One of these two carbonate standards was analyzed typically every five analyses and distributed along the diagenetic cement samples in all runs in order to check for analytical stability/accuracy of the whole procedure (including carbonate digestion, CO_2 purification, stability of the conditions for analyses of CO_2 inside the mass spectrometer and/or accuracy of the correction frames constructed with standards of equilibrated CO_2 gas – namely the accuracy of the equilibrated gas lines and empirical transfer function lines), as well as long-term external reproducibility of our Δ_{47} measurements. The Δ_{47} values obtained for these carbonates over the course of this study (July 2014-May 2015) are: $\Delta_{47}^{\text{CDES25}} = 0.412 \pm 0.016\text{‰}$ (1SD, n=28) for IPGP-Carrara; $\Delta_{47}^{\text{CDES25}} = 0.721 \pm 0.020\text{‰}$ (1SD, n=21) for 102-GC-AZ01b. Those $\Delta_{47}^{\text{CDES25}}$ values are indistinguishable from those obtained in other laboratories (*e.g.* Dennis *et al.* 2011; Henkes *et al.* 2013) and on a longer timescale at IPGP (Bonifacie *et al.* 2017; Katz *et al.*, 2017). The internal one standard error uncertainty of each Δ_{47} measurement is close to the shot noise limit (that is $\pm 0.009\text{‰}$ in our analytical conditions). The external reproducibility, that is the standard deviation of replicate analyses of the same sample, is usually larger and is reported in Table 2. The final Δ_{47} uncertainty reported for samples is the standard error of the mean (S.E.) calculated as the standard deviation (S.D) of all carbonate standards replicates ($\pm 0.018\text{‰}$ in this study; n=49) divided by the square root of the number of sample replicates. When S.D. of the sample was higher than 0.018‰ , S.E. was calculated as S.D. of the sample replicates, divided by the square root of the number of sample replicates.

Finally, the corrected Δ_{47} values were converted into temperatures using the composite Δ_{47} -T calibration determined for all carbonate minerals for the 0-300°C temperature range (*ie.*, Equation (3) from Bonifacie *et al.* 2017 that compiles 103 mean Δ_{47} data from seven different laboratories and with proper error propagation, which is $\Delta_{47}^{\text{CDES25}} = 0.0422 \cdot 10^6/T + 0.2182$ in the 25°C acid digestion frame). The oxygen isotopic compositions of the water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) from which the carbonates precipitated were calculated for each estimated $T_{\Delta_{47}}$ using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values measured for the carbonate as well as the oxygen isotope fractionation between the carbonate and water from O'Neil *et al.* (1969) for calcite and (Horita, 2014) for dolomite.

2.2.4. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ profiles in samples BEBJ8

In order to evaluate the heterogeneity of the analyzed cements, we also performed a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ analyses through different subzones of a single specimen of about 2 cm in length (sample BEBJ8 from Cal1 cement) by drilling 3–4 mg of powder every 250 μm . About 1–2 mg of the carbonate powders were reacted with 100% phosphoric acid at 70 °C using a Gasbench II connected to a ThermoFisher Delta V Plus mass spectrometer (Nürnberg University). All values are reported in per mil relative to V-PDB. Reproducibility and accuracy was monitored by replicate analysis of laboratory standards calibrated by assigning $\delta^{13}\text{C}$ values of +1.95‰ to NBS19 and –46.6‰ to LSVEC and $\delta^{18}\text{O}$ values of –2.20‰ to NBS19 and –23.2‰ to NBS18. External reproducibility for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ was $\pm 0.02\text{‰}$ and $\pm 0.01\text{‰}$ (1 SD), respectively.

2.3. Results

2.3.1. Fluid-inclusions (FIs) petrography

Table 5.1 and Fig. 5.3 summarize the main petrographic features and the microthermometry results for the studied FIs in Cal1, Cal2 and Dol1. Different FIA were established based on the FI location within the crystals (*e.g.* crystal core, growth zones, patches *etc.*).

In Cal1 cements, about half of the FIs are mono-phase (*c.f.* Fig. 5.3F) at room temperature (20 °C), and are thus inappropriate for micro-thermometric measurements. These cements also contain bi-phase liquid-rich FIs (containing a vapor bubble and a colorless liquid; Fig. 3D), that are useful for T_h and T_{mi} measurements. The bi-phase FIs are mostly concentrated in patches, along growth zones or cleavage planes and less commonly they occur isolated or aligned along pseudo-secondary trails. They display consistent sizes (3–12 μm) and variable shape, often controlled by crystallographic planes and less commonly irregular or oblate. Except for some leaked inclusions, the volume fraction of the liquid phase at room temperature is relatively constant with a degree of fill (F) varying between 0.94 and 0.98. The investigated Cal2 cements contain mono-phase liquid FIs and most bi-phase liquid-rich FIs. They occur isolated, in patches or along cleavage planes with both consistent sizes (3–8 μm) and volume fraction of the liquid phase (0.95–0.98). The FIs shape is dominantly irregular, controlled by crystallographic planes or oblate. Fluid inclusions in Dol1 crystals are densely distributed in three dimensions and are mainly concentrated in the crystal cores (Fig. 5.3A, C), pointing to a primary origin. These inclusions are up to 5 μm in length and have an irregular shape, which may mimic the crystallographic directions of the host crystal. Inclusions are dominantly bi-phase liquid-rich, with a consistent liquid volume fraction (F) between 0.90 and 0.96.

All the observed FIs (mono- and bi-phase) in Cal1, Cal2 and Dol1 crystals contain an aqueous fluid, as suggested by the lack of fluorescence when observed under UV-light. A total of 151 bi-phase inclusions ($n = 56$ for Cal1, $n = 63$ for Cal2 and $n = 31$ for Dol1), within suitable petrographic assemblages (FIA), were assigned a primary origin and thus considered for microthermometry analyses.

2.3.2. Fluid-inclusions microthermometry

The analyzed bi-phase FIs in Cal 1, Cal2 and Dol1 present a narrow range of degree of fill (F), suggesting homogeneous trapping of the diagenetic fluids at the time of carbonate precipitation. Total homogenization occurred in the liquid phase for all inclusion types. During the first cooling run after homogenization, the vapor bubble was metastably absent at room temperature and did not renucleate, indicating a significant amount of metastability. The nucleation of a vapor bubble was observed in some of Cal1 and Cal2 FIs after cooling them to 0 or -3 °C for several hours. In other cases, the vapor bubble nucleated only after the cooling runs and consequent freezing of the liquid phase, during reheating. The studied FIs froze during the first cooling run mainly at temperatures between -50 and -70 °C. During reheating a first melting (T_{vap}) could be observed only for few FIs at temperatures between -10 and -25 °C, rather suggesting a fluid system dominated by NaCl. The last solid phase to melt was possibly ice (roundish and whitish crystals). The final melting of ice occurred with a stable (gradual melting of the ice crystals; T_{mi}) or metastable (T_{mMET} ; abrupt melting of the ice crystals) behavior.

FIs analyzed in Cal1 (BEBJ12 and BEBJ8 samples) homogenized in the range 45-91 °C, though most T_h fall in the range 50-70 °C (*c.f.* Fig. 5.4. A, B; Table 1). The frequency histograms for T_h data show a normal Gaussian distribution for BEBJ8 with a well-defined mode at 55-65 °C (BEBJ8) and a flatter distribution for BEBJ12 with a poorly defined mode at 65-70 °C. The T_{mi} data recorded in Cal1 range from -10.1 to -12.8 °C (with a pronounced mode at -11 °C), corresponding to salinities between 8.4 and 18.8 wt.% NaCl eq. (mode at 14%) up to salinities 5 times higher than normal seawater. FIs in Cal2 (BEBJ2 and BEBgeode samples) homogenized in the range 60-100 °C, though most T_h fall in the range 65-90 °C (*c.f.* Fig. 5.4. C, D; Table 1). The frequency histogram for T_h data shows a normal Gaussian distribution with well-defined modes at 75-85 °C (BEBJ2) and 65-80 °C (BEBgeode).

The T_{mi} measured in Cal2 FIs show a large spread (from -0,1 to -9 °C), corresponding to salinities of 0.2-12.8% wt.% NaCl eq., covering a wide spectrum of fluids which go from a concentrated brine to a freshwater endmember. FIs in Dol1 crystals display T_h data falling in the range 70-110°C with normal Gaussian distribution and a well-defined mode value at 90-95°C (Fig. 5.4. E; Table 1). Dol1 FIs show T_{mi} in a narrow range (-6.7 to -7.8 °C), corresponding to salinities well clustered around 10.5 wt.% NaCl eq.

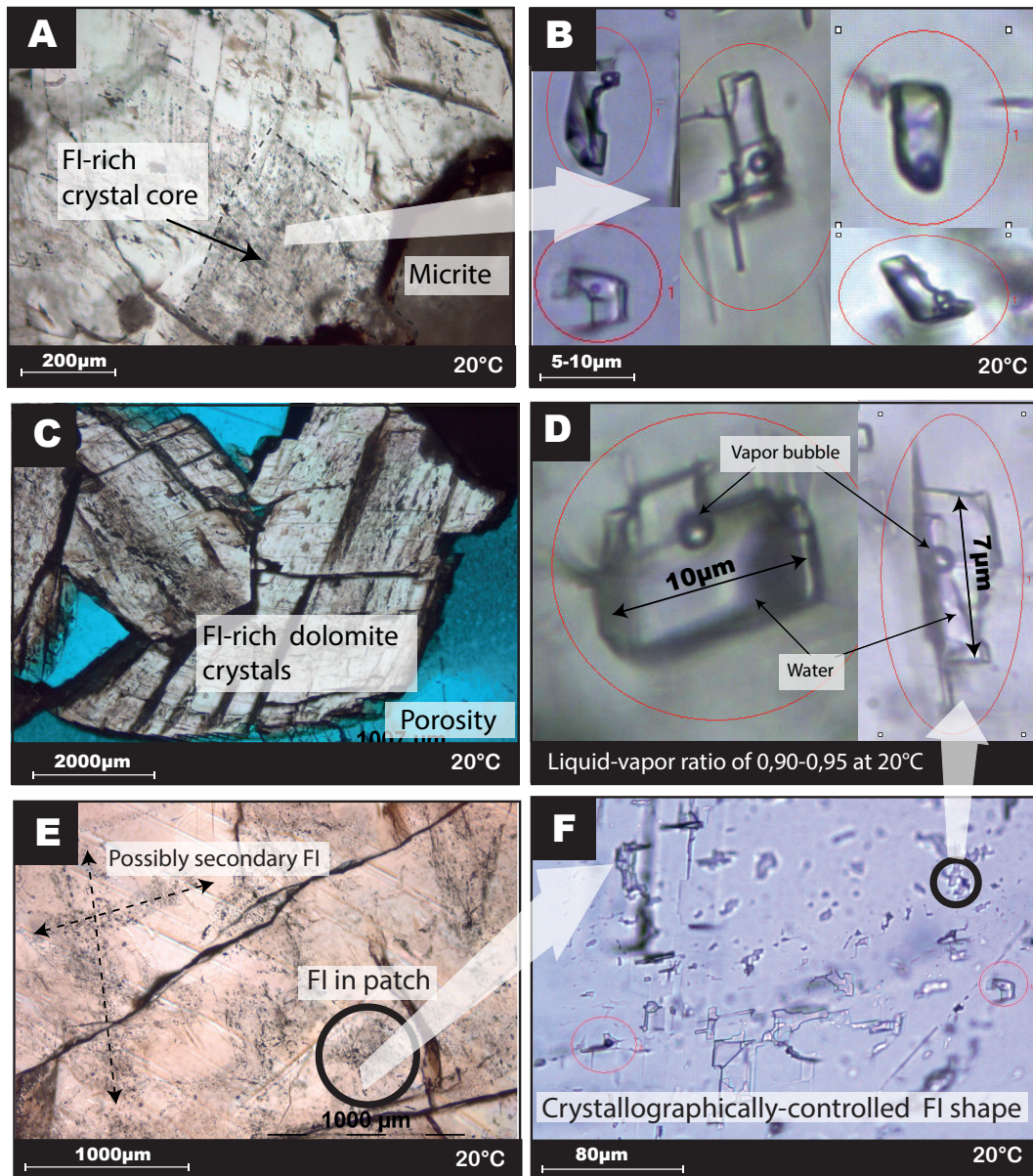


Figure 5.3. Photomicrographs showing some petrographic features of the investigated FIs in the various mineral phases. *A, C) Inclusion-rich saddle dolomite crystals (Dol1). B) Detail of FIs in Dol1, displaying variable shapes (e.g. crystallographically controlled, oblate or irregular) and consistent liquid/vapor ratio. D) Detail of two FIs with crystallographically controlled morphology and a liquid/vapor ratio of 0.90-0.95. E) Inclusion-rich Cal 1 crystals, that host two different FIA (in patch and along micro-fractures). F) Detail of a Cal1 crystal where mono- and bi-phase FIs are densely distributed with shape controlled by crystallography.*

Table 1

Petrographic features of the main types of bi-phase FIs analyzed and microthermometric data, i.e. homogenization temperatures (T_h), ice melting temperatures in stable (T_{m1}) and metastable (T_{m2}) conditions. In parenthesis is reported the number of measurements accomplished for each of the three parameters. Salinities are expressed in wt% NaCl eq. and were calculated, from stable T_{m1} only, following the equation of Bodnar (1993).

Sample Name	Phase ^a	FI occurrence	Shape ^b	Size ^c	Filling degree ^d	Homogenization temp. (T_h)			Ice melting temp. stable FI			Ice melting temp. metastable FI			Salinity
						Freq.	mode	Mean	STD	Range	Mode	Range	Mode	Range	
						°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	% wt. NaCl
BEBJ8	Cal1	isolated - in patch	CR, IR, RO	2-15	0.93/0.98	65/70	62 (30)	11	45-90 (30)	-11 (5)	-12.8/-10.1 (5)	-11.75 (14)	-15.3/-7.8 (14)	14 (5)	8.4/18.8 (5)
BEBJ12	Cal1	isolated	CR, IR	2-15	0.95/0.98	55/65	64 (26)	12	44-85 (26)	-	-	-	-	-	-
BEBJ2	Cal2	isolated or patch	CR, EG	2-10	0.90/0.98	75/85	80 (32)	10	60-100 (32)	-6 (11)	-9/-0.1 (11)	-7 (7)	-7/-3 (7)	Bimodale	0.2/12.8 (11)
BEBgeode	Cal2	In patch and along trail	CR, IR	-	0.90/0.98	75/80	73 (31)	20	60-95 (31)	-	-	-0.2 (3)	-0.4/1.2 (3)	-	-
FOS1610	Dol1	In patch (mineral core)	CR, IR	> 5	0.90-0.96	90/95	92 (31)	9	70-110 (31)	-7.3 (9)	-6.7/-7.8 (9)	-	-	10.5 (9)	10.1/11.5 (9)

Notes

^a Carbonate cement phases investigated: Cal1 and Cal2 from the Baulne en Briè core section and Dol1 from the Fossoy core.

^b The FIs shapes is distinguished as crystallographically controlled (CR), irregular (IR), Elongated (EG).

^c The inclusion size is given as length in μm .

^d F (degree of fill) stands for the volume fraction of the liquid phase at room temperature relative to the FI total volume.

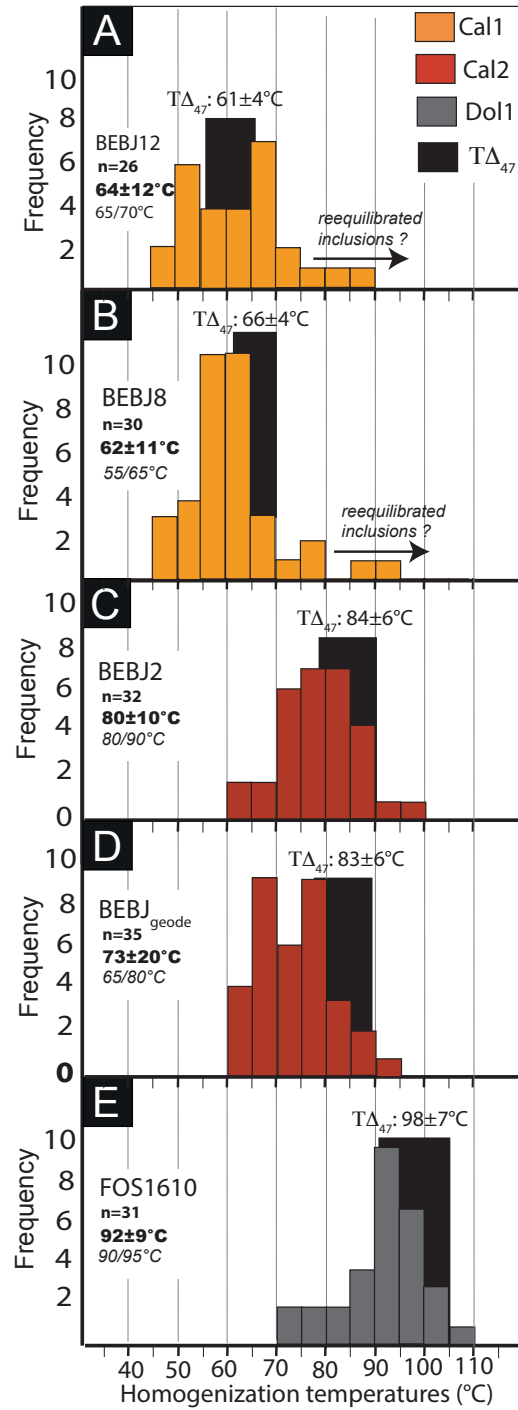


Figure 5.4. Frequency histogram of homogenization temperatures (T_h) in various mineral phases (orange for Cal1, red for Cal2 and grey for Dol1), compared with the Δ_{47} temperatures ($T_{\Delta_{47}}$) measured in the same specimen (black bars). The Δ_{47} measurements were made on the same petrographic sub-zones where T_h were measured. The width of the $T_{\Delta_{47}}$ black bars are 1 S.E., their heights are arbitrary. A) and B) Cal1 blocky calcites samples BEBJ12 and BEBJ8, respectively. C) and D) Cal2 blocky calcites (samples BEBJ2 and BEBJ2, respectively). E) Dol1 saddle dolomite (sample FOS1610).

The overall microthermometry dataset obtained for Cal1, Cal2 and Dol1 matches with the definition of a consistent FI dataset (Goldstein and Reynolds 1994) since more than 90% of the T_h data, within individual FIA, fall in a range of $\pm 10^\circ\text{C}$. The fact that FIs with variable size and shape in Cal1, Cal2 or Dol1 record consistent degree of fill (F) and a narrow range of T_h variation within individual FIA, attests that they did not experience significant post-entrapment modifications (*e.g.* necking-down, stretching or leakage due to thermal reequilibration), possibly remaining a closed and isochoric system. Only minor thermal reequilibration may be suspected to have occurred in the few Cal1 FIs recording T_h above 70°C (Fig. 5.4A, B). Consequently, the investigated FIs may be considered to have preserved precious information on the original temperature and salinity of the fluids responsible for the three successive episodes of carbonate cementation. Thus, the thermal and compositional information issued from the five selected cements is appropriate to be compared with the information derived from clumped isotope (Δ_{47}) analyses out of the same mineral specimens which thus represent excellent targets for the planned analytical comparison.

2.3.3. FI pressure correction

Homogenization temperatures (T_h) obtained by FIM measurements correspond to the minimum trapping temperatures (T_t) of the fluids (Goldstein and Reynolds, 1994). A geologically coherent pressure correction (P_c) has to be applied to T_h in order to obtain more accurate estimations of the true entrapment temperatures (Roedder and Bodnar, 1980), which for primary FIs, also correspond to the crystal growth temperatures.

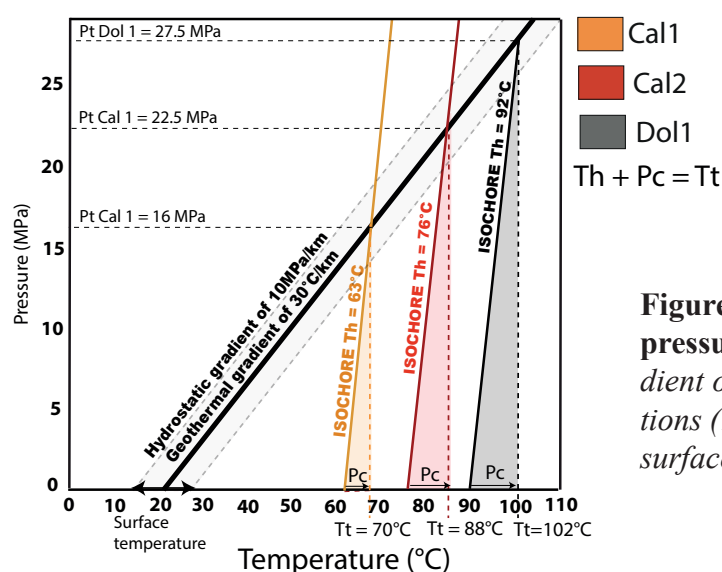


Figure 5.5. Trapping temperature (T_t) and pressure (P_c) calculation. A geothermal gradient of $30^\circ\text{C}/\text{km}$ in hydrostatic pressure conditions ($10\text{ MPa}/\text{km}$) has been used, together with surface temperatures of $20\pm 5^\circ\text{C}$

Such pressure correction requires to set constraints on both the fluid density (calculated as a function of the mode salinity values, measured for each carbonate phase; *c.f.* Table 1) and the trapping pressure, in the assumption that FIs have behaved as a closed and isochoric system. However, the fluid trapping pressure (P_t) is most often unknown and has to be inferred indirectly (Roedder and Bodnar, 1980). The Middle Jurassic reservoirs of the Paris basin are currently governed by hydrostatic pressure conditions ($10\text{ MPa}/\text{km}$; Gonçalves *et al.*, 2010) and are considered not to have experienced any major overpressure during their geological evolution (*c.f.* basin modeling of Gonçalves *et al.*, 2010). Hence, we inferred trapping pressures of 16, 22.5 and 27.5 MPa for Cal1, Cal2 and Dol2 parent fluids, respectively. This calculation was based on a geothermal gradient of $30^\circ\text{C}/\text{km}$ (Gaulier and Burrus, 1994) which was likely characteristic of the Paris basin during its Mesozoic evolution, a mean surface temperature of $20\pm 5^\circ\text{C}$, a hydrostatic geobarometric gradient of $10\text{ MPa}/\text{km}$ and the mean T_h values measured in FIs from Cal, Cal2 and Dol1 crystals.

Such pressure conditions allow to correct the mean T_h values and to estimate possible trapping temperatures (T_t) of 70°C, 88°C and 102°C for FIs in Cal1, Cal2 and Dol1, respectively. Pressure corrections calculated by using minimum (15°C) and maximum (25°C) surface temperatures would induce only a minor variation (1 to 2°C) in the calculated T_t (Fig. 5.5).

2.3.4. Isotope results (Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$)

Table 2 summarizes the stable isotopic data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47}) for the three generations of calcite and dolomite cements, together with their respective $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ derived from this dataset. Detailed information on the raw Δ_{47} data and post-acquisition corrections and standardization can be found online in Supplementary Appendix 1. The three generations of carbonate cements show distinct oxygen isotopic compositions that are respectively averaging at $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -6.41 \pm 0.68\text{‰}$ (1 S.D., n=10 samples) for Cal1, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -15.26 \pm 0.08\text{‰}$ (1 S.D., n=2 samples) for Cal2 and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -9.57\text{‰}$ for Dol1 (n=1) (Fig. 5.7). Within each cement population, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values are showing only limited variation, also supported at smaller scale for the Cal1 population with the BEBJ8 sample, for which sub-zones (2-4 mg) were drilled along a 2cm length cement (Fig.5.6). This cement displays constant isotopic compositions averaging $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -7.28 \pm 0.32\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 1.24 \pm 0.26\text{‰}$ (1 S.D., n=7; Fig. 6). The Δ_{47} values found for Cal1, Cal2 and Dol1 are respectively clustered at $0.588 \pm 0.004\text{‰}$ (S.E, n=24 analyses), $0.550 \pm 0.008\text{‰}$ (S.E, n=5 analyses) and $0.524 \pm 0.010\text{‰}$ (n=3 analyses), which translates in very homogeneous average $T\Delta_{47}$ temperatures for each cement population of $65 \pm 3^\circ\text{C}$, $84 \pm 4^\circ\text{C}$ and $98 \pm 7^\circ\text{C}$, respectively (*c.f.* Fig. 5.7). For each investigated population, the calculated average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values is about +3‰ for Cal1, -3‰ for Cal2, and +1‰ for Dol1. Overall, these results suggest that Cal1, Cal2 and Dol1 cements have precipitated at three distinct temperatures and from distinct paleofluids.

Table 2
Stable isotope Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ results from the diagenetic cements of Baulne en Brie and Fossoy core intervals.

Sample	Cement	CL character	n	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\Delta_{47\text{CDES90}}^a$	$\Delta_{47\text{CDES25}}^b$	1SE ^c	$T\Delta_{47}^d$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}^e$
				(‰, VPDB)	(‰, VPDB)	(‰, CDES)	(‰, CDES)	(‰)	°C	(‰, SMOW)
<i>Baulne en Brie core interval</i>										
First generation of block calcite (Cal1 cements)										
BEBJ8 ^(X)	Cal1	Bright orange	3	-7.23 ± 0.03	1.18 ± 0.02	0.494 ± 0.004	0.586	0.010	66 ± 4	2.4
BEBJ6	Cal1	Bright orange	3	-5.62 ± 0.14	2.04 ± 0.07	0.500 ± 0.024	0.592	0.014	63 ± 6	3.6
BEBJ9	Cal1	Bright orange	2	-6.47 ± 0.08	1.25 ± 0.02	0.480 ± 0.004	0.572	0.013	72 ± 4	4.0
BEBJ11	Cal1	Bright orange	3	-6.06 ± 0.04	1.78 ± 0.03	0.496 ± 0.006	0.588	0.010	65 ± 6	3.4
BEBJ12 ^(X)	Cal1	Bright orange	3	-5.84 ± 0.05	1.65 ± 0.02	0.504 ± 0.010	0.596	0.010	61 ± 4	3.0
BEBJ21	Cal1	Bright orange	2	-6.95 ± 0.01	0.9 ± -0.01	0.501 ± 0.025	0.593	0.018	62 ± 8	2.2
BEBJ13	Cal1	Bright orange	2	-7.06 ± 0.03	1.04 ± 0.03	0.501 ± 0.004	0.593	0.013	62 ± 6	2.1
BEBJ5	Cal1	Bright orange	2	-5.86 ± 0.04	1.66 ± 0.01	0.493 ± 0.018	0.585	0.013	66 ± 7	3.7
BEBJ2 b	Cal1	Bright orange	2	-7.35 ± 0.20	1.7 ± 0.05	0.487 ± 0.013	0.579	0.013	69 ± 7	2.7
BEBJ2 c	Cal1	Bright orange	2	-5.69 ± 0.06	1.45 ± 0.07	0.500 ± 0.011	0.592	0.013	63 ± 6	3.5
CAL 1 -CEMENT POPULATION			24	-6.41 ± 0.68	1.45 ± 0.36	0.496 ± 0.007	0.588	0.004	65 ± 3	3.1 ± 0.7
Second generation of block calcite (Cal2 cements)										
BEBJgeode ^(X)	Cal2	Dull red-brown	3	-15.26 ± 0.06	1.99 ± 0.17	0.459 ± 0.011	0.551	0.010	83 ± 6	-3.5
BEBJ2 ^(X)	Cal2	Dull red-brown	2	-15.15 ± 0.01	1.79 ± 0.18	0.456 ± 0.001	0.548	0.013	84 ± 6	-3.3
CAL 2 -CEMENT POPULATION			5	-15.26 ± 0.08	1.45 ± 0.36	0.457 ± 0.002	0.550	0.008	83 ± 4	-3.4 ± 0.1
<i>Fossoy core interval</i>										
First generation of saddle dolomite (DOL1)										
FOS1610 ^(X)	Dol1	Not-luminescent	3	-9.57 ± 0.05	1.76 ± 0.03	0.432 ± 0.008	0.524	0.010	98 ± 7	0.9

Note

(n) is the number of replicate measurements of the same carbonate powder, except for population averages (values in italic and bold font) for which the reported n is the total number of discrete analyses for the whole population.

(X) Selected samples for the comparison with FIM.

^a $\Delta_{47\text{CDES90}}$ are values relative to the 'carbon dioxide equilibrium scale' CDES and the 90 °C acid digestion frames (i.e., without acid fractionation correction). In this column, the reported uncertainties are one standard deviation for replicate measurements of the same carbonate powder.

^b $\Delta_{47\text{CDES25}}$ are values relative to the 'carbon dioxide equilibrium scale' CDES, to which have been applied an acid fractionation factor of 0.092‰ (following Henkes et al., 2013) to transfer the $\Delta_{47\text{CDES90}}$ data into the 25 °C acid digestion reference frame.

^c S.E. = S.D. / \sqrt{n} . When the standard deviation of the sample was lower than the long-term standard deviation of the homogeneous standards (average of $\pm 0.018\text{‰}$, n = 49 in this study), SD of the standards were used to calculate SE for the samples.

^d Paleotemperatures calculated using the inter-laboratory composite Δ_{47} -T calibration (Eq. (3) from Bonifacie et al., 2017).

^e Oxygen isotope compositions of mineralizing waters calculated using $T\Delta_{47}$ and the equations of fractionation of oxygen isotopes between the carbonate and water of either O'Neil et al. (1969) for calcite and Horita (2014) for dolomite.

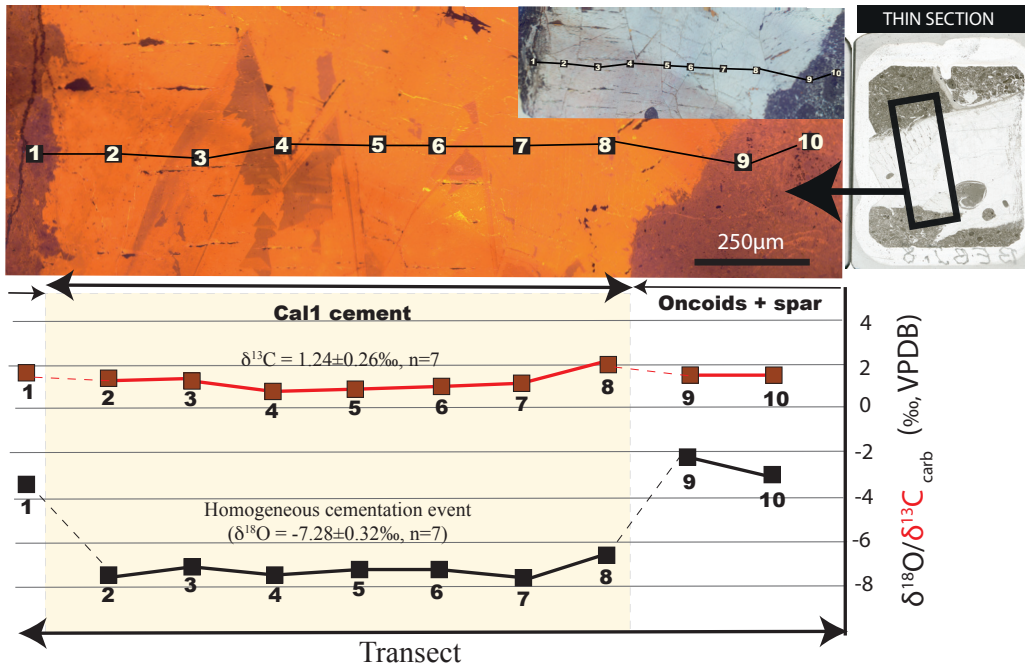


Figure 5.6. Transect of carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) stable isotope compositions through a single Cal1 cement specimen of about 2 cm in length (sample BEBJ8). $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values (reported in ‰ VPDB in red and black, respectively) are very homogeneous throughout the whole sample.

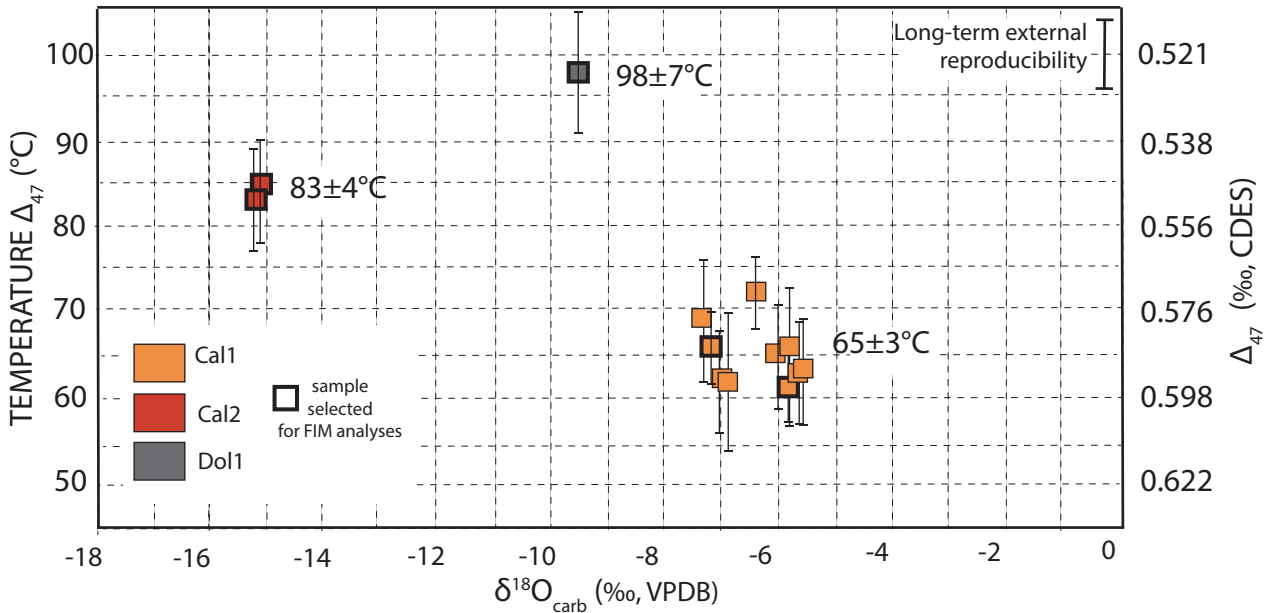


Figure 5.7. Precipitation temperatures obtained via Δ_{47} data ($T\Delta_{47}$) versus oxygen stable isotope compositions of carbonate ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$). The color code is the same than in Figure 5.4. The five selected samples for the Δ_{47} -FIM inter-comparison are highlighted by bold squares. Reported uncertainties on Δ_{47} and $T\Delta_{47}$ are one standard error of the mean and are included in the symbol size for $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. The long-term external reproducibility on Δ_{47} measurements obtained on more than 49 carbonate standards over the course of this study (i.e., $\pm 0.018\text{‰}$) is also reported on the upper right side for comparison. The average temperature calculated from all the samples of each of the three generations are also reported.

2.4- Discussion

2.4.1. Comparison of mineral growth temperature estimates out of FIM and Δ_{47} data

The Δ_{47} temperatures ($T\Delta_{47}$) found for Cal1, Cal2 and Dol1 cements fit remarkably well (ie. within less than 5°C) with the range of homogenization temperatures (T_h) measured from FIs within the same samples (Fig. 5.4). Indeed, in the 60-100°C temperature range, the T_h and $T\Delta_{47}$ obtained in this study on both calcitic and dolomitic phases are strongly correlated and are unresolvable from the 1:1 line in Figure 5.8. Consistency remains when pressure-corrected T_h ($=T_p$) are considered. The excellent match between T_h and $T\Delta_{47}$ suggests that both FIs and Δ_{47} composition record thermal conditions of carbonate precipitation for each phase of cementation investigated (Cal1, Cal2, Dol1) and were likely not altered since the time of mineral growth (ie., absence of ^{13}C - ^{18}O bond reordering via solid state diffusion and absence of FI stretching and/or leakage due to thermal reequilibration, necking-down, refill processes, etc). Such hypothesis finds support in: 1/ current knowledge on the temperature–time conditions needed to change Δ_{47} of calcites and dolomites via solid-state diffusion (e.g., (Dennis and Schrag, 2010; Bonifacie *et al.*, 2013; Henkes *et al.*, 2014; Lloyd *et al.*, 2017; Stolper and Eiler, 2015), that are well above the conditions experienced by our studied carbonate unit, as independently determined by Ménétrier *et al.*, (2005), Garibaldi, (2010) and Goncalves *et al.* (2010); and 2/ the petrographic characteristics of the FIs chosen for microthermometry as well as the dominantly gaussian distribution of measured T_h (Fig 5.4). Indeed, if any FI post-genetic alteration had occurred, like thermal reequilibration, this could not have affected all FIs equally – as the FI resistance depends on their host mineral, size, shape, proximity to cleavage planes, etc – and would have led to an asymmetric distribution of T_h (Goldstein and Reynolds, 1994; Tobin and Claxton, 2000). Importantly, the cross-consistent $T\Delta_{47}$ and T_h data obtained here strongly suggests that the measured Δ_{47} values of the carbonate were acquired at the time of its precipitation, and conjointly with the oxygen isotopic composition of the carbonate $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Then, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of the mineralizing fluid can be confidently calculated using the $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values measured for the carbonate as well as the oxygen isotope fractionation factor between the carbonate and water (see the methods section for more details).

More broadly, this first FIM and Δ_{47} cross-consistent temperature dataset has two main consequences for the validity of the Δ_{47} thermometry for studying natural samples in burial diagenetic conditions. Based on the number of replicates analyzed, this study provides a natural rock-based validation of: 1/ the inter-laboratory Δ_{47} – T calibration recently published for all carbonate minerals, including calcite and dolomite (Bonifacie *et al.*, 2017), and 2/ the fact that high-salinity fluids (from 0 to > 15 wt.% NaCl eq.) do not affect Δ_{47} signatures over crystallization of natural calcite and dolomite, in agreement with the experimental data of Kluge and John (2015).

Some recent studies have also compared temperature estimates out of Δ_{47} and FIM measurements on dolomite samples (Came *et al.*, 2016; Macdonald *et al.*, 2017; Millán *et al.*, 2016). It is noticeable that while carbonates we investigated here are strongly correlated and unresolvable from the 1:1 line, the previously reported data are all showing significant offsets from this 1:1 line, as well as more scattered relationships between T_h and $T\Delta_{47}$ (Figure 5.8). In detail, although the ten dolomitic samples from Came *et al.* (2016) are distributed both above and below the 1:1 line, they show only very weak correlation between T_h and $T\Delta_{47}$. To explain this weak relationship between their $T\Delta_{47}$ and T_h , Came *et al.* (2016) mentioned possible imprints of the solid-state diffusion for some of their samples. Indeed, their samples were heated up to 120°C during 300 Ma and up to 160°C at the peak of burial (Williams *et al.*, 1998), conditions that may have induced solid-state diffusion.

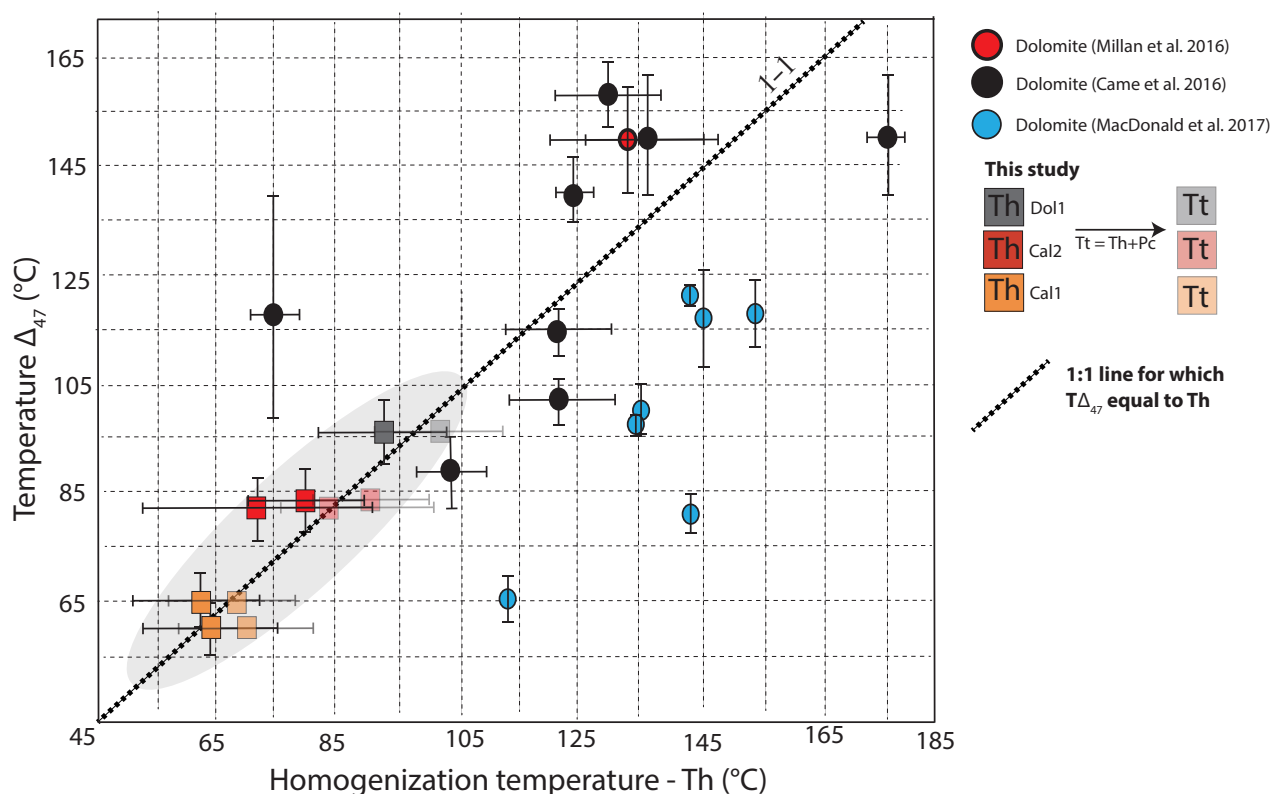


Figure 5.8. Comparison of temperature estimates derived from FIM and Δ_{47} measurements from this study and previous ones. Squares = data from the same cement specimens from this study (red and orange squares = calcites; grey square = dolomite). The dotted 1:1 line illustrate a configuration where $T\Delta_{47} = Th$. Black circles = data from Came *et al.* (2016). Blue circles = data from MacDonald *et al.* (2017). Red circle = data from Millan *et al.* (2016). Th values were corrected for pressure effects in this study only (translucent squares). Uncertainties are reported as 1 S.E. for $T\Delta_{47}$ values for all studies and as 1 S.D. for T_h data from all studies excepted for MacDonald *et al.* (2017) [for which uncertainties on T_h data were not reported because of the large spread of T_h data suggesting FIs reequilibration temperatures in each cement specimen].

Based on petrographic observations, they ruled out thermal re-equilibration of their FI assemblages during burial. On the other hand, for the seven dolomites studied in Macdonald *et al.* 2017, T_h and $T\Delta_{47}$ are slightly correlated, but T_h are significantly higher than $T\Delta_{47}$ (by about ~ 20 - 60°C) (*i.e.*, blue circles are all on the right side of the 1:1 line in Fig. 5.8). These authors suggested that their $T\Delta_{47}$ are conservative of the original crystallization conditions over burial, whereas their T_h would reflect recent resetting at the borehole ambient temperatures (also supported by the $\sim 60^\circ\text{C}$ spread of T_h recorded in each single cement specimen). Though it is noticeable that in these previous studies, published T_h values were likely not corrected for pressure effects (which would increase temperatures deduced from FIM), and published $T\Delta_{47}$ were calculated with Δ_{47} - T calibration equations that are different to the one used here, determining the reasons of such differences between their $T\Delta_{47}$ and T_h are beyond the scope of our study. Note however that the $T\Delta_{47}$ from Millan *et al.* 2016 were calculated with the calibration from Kele *et al.* (2015) that is statistically indistinguishable from the one used here, and thus that the fact that their $T\Delta_{47}$ are 10- 20°C higher than their T_h is likely due to the lack of pressure correction of the fluid inclusion measurements.

Alternatively, we emphasize in the following that when both Δ_{47} values and FI assemblages are not changed since the time of carbonate crystallization (which can be shown by consistent $T\Delta_{47}$ and T_t estimates as in our study), FIM and Δ_{47} measurements allow to faithfully record a snapshot of the composition of the mineralizing fluid, including its salinity and oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$). Section 4.3 further illustrates various information on temperature (including peak burial temperatures and paleo-pressure of carbonate precipitation) and composition of mineralizing fluids that can be obtained when coupling FIM and Δ_{47} measurements, including when $T\Delta_{47}$ and T_h are not matching.

2.4.2. Characterization of $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and salinities of mineralizing fluids

The salinity and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values of diagenetic fluids can help constraining their origin and revealing the hydrogeological and basin evolution histories. We here use our results on the three different generations of cements (Cal1, Cal2 and Dol1) to illustrate the potential of the paired application of FIM and Δ_{47} measurements to reveal information about paleofluid circulations. Note that a discussion of the geological significance of such observations at the basin scale is beyond the scope of this study and are undertaken elsewhere (Mangenot *et al.* 2017b).

In the case of the Cal 1 generation, the independently obtained $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values allow to calculate a $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of the mineralizing fluid that is enriched in ^{18}O compared to global modern seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$), with average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of 3.1‰. In parallel, FIM measurements reveal a salinity mode at 14 wt.% NaCl eq., also higher relative to modern seawater (3.5 wt% NaCl eq.). Both enrichment in ^{18}O and salinities relative to seawater suggest a mineralizing fluid with an evaporative origin. Such compositions are comparable with those measured in porewaters from the underlying Triassic formation, with salinity up to 20% and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ up to 2.5‰ (Worden *et al.* 1999). The evaporate origin of this water also agrees with others independent geochemical data (*e.g.* Cl/Br, Li contents; Matray *et al.* 1995). Importantly, this Triassic reservoir was suggested to be the source of an upward cross-formational flows occurring between the Middle Jurassic and Triassic aquifers (Worden *et al.* 1995; Mangenot *et al.* 2017b). The fact that modern Triassic waters are more enriched in salt and more depleted in ^{18}O compared to Cal1 fluids likely results from recent meteoric water infiltration. This water would have dissolved evaporite deposits and enriched the alkaline components, associated with a depletion in ^{18}O because of the meteoric origin of the water (this is discussed in detail by Worden *et al.* 1999).

For the Cal 2 generation, the calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and the measured salinities are also showing compatible information regarding the origin and evolution of the parent fluids. Indeed, the Cal2 paleowaters display average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = -3.4\text{‰}$, suggesting a meteoric freshwater origin. Such water isotopic composition seems consistent with Cal2 fluid inclusion salinities, suggesting a fluid evolution from a brine end-member towards a freshwater endmember (eleven fluid inclusions ranging from 12.8 to 0.2 wt.% NaCl eq.). Such water geochemistry reconstructed from diagenetic cements is consistent with the present-day $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and salinity of formation waters within aquifers hosted in Middle Jurassic lithologies (with $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ between -3 and -6‰ and TDS of 0.2-3.5‰; (Matray *et al.*, 1994).

For the Dol1 generation, more complex hypotheses on the origin and evolution of the parent fluids are needed to reconcile the calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and measured salinities. Indeed, the Dol1 cements have precipitated from a fluid with $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of circa 0.9‰ (close to normal modern seawater values) while FI salinities are from 10.1 to 11.5% wt.% NaCl eq. (which is three times higher than seawater).

Such a combination of paleofluids compositions could be explained by two distinct scenarios: (1) an initial marine fluid, enriched in salt by water-rock interaction and dissolution of evaporitic rocks (*e.g.* halite) which did not buffer the fluid oxygen isotopic composition or (2) trapping of an initial highly saline brine from an evaporative context that would then be diluted by meteoric waters until reaching a $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ close to marine values and intermediate salinity values.

These cases underline the strength of coupling Δ_{47} -FIM on the same samples for reaching more complete and/or accurate reconstruction of the diagenetic history, since the complexity of the origin and evolution of the fluid recorded might not have been as clearly/confidently decoded if only one of the two methods was applied – see more details in section 4.3 (case 1).

2.4.3. Benefits of coupling FIM and Δ_{47} measurements

This section presents different possible scenarios that can be observed when combining Δ_{47} and FIM measurements on the same carbonate specimens. It also underlines that, in some cases, the combination of Δ_{47} and FIM measurements can help putting further constraints on the peak burial temperatures experienced by the host-rocks or the pressure at which carbonates precipitated.

The susceptibility of post-genetic alteration of the primary Δ_{47} and FI signals is critical for the confident reconstruction of the mineral paragenesis and thermal history of the investigated rocks and, at a larger scale, the sedimentary basins. However, as discussed above thermal resetting might, in some conditions, obscure the primary signal of either Δ_{47} and/or FIM and lead to false interpretations (even if kept as a closed system). As both thermometers can be reset internally in the absence of recrystallization such resetting might be particularly challenging to detect, notably because the degree to which the original signature is changed depends on several factors. Known controls over FI stretching or leakage (due to thermal reequilibration processes) include the softness of the host mineral, the size and shape of the FIs, their proximity to lattice imperfections or crystallographic orientations, the strain rate and heating duration, the fluid composition and the amount of overheating and confining pressure (Tobin and Claxton, 2000 and references therein). On the other hand, previous studies suggest that the susceptibility or rates of ^{13}C - ^{18}O bonds reordering include temperature and heating/cooling duration (*e.g.*, Dennis and Schrag, 2010; Henkes *et al.*, 2014; Passey and Henkes, 2012), mineralogy (*e.g.*, Bonifacie *et al.*, 2013; Lloyd *et al.*, 2017), crystal coarseness (*e.g.*, Siman-Tov *et al.*, 2016; Winkelstern and Lohmann, 2016) and/or optical properties (*e.g.*, Shenton *et al.*, 2015). We underline here the importance of coupling FIM and Δ_{47} measurements to detect such resetting processes, and to reconstruct temperature, salinities and $\delta^{18}\text{O}$ compositions of the mineralizing fluids in the most confident way.

The figure 5.9 illustrates four hypothetical burial scenarios that can be found in natural/geological conditions, and summarizes the kind of information that can be obtained from coupling Δ_{47} and FIM measurements. Importantly, Figure 5.9 only describes cases for which neither dissolution/recrystallization nor petrographic changes have occurred in the host-carbonate (*e.g.*, no change of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ or elemental compositions since the time of precipitation), together with no change on FI chemistry (assuming that no refill processes have occurred). We however acknowledge that other/more complex cases are possible in nature, and recommend the authors of future applied studies to consider independent geological information to comfort their interpretations when possible.

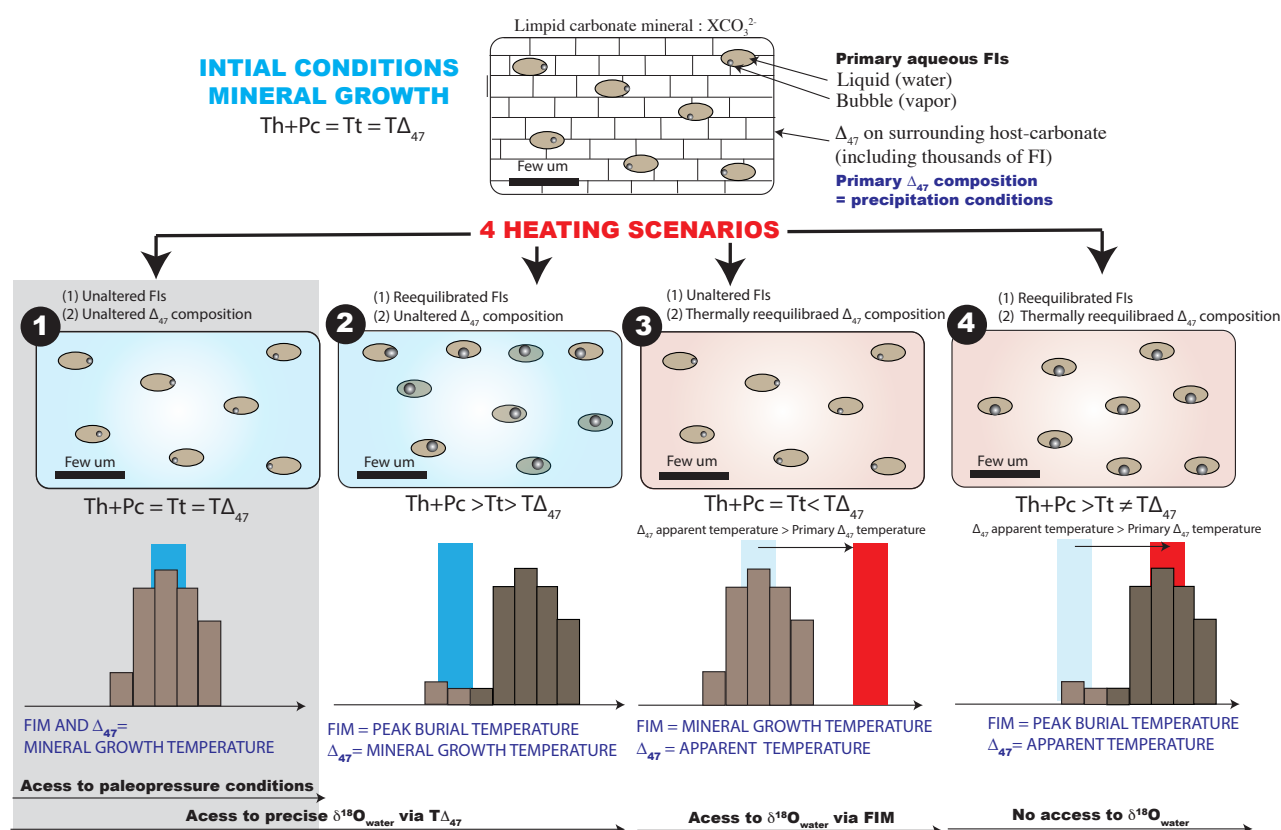


Figure 5.9. Fate of FI and Δ_{47} thermometers in different hypothetical heating scenarios. This figure only describes cases for which neither dissolution/recrystallization nor petrographic changes of the host-crystals have occurred (e.g., no change of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ or elemental compositions since the time of precipitation) together with no change on fluid inclusion chemistry (assuming no refill). The notation T_t refers to the true FI trapping temperature, T_h is the measured homogenization temperature, P_c is the pressure correction and $\text{T}\Delta_{47}$ is the temperature measured in the host-carbonate. Both $\text{T}\Delta_{47}$ and T_t can be either unaltered or (partially to fully) re-equilibrated since the time of the carbonate precipitation).

Case 1 (Fig. 5.9) describes a situation where trapping temperatures (T_t) match $\text{T}\Delta_{47}$ values, likely due to the absence of thermal resetting of both initial FIM and Δ_{47} signatures since the original carbonate crystallization. In such case, Δ_{47} and FIM measurements allow to have direct access to important information on the temperature and the composition of the mineralizing fluid: its salinity (that is directly measured) and its oxygen isotopic composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (that is precisely estimated from $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\text{T}\Delta_{47}$). This case is illustrated by the Paris basin investigated here with examples of the revealed information presented above (Section 4.2).

It is noteworthy that for our case study, FI thermometry displays systematically higher uncertainties on temperature estimates (between 9 and 20°C) than Δ_{47} thermometry (between 3 and 7°C). Though we acknowledge that these uncertainties are inherent to our study, it is likely that such higher variability on T_h estimates might be observed in several other case studies since likely resulting from two practical aspects of FIM measurements. First, FIM is focused on optical appreciation of phase transitions (between vapor, liquid states) that could induce a user-dependent bias on the measurements reproducibility. Second, the petrographic attribution of a FI population to a single fluid event is not easy.

Hence, a misinterpretation between primary, pseudo-secondary or secondary FIs in carbonate minerals could lead to mixing between genetically different FI assemblages and consequently to a substantial bias on T_h measurements. All these processes are inevitably propagated in the overall uncertainties on the trapping temperatures (T_t) and might contribute to the more scattered (and sometimes less accurate) temperature FI data than $T\Delta_{47}$ (as observed in the Paris basin). Importantly, we underline here that because of all these sources of cumulative uncertainties on FIM temperature data, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values that were until recently commonly calculated from T_h and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ might have been associated to relatively large uncertainties (that could be typically of several per mil), and could thus have led to misinterpretations in some cases (notably when FIs are rare or metastable and/or when paleo-pressure conditions are unknown and/or when FI's post entrapment re-equilibration are difficult to evaluate, particularly for soft minerals like calcite).

Finally, we emphasize here that in such context, coupling Δ_{47} and pressure-dependent FIM measurements may allow to evaluate paleo-pressure conditions of aqueous fluids precipitating carbonates. Indeed, a difference between the homogenization (T_h) and the trapping (T_t) temperature is expected because of the pressure at trapping conditions and the compressibility of the fluid; with $T_h + P_c = T_t = T\Delta_{47}$ (with $T\Delta_{47}$ and T_h as known/measured values). Isochores that can be reconstructed from fluid inclusion measurements can then be associated with the independent $T\Delta_{47}$, so that both the temperature and pressure conditions during precipitation of the analyzed mineral can be reconstructed. Note that in the case of the Paris basin, paleopressures were too low to generate a significant and measureable offset between T_h and T_t .

Case 2 (Fig. 5.9) considers partial or total resetting of FIM information as due to FI stretching or leakage by thermal reequilibration processes (*e.g.* overheating during further burial) in a carbonate mineral for which Δ_{47} primary composition is preserved. Here, FIM temperatures record the peak burial temperature of the FI host-rock (Tobin and Claxton, 2000) whereas the Δ_{47} signatures have still preserved the primary mineral growth temperature. All the samples of McDonalds *et al.* 2017 and some of Came *et al.* 2016 (*c.f.* D2 Aguthuna, D2 Catoch, D3 BoatHarbour) may reflect this configuration, as discussed by these authors. Such scenario records poly-phased thermal information of the host-rock (mineral growth and peak-burial temperatures), and preserves unbiased information on the fluid $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (precisely calculated based on $T\Delta_{47}$) and salinity that governed mineral crystallization (assuming that no refill processes have occurred). Note that the calculation of paleopressure becomes here impossible as the thermal reequilibration process implies that FI have changed volume, density and liquid/vapor proportions (*ie.*, $T_h + P_c > T_t > T\Delta_{47}$).

Case 3 (Fig. 5.9) considers that Δ_{47} composition was partially or totally reset during burial via reordering of the isotopes distribution inside the carbonate lattice, whereas FIs retained their primary information ($T_h + P_c = T_t < T\Delta_{47}$). This scenario preserves the mineral growth temperature derived from FIs, whereas the Δ_{47} value reflects an apparent temperature. This apparent $T\Delta_{47}$ can represent any intermediate temperature between the crystallization temperature and the peak burial temperature or the present-day borehole temperature, depending on the degree (from partial to full) of isotopic redistribution/re-equilibration. Some samples of Came *et al.* 2016 (*c.f.* D2BoatHarbour, D3Catoch) may reflect this configuration, as discussed by these authors. In this case, it is thus recommended to use T_h (preferably corrected for pressure) to calculate the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (as using $T\Delta_{47}$ for this calculation would be meaningless). In such unaltered FIs, with the assumption that no refill processes have occurred, the measured FI salinity can then be interpreted as the original salinity of the precipitating fluid. The calculations of paleopressure (P_c) is impossible.

Case 4 (Fig. 5.9) illustrates thermal alteration of both thermometers. It is likely that the two thermometers would not be affected in similar ways, because FI stretching or leakage are controlled by different parameters (Tobin and Claxton, 2000) than those governing ^{13}C - ^{18}O bond reordering (e.g.; Henkes *et al.*, 2014; Siman-Tov *et al.*, 2016; Stolper and Eiler, 2015). No study to date have reported such configuration

2.5. Conclusion

This study reports the first cross-consistent temperature estimates out of FIM and Δ_{47} measurements on both calcitic and dolomitic cements. This provides a rock-based validation of the inter-laboratory experimental Δ_{47} -T calibrations for calcite and dolomite recently published (Bonifacie *et al.* 2017), at least in the temperature range of 60-100°C. This also confirms that high-salinity fluids (from 0 to > 15 wt.% NaCl eq.) do not affect Δ_{47} signatures over crystallization of natural calcite and dolomite, as previously suggested for calcite based on laboratory experiments (Kluge and John 2015).

For the Middle Jurassic limestones of the Paris basin, the application of this methodology allows to constrain with high confidence the following characteristics for multiple diagenetic episodes that affected this formation (with Δ_{47} measurements allowing higher precision on precipitation temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values, while significantly less time-consuming than FIM measurements, particularly for the Cal1 population for which FI were rare and metastable):

- Cal1: $T\Delta_{47} = 65 \pm 3^\circ\text{C}$; $TFIM = 70 \pm 11^\circ\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 3.1\text{‰}$; Salinity = 14 wt.% NaCl eq.
- Dol1: $T\Delta_{47} = 98 \pm 7^\circ\text{C}$; $TFIM = 102 \pm 9^\circ\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0.9\text{‰}$; Salinity = 11.5 to 10.1 wt.% NaCl eq.
- Cal2: $T\Delta_{47} = 84 \pm 4^\circ\text{C}$; $TFIM = 88 \pm 15^\circ\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = -3.4\text{‰}$; Salinity = 12.8 to 0.2 wt.% NaCl eq.

More broadly, the combined application of FIM and Δ_{47} thermometry has the remarkable advantage to relieve the application of each proxy from its individual limitations, tied to either proxy conservativeness or working hypotheses. As such, this combined approach allows to access with an unprecedented level of confidence (in terms of both accuracy and precision) the paleofluid temperatures, salinity and oxygen isotopic composition. It can also, in some cases, reveal peak burial temperatures experienced by the host-rocks or the pressure at which carbonates precipitated. Importantly, we underline here that $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values can now be determined with typical uncertainties of $\sim \pm 1\text{‰}$ when calculated from $T\Delta_{47}$ values. This contrasts to the several per mil uncertainties commonly reached when calculating $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values via FIM temperature estimates often associated to several cumulative uncertainties resulting from strong working hypotheses (e.g., uncertainties on the paleo-pressure conditions and/or on the potential FI's post-entrapment re-equilibration, particularly for soft mineral like calcites) or the characteristics of the FIs themselves (ie., rare and/or metastable).

Finally, joint application of FIM and Δ_{47} thermometry is highly recommended to interpret FI and Δ_{47} data in the most confident way as possible for the reconstruction of the paleo-temperature in sub-surface environments, and on samples that have been submitted to high temperature-time geological histories (for instance conditions sufficient to reach gas windows – 120/180°C).

2.6. Acknowledgments

We would like to thank Amandine Katz for help in the IPGP clumped isotope laboratory. We gratefully acknowledge Pascal Houel, Geneviève Bessereau, Benjamin Brigaud, Jean-Pierre Girard and Christophe Durllet for the constructive discussions about the geology, diagenesis and fluid-flow histories of the Paris basin. Michael Joachimski is thanked for tutoring the internship of Alina Götz at IFPEN.

Marie-Christine Cacas is thanked for providing the financial support of her internship. The sub-surface cores of Baulne en Brie and Fossoy were available from the IFPEN storage collection of the BEPH (Bureau Exploration-Production d'Hydrocarbures). We are also grateful to Alain Buisson and Pierre André Duboin from Lundin Petroleum for sharing their knowledge on the petroleum reservoirs of the Paris basin. The paper benefitted from insightful reviews by Stephano Bernasconi and an anonymous reviewer.

3. Validation de l'accès aux $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des fluides parentaux via le Δ_{47}

L'étude comparative Δ_{47} et inclusions fluides présentée dans l'article ci-dessus a permis de révéler une bonne concordance entre les valeurs de salinités mesurées dans les inclusions fluides et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ estimées d'après le Δ_{47} . Pour aller plus loin, nous comparons ici les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculées avec les données de température et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ aux mesures directes de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (donnant aussi accès aux composition isotopique en hydrogène $\delta^2\text{H}$) des micro-volumes d'eau piégés dans les inclusions fluides des mêmes échantillons. Cette étude a été faite en collaboration avec Emilie Dassié qui a obtenu les données présentées ci-dessous à l'Université Paris-Sud sur une ligne de broyage et d'extraction reliée à un analyseur par spectroscopie laser PICARRO. Les résultats ont été soumis à G³ (en octobre 2017).

Pre-requisite quality control before $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ analyses of fluid inclusions

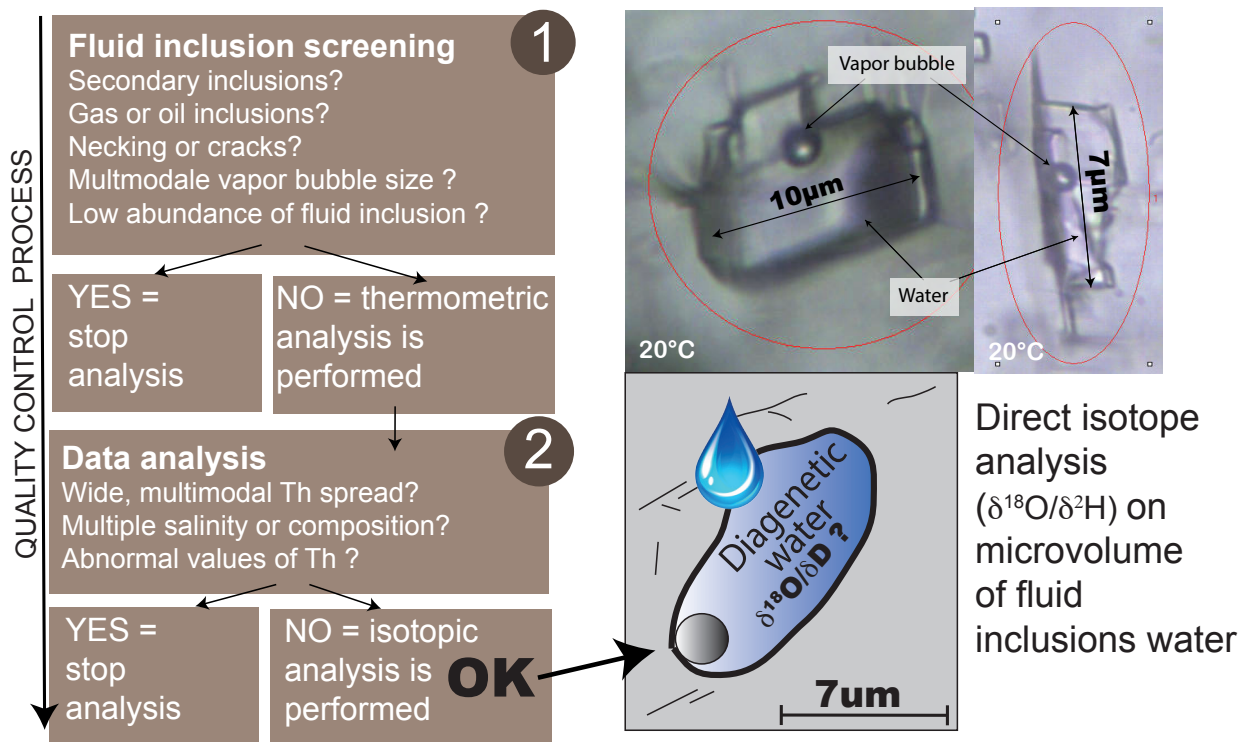


Figure 5.10. Exemple de « contrôle qualité » à réaliser sur les inclusions préalablement à leur analyse isotopique, et qui requiert idéalement une analyse pétrographique et microthermométrique détaillé des inclusions fluides. Ce protocole de sélection va permettre de s'assurer de l'absence de mélange entre différentes générations d'inclusions aux seins d'un même échantillon de carbonate diagénetique.

En premier lieu, l'analyse pétrographique et microthermométrie des échantillons a permis de démontrer le caractère co-génétique de l'ensemble des inclusions fluides des échantillons analysés (*e.g.* absence d'inclusions secondaires, distribution des Th et des salinités unimodale), indispensable pour éviter les potentiels mélanges de différentes générations d'inclusions fluides lors du broyage de l'échantillon. La figure 5.11 expose le « contrôle qualité » à réaliser sur un échantillon de manière préalable à l'analyse des compositions isotopiques des inclusions fluides.

Un échantillon supplémentaire, collecté lors d'une campagne de terrain sur le Jurassique Moyen de la carrière de Buffon en Bourgogne (BUF4, dénoté ici BC1) a également fait l'objet de cette comparaison. Sa composition Δ_{47} a été mesurée et a révélé une température de $42 \pm 11^\circ\text{C}$ associée à une valeur $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ de -6‰ . Contrairement aux autres phases de carbonate, son analyse microthermométrie a été impossible de par le caractère métastable de ses inclusions fluides (température $< 50^\circ\text{C}$). L'influence possible des effets de mélange d'inclusions fluide ne peut donc pas être exclue ici.

Name	Mineralogy	Phase	CLUMPED ISOTOPE RESULTS					CRUSH LEACH RESULTS		
			Δ_{47} ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ ‰	n	T(Δ_{47}) °C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ ‰	$\delta\text{D}_{\text{water}}$ ‰	n
BEBJ8	calcite	Cal1	0.586 ± 0.004	-7.23 ± 0.03	3	66 ± 4	2.4 ± 0.3	2.5 ± 1.1	-18.9 ± 5.4	4
VPU9	calcite	Cal1	0.600 ± 0.025	-7.21 ± 0.03	3	64 ± 11	2.1 ± 1.9	2.4 ± 1.1	-18.6 ± 3.1	4
VPU4	dolomite	Dol1	0.537 ± 0.016	-9.39 ± 0.04	3	91 ± 10	0.4 ± 1.4	0.6 ± 1.6	-17.4 ± 1.9	2
RN21	calcite	Cal2	0.559 ± 0.015	-15.26 ± 0.01	3	79 ± 8	-4.0 ± 1.3	-3.1 ± 2.8	-44.2 ± 7.9	2
BUF4	calcite	Cal3	0.642 ± 0.021	-11.78 ± 0.83	3	42 ± 11	-6.0 ± 0.2	-6.6 ± 0.5	-31.2 ± 1.4	3

Table 5.1. Synthèse des compositions isotopiques mesurées dans les carbonate diagénétiques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) et dans l'eau des inclusions fluide qu'ils contiennent ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ / $\delta^2\text{H}$). Les incertitudes reportées sur les compositions Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sont calculées sur la base d'une déviation standard (I.S.D) sur 3 répliques. Les incertitudes associées au calcul du $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ sont calculées sur la base d'une propagation d'erreurs liées aux températures Δ_{47} . Les compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ et $\delta^2\text{H}$ mesurées dans les inclusions fluides sont reportées avec une déviation standard sur la base de 2 à 4 répliques par échantillon.

Même si les résultats et implications de cette étude annexe ne seront pas détaillés ici (article de E. Dassié soumis à G3) il nous a semblé important d'en présenter les points majeurs (Fig. 5.11 et Table 5.1). Notamment, nous constatons un accord parfait, avec une précision de $\pm 1\text{‰}$, entre les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans l'eau des inclusions fluides et les $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculés indépendamment par le couplage des données de Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ du minéral encaissant. Ces résultats sont d'une importance capitale pour démontrer :

- (1) Une validation croisée des deux méthodes analytiques sur des échantillons naturels. Plus particulièrement, une telle observation confirme la justesse des températures obtenues via les données de Δ_{47} , et donc indirectement la calibration $\Delta_{47} - T$ utilisée (*e.g.*, une erreur sur les températures de l'ordre de 7°C aurait induit un décalage de 1% sur les $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculés).

(2) L'absence d'échanges isotopiques significatifs entre l'oxygène de l'eau des inclusions et l'oxygène de la matrice carbonatée, et ce depuis la formation du carbonate (jusqu'à 120 Ma). Au vu des micros volumes d'eau piégés dans un volume « quasi-infini » de carbonate (rapports eau/roche très faibles), un tel échange aurait augmenté le $\delta^{18}\text{O}$ des fluides.

(3) Le caractère primaire et co-génétique de l'ensemble des inclusions fluides étudiées ici, c'est à dire pas ou peu de mélange d'inclusions secondaires, ou encore aucune réouverture chimique des inclusions (ceci est d'ailleurs un des prérequis nécessaires pour envisager ce type d'analyse).

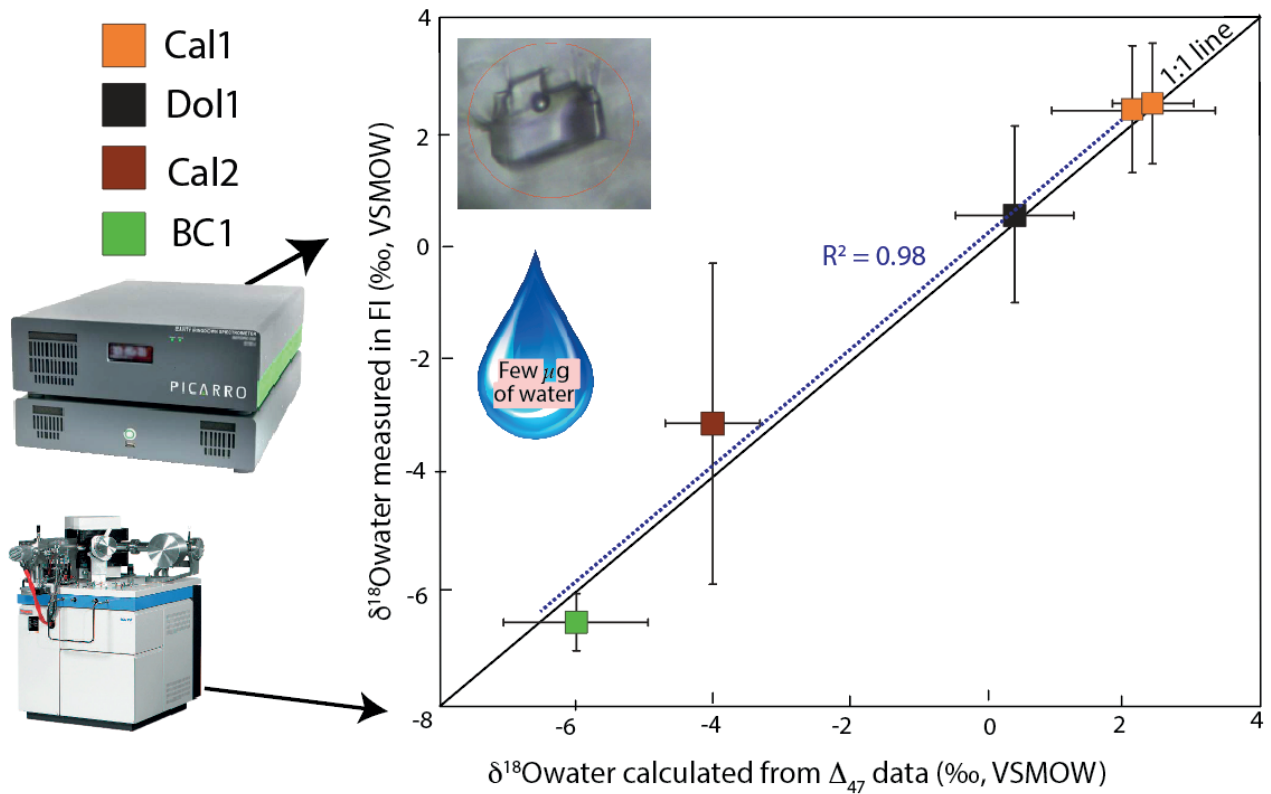


Figure 5.11. Relation entre les $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des fluides parentaux calculés (1) en couplant les données Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ du minéral et (2) les $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des inclusions fluides directement mesurés par spectroscopie laser. La droite noire représente la corrélation 1:1. La droite bleue illustre la corrélation observée dans nos échantillons.

CHAPITRE 6

HISTOIRES THERMIQUE, DIAGÉNÉTIQUE ET INTERACTIONS EAU-ROCHE REVELÉES PAR GÉOTHERMOMÉTRIE Δ_{47} DANS LES CALCAIRES DU JURASSIQUE MOYEN DU CENTRE DU BASSIN DE PARIS

1. Contexte et objectifs de l'étude

Ce chapitre intègre un exemple d'application du Δ_{47} , centré sur un travail pluridisciplinaire reliant pétrographie, sédimentologie, géochimie et hydrologie, afin d'étudier les histoires diagénétique et thermique des carbonates du Jurassique Moyen du centre du Bassin de Paris. Cette étude concerne une sélection d'échantillons de subsurface (45 échantillons collectés sur 4 carottes à des profondeurs entre 1550 et 1900m) ayant des histoires d'enfouissement et thermique similaires. Sur chaque carotte, l'étude de la pétrographie des différentes phases de carbonate (de syn-sédimentaire à diagénétique) a été systématiquement complétée par l'analyse du Δ_{47} , ici minutieusement appliquée aux sein d'une même séquence paragéométrique. Le géothermomètre Δ_{47} apporte ici une vision inédite des histoires thermique et hydrogéologique des calcaires du Jurassique Moyen, car il permet de mettre simultanément en évidence deux informations cruciales pour chacune des phases carbonatées étudiées : leur température de formation, et la composition isotopique en oxygène des eaux minéralisantes. Cet article rassemble la plus importante base de données Δ_{47} jamais publiée à ce jour en diagenèse (n=45 échantillons analysés pour un total de 107 analyses Δ_{47}).

Les calcaires du Jurassique Moyen du bassin de Paris sont abondamment documentés dans la littérature (*e.g.* Demars, 1994 ; Worden et Matray, 1995), et nous permettent de confronter ces résultats aux travaux précédents sur la diagenèse, l'étude des inclusions fluides et de la géochimie des eaux de formation. L'approche pluridisciplinaire de ce travail a révélé une relation très marquée entre diagenèse, histoire thermique, paléohydrogéologie et tectonique, et ce à l'échelle du bassin. Ce travail illustre le potentiel du géothermomètre Δ_{47} pour l'étude de la diagenèse des carbonates et des reconstitutions paléo-hydrogéologiques dans les bassins sédimentaires de basses températures comme le Bassin de Paris. Cet article est sous presse à *Sedimentology*.

2. Article sous presse à Sedimentology



Original Article

Basin scale thermal and fluid-flow histories revealed by carbonate clumped isotopes (Δ_{47}) – Middle Jurassic carbonates of the Paris Basin depocentre

Xavier Manganot , Marta Gasparrini, Virgile Rouchon, Magali Bonifacie

Accepted manuscript online: 15 October 2017 [Full publication history](#)

DOI: 10.1111/sed.12427 [View/save citation](#)

Cited by (CrossRef): 0 articles [Check for updates](#) [Citation tools](#)



Accepted Articles



[Browse Accepted Articles](#)
Accepted, unedited articles published online and citable. The final edited and typeset version of record will appear in future.

L'article inclus à ce chapitre est disponible en ligne à l'adresse suivante :

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/sed.12427/abstract>

ABSTRACT : The reconstruction of past diagenetic conditions in sedimentary basins is often under-constrained. This results from both the analytical challenge of performing the required analyses on the minute sample amounts available from diagenetic mineral phases, and the lack of tracers for some of the diagenetic parameters. The carbonate clumped isotopes thermometry (Δ_{47}) opens new perspectives for unraveling the temperatures of diagenetic phases together with the source of their parent fluids, two parameters that are otherwise impossible to constrain in the absence of exploitable fluid inclusions. Here is reported the study of a large number of sedimentary and diagenetic carbonate phases (from Middle Jurassic reservoirs of the Paris Basin depocenter) by combining detailed petrographic observations with a large number of Δ_{47} data ($n > 45$) on a well-documented paragenetic sequence, including calcite and dolomite burial cements. The data reveal carbonate crystallization at temperatures between 29 and 98°C from fluids with $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values between -7‰ and +2‰, in response to the progressive burial and uplift of the Paris Basin, throughout 165 Myrs of basin evolution. Coupled to the time-temperature evolution previously estimated from thermal maturity modeling, these temperatures allow determining the timing of four successive cementation episodes. The overall dataset indicates a history of complex water mixing with a significant contribution of hypersaline waters from the Triassic aquifers migrated upwards along faults during the Cretaceous subsidence of the basin. Subsequent large-scale infiltrations of meteoric waters induced a dilution of these preexisting brines in response to the Paris Basin uplift in the Tertiary. Overall, the data presented here allow proposing an integrated approach to characterize the cementation events affecting the studied carbonate reservoir units, based on temperature, oxygen isotope composition and salinity of the parent fluids as well as on petrographic grounds.

KEY-WORDS : carbonate diagenesis, Δ_{47} thermometry, fluid salinity, thermal history, fluid-flows, Paris Basin

2.1. Introduction

Much of the current knowledge on the thermal, fluid-flow and diagenetic histories of sedimentary basins is based on data, acquired on rocks and minerals, by means of a variety of tools (Tucker and Wright, 1990; Moore, 2001). In basins including carbonate successions, the main approach to investigate the thermal and chemical conditions of ancient diagenetic fluids is to examine their fossil archives, by means of the chemical and isotopic compositions of diagenetic minerals and their fluid inclusions (Morse and Mckenzie 1990; Goldstein and Reynolds, 1994). In particular, the fluid inclusion microthermometry (leading to both temperature and salinity estimates) and the oxygen isotope compositions of carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ – informing on either temperature or the oxygen isotope composition of the parent fluid $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) are widely used for carbonate successions. These methods are well established and have been largely applied to many carbonate diagenesis case studies, in different geological contexts (Tucker and Wright, 1990; Moore, 2001). Nevertheless, some drawbacks may limit their successful application on carbonate minerals. Indeed, fluid inclusions in carbonate phases are not always present or may not be large enough to be reliably analyzed. In addition, post-entrapment processes such as stretching, leakage and refill can also affect the reliability of fluid inclusions microthermometry. On the other hand, the application of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ thermometer requires that the oxygen isotope composition of the parent fluid ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) from which the mineral formed is known (McCrea, 1950; Epstein, *et al.*, 1951). In most cases, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values are under-constrained and strong assumptions are needed because the direct measurements of $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of paleo-fluids are difficult to determine on a systematic basis (*e.g.* via isotopic composition of O and/or H in crushed fluid inclusions; Affolter *et al.*, 2014).

The precise and independent estimations of both the absolute precipitation temperature and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ composition of the carbonate parent fluid can now be acquired from a single method, the carbonate clumped isotopes (denoted as Δ_{47}) thermometry (Eiler, 2007), thus overcoming the main limitations of the more conventional techniques. The Δ_{47} thermometry is based on the thermally dependant preference of the heavy isotopes of carbon and oxygen ^{13}C and ^{18}O to bond with each other in the carbonate lattice at low temperatures. It can be applied to various carbonate minerals (*e.g.* calcite, dolomite) and in a wide range of growth temperatures (0 to 300°C; Kluge *et al.*, 2015; Bonifacie *et al.*, 2017). The Δ_{47} thermometry has been applied to a broad array of studies, mainly focused on the reconstruction of Earth surface paleotemperatures (Passey *et al.*, 2010; Snell *et al.*, 2013) with only few applications to subsurface problems, such as burial and structural diagenesis, water and hydrocarbon fluid-flows, and basin thermal evolution (Bristow *et al.*, 2011; Huntington *et al.*, 2011; Loyd *et al.*, 2012; Budd *et al.*, 2013 ; Dale *et al.*, 2014; Loyd *et al.*, 2015; Huntington and Lechler, 2015 ; Swart *et al.*, 2016).

The aim of the present study is to evaluate the contribution of the Δ_{47} tool to the reconstruction of a complete paragenetic sequence, including multiple cement phases with different mineralogy, precipitation temperatures and parent fluid composition, and for which available thermal and fluid-flow histories are relatively well established. For this purpose, the Middle Jurassic subsurface carbonate reservoirs of the central part of the Paris Basin are an ideal geological target, mainly because:

- They host multiple petrographically well differentiated carbonate phases (*i.e.* sedimentary biogenic and abiogenic, different burial diagenetic cements (Worden and Matray, 1995; Gaumet 1997))
- They belong to a stratigraphic succession for which the geodynamic evolution (Guillocheau *et al.*, 2000), formation water geochemistry (Worden and Matray, 1995) and burial histories (Uriarte, 1997) have been extensively studied.
- Δ_{47} thermometry and fluid inclusion microthermometry acquired on diagenetic carbonates from the same rock unit (5 calcitic or dolomitic cement specimens) show very consistent results (Mangenot *et al.*, 2017a), allowing to confidently use the Δ_{47} data as a solid paleotemperature (and paleo- $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) proxy for this study.

Here, detailed petrographic observations (including UV-light and cathodoluminescence microscopy) and isotopic analyses ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and Δ_{47}) on several samples of bioclasts, micritic matrix and 4 different calcitic and dolomitic burial cements were performed. All these samples were collected from 4 different Middle Jurassic cores located tens of kilometers apart in the central part of the Paris Basin. After examining the consistency of the petrographic and isotopic dataset, which revealed the thermal and paleofluids composition of each carbonate phase with unprecedented precision, this study discusses the significance of Δ_{47} for guiding geological interpretations in the light of the extended knowledge preexisting for the Paris Basin.

2.2. Geological and hydrological context

The Paris Basin is one of the most documented sedimentary basins in the world. It has been studied since the 18th century (Guettard, 1746) and is considered as a typical example of intracratonic basin (Brunet and Le Pichon, 1982; Pomerol, 1989; Perrodon and Zabek, 1991). It is mainly composed of Mesozoic sediments lying uncomfortably on a Paleozoic basement (Perrodon and Zabek, 1991; Guillocheau *et al.*, 2000). It has been widely studied as exploration target for oil and gas, hydrological resource, nuclear waste disposal and potential gas storage (natural gas, CO_2).

The sedimentary column is about 3000m thick in the central part of the basin and includes various lithologies spanning from Upper Triassic to Tertiary (Fig. 6.1A). Beside minor uplifts expressed by corresponding unconformities, the Paris Basin experienced a simple burial history punctuated by periods of rapid subsidence in the Jurassic and Late Cretaceous, followed by an major uplift of variable extent during Tertiary tectonism. The four major unconformities have ages corresponding to: the Jurassic-Cretaceous transition (late Cimmerian phase), the Late Aptian (Austrian phase) and the Late Cretaceous - Early Tertiary (Guillocheau *et al.*, 2000). These unconformities have been associated with the early stage of the rise of the thermal dome in the central North Sea, a further stage of Atlantic Ocean opening during the Early Cretaceous and Aptian, and Africa-Europe convergence during the Late Cretaceous and Early Paleogene (Ziegler, 1990). Within the central part of the Paris Basin, these tectonic events led to major compressive flexure and faults reactivation. Recent apatite fission track analyses in the southern margin of the Paris Basin revealed that the main tectonic inversion occurred at the Cretaceous - Paleogene boundary and led to the main uplift phase causing the erosion of 200 to 700 meters of Late Cretaceous chalk (Barbarand *et al.*, 2013). The last main tectonic event is related to the Late Eocene - Early Oligocene E-W extension, occurring in the eastern part of the basin (Rhine Graben opening), whereas a compressive regime was dominating in the western part (Guillocheau *et al.*, 2000; Andre *et al.*, 2010).

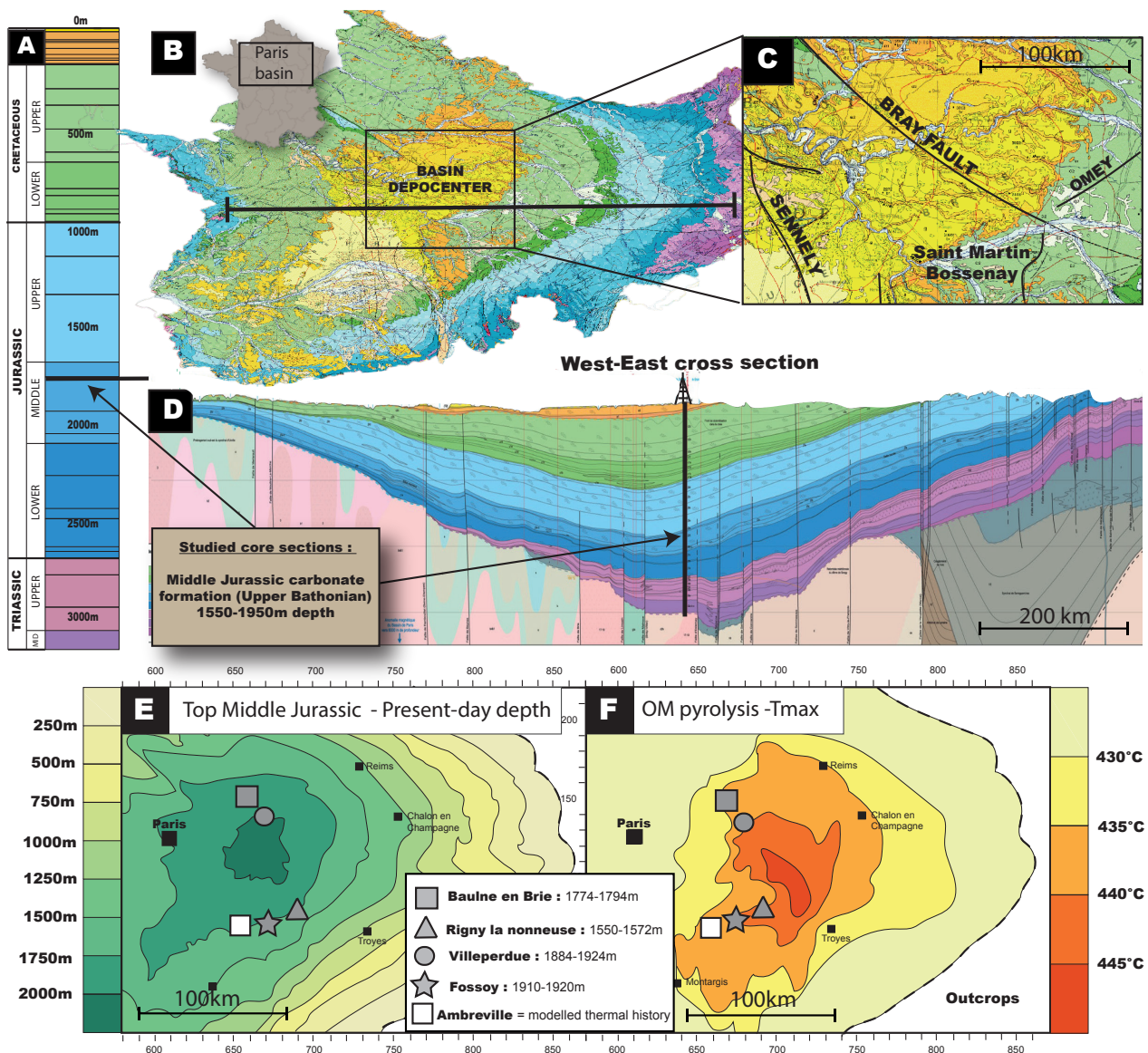


Figure. 6.1. Geological context A) Synthetic stratigraphic column of the Paris basin with location of the studied stratigraphic interval (Middle Jurassic carbonates). B) Geological map of the Paris basin with location (black frame) of the studied depocentral area (modified after Chantraine et al., 1996). C) Major faults affecting the studied area (compiled from Guillaucheu et al., 2000). D) West-East geological cross-section of the Paris basin (modified after Gely and Hanot, 2014) with location of the synthetic stratigraphic column shown in A). E) Map of the present-day burial depth at the top of the Middle Jurassic carbonates (modified after Delmas et al., 2002). F) Map of Rock-Eval Tmax from pyrolysis of organic matter (OM) of the Lower Toarcian source rocks (modified after Delmas et al., 2002). In E) and F), the location of the studied reservoirs are reported with grey dots whereas the white square represents a well used for thermal history modeling (Uriatre, 1997).

2.3. Samples and methods

2.3.1 Samples location and sampling procedure

Four sub-surface rock cores were selected from the depocenter of the Paris Basin, corresponding to the following exploration and production wells (present depth of 1500-1900 m): Baulne en Brie, Rigny la Nonneuse, Villeperdue and Fossoy. The studied core intervals are given by the same Middle Jurassic lithostratigraphic unit (carbonates of the Comblanchian Formation, Upper Bathonian), that consists of similar sedimentary facies (see details in 4.1). Location of the cores, present-day burial depth of the Middle Jurassic sampled intervals and Tmax values (from Rock-Eval pyrolysis) of the underlying Lower Jurassic shales are reported in Figure 6.1. The studied area covers more than 5000 km². A total of 70 rock samples were collected from the four cores to realize thin sections (30 μm thick) for petrographic analysis. Geochemical analyses were accomplished on different carbonate phases, manually sampled with a dental drill from the highly polished rock slabs used for thin section preparation. A total of 46 samples from both sedimentary and diagenetic carbonates (39 cements of calcite or dolomite, 3 bioclasts and 4 micrites) were selected and drilled for isotopic analyses.

2.3.2. Petrographic analysis

All the prepared thin sections were carefully analyzed using conventional transmitted light and cathodoluminescence microscopy (CL). This was essential to select homogeneous specimens, and avoid phase mixing during manual sampling, prior to geochemical analysis. The used CL apparatus was a Nikon Eclipse ME 600 microscope equipped with a Technosym Cold CL connected to an OPEA system (Cathodyne OPEA, 16-20kV with a 420-660 μA beam current). In order to detect fluorescence, thin sections were observed under ultraviolet (UV) light, via a Nikon Eclipse LV 100 POL microscope, equipped with a Mercury vapor lamp (100 W). Porosity types, calcite cement habits and dolomite textures were described by using the classifications from Choquette and Pray (1970), Flügel (2004) and Sibley and Gregg (1987), respectively.

2.3.3. Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements and data processing

Measurements of Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ compositions of carbonate samples were performed at Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP, Stable Isotope Team) with a Thermo Scientific MAT253 gas-source mass spectrometer after digestion of carbonate powder in 104% phosphoric acid. About 5 mg of carbonate were reacted at 90°C in a common acid bath for 20 minutes for calcites and 1 hour for dolomites. The methods used for carbonate digestion, CO₂ purification and isotope measurements follow the procedure detailed in Bonifacie et al. (2017).

Each measurement consisted of seventy cycles of comparison between the CO_2 extracted from the sample against a working internal reference CO_2 gas (Oztech, with $\delta^{13}\text{C} = -3.72\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -6.06\text{‰}$, versus VPDB, verified with the international carbonate reference material NBS19). The signal integration time was of 26 seconds (*i.e.*, total integration time of 1820 seconds for each CO_2 sample) for a signal of 12V on $m/z = 44$. Each carbonate sample was analyzed two or three times to determine its Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ compositions in eight discrete analytical sessions. Traditional $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ carbonate compositions were acquired as part of each Δ_{47} analysis and ^{17}O corrections were made using the parameters from Santrock *et al.* (1985). In order to account for the temperature dependence of oxygen isotope fractionation between CO_2 gas and carbonate, resulting from the reaction with phosphoric acid at 90°C , a fractionation factor of 1,00811 for calcite and 1,0093 for dolomite was used (following Rosenbaum and Sheppard, 1989 and Katz *et al.*, 2017). The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the carbonate samples are expressed in ‰ relative to the VPDB standard.

For constructing our correction frames for processing raw Δ_{47} values, CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium both at 1000 and 25°C were used. Our equilibrated CO_2 gas standards have bulk isotopic compositions spanning the entire range of measured cement samples, are purified and analyzed in the same way as carbonate samples or carbonate standards, and are typically run every 4-5 analyses (Table Supplementary). The raw Δ_{47} data were first corrected for linearity effects using a fixed common Equilibrated Gas Line slope fitted to the equilibrated CO_2 gases at both 1000 and 25°C . Subsequently, as recommended by Dennis *et al.* (2011), the raw Δ_{47} values (expressed relative to the working gas) were transferred into the Carbon Dioxide Equilibrated Scale (CDES) using the CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium both at 1000 and 25°C with theoretically predicted Δ_{47} values of 0.0266‰ and 0.9252‰, respectively (after Wang *et al.*, 2004). Finally, Δ_{47} data were projected into the 25°C acid digestion reference frame for easier comparison with previously published calibration data. For this, an acid fractionation value of + 0.092‰, determined by Henkes *et al.* (2013) was added.

To ensure accuracy of the entire data reduction process, and ultimately the accuracy of the Δ_{47} data presented here, two carbonate reference materials, also reported by Dennis *et al.* (2011) and many other studies, were routinely analyzed (IPGP-Carrara marble and 102-GCAZ01b). One of these two carbonate standards was analyzed typically every five analyses and distributed along the diagenetic cement samples in all runs in order to check for analytical stability/accuracy of the whole procedure (including carbonate digestion, CO_2 purification, stability of the conditions for analyses of CO_2 inside the mass spectrometer and/or accuracy of the correction frames constructed with standards of equilibrated CO_2 gas – namely the accuracy of the equilibrated gas lines and empirical transfer function lines), as well as long-term reproducibility of the Δ_{47} measurements. The Δ_{47} values obtained for these carbonate reference materials over the period of this study (July 2014-December 2015) are: $\Delta_{47} = 0.413 \pm 0.016\text{‰}$ (1SD, $n=34$) for IPGP-Carrara and $\Delta_{47} = 0.719 \pm 0.019\text{‰}$ (1SD, $n=27$) for 102-GC-AZ01b. These Δ_{47} values are indistinguishable from those obtained in previous studies (*e.g.* Dennis *et al.*, 2011; Henkes *et al.*, 2013) and on a longer timescale at IPGP (Bonifacie *et al.*, 2017). Noticeably, the recent work of Daëron *et al.* (2016) and Schauer *et al.* (2016) underline that when the ^{17}O parameters from Brand *et al.* (2010) are used to process isotopic data (instead of the ^{17}O parameters from Santrock *et al.* (1985) commonly used in the clumped isotope community to date) small differences in Δ_{47} values may arise, with direction and magnitude depending on the bulk isotopic composition of the samples and of the standards of equilibrated CO_2 gas used to transfer the data into the CDES reference frame. However, it should be noted that such reprocessing only led to small differences in Δ_{47} values of the standards and samples (*i.e.* less than $\pm 0.010\text{‰}$), within the analytical reproducibility on Δ_{47} measurements, and thus does not significantly change the reported temperatures (and conclusions) of this study.

Finally, the corrected Δ_{47} values were then converted into temperatures ($T\Delta_{47}$) using the inter-laboratory composite Δ_{47} -T calibration recently determined for all carbonate minerals for the 0-300°C temperature range (*i.e.*, Equation (3) from Bonifacie *et al.* (2017) that compiles 103 mean Δ_{47} data from seven different laboratories and with proper error propagation – that is $\Delta_{47} = 0.0422 \cdot 10^6/T + 0.2182$ in the 25°C acid digestion reference frame). The oxygen isotopic compositions of the water ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$, expressed relative to VSMOW) from which the carbonates precipitated were calculated for each estimated $T\Delta_{47}$ using the $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values measured for the carbonate, as well as the oxygen isotopes fractionation between the carbonate and water from O'Neil *et al.* (1969) for calcites and Horita (2014) for dolomites.

2.4. Results

2.4.1. Petrography and paragenesis

The four studied cored intervals correspond to the Upper-Bathonian (Middle Jurassic) Comblanchian Formation (Purser, 1989; Gaumet *et al.*, 1996; Gaumet, 1997). The reconstructed depositional profile includes, from proximal to distal, (1) a grain dominated lithoclast rich intertidal deposit with bird-eyes and fenestral porosities, (2) a mud-dominated succession deposited within a protected lagoon rich in green algae (Cayeuxias and Dasycladaceas) and benthic foraminifera (Meyendorfinas), and (3) an open platform deposit rich in crinoids, isolated corals and shell fragments from brachiopods and bivalves. The intertidal to lagoonal facies locally display birds-eyes structures with geopetal infill by internal micritic sediment and calcite spars. The porosity evaluated from petrographic observations is low (<5%) and was modified through time by a broad spectrum of diagenetic processes, including multiple cementation episodes, dissolution, neomorphism, mechanical and chemical compaction and micro-fracturing. In this study, only two brachiopods and one bivalve, with no hints of diagenetic alteration (*i.e.* showing non-luminescent pristine fibers; see Figure 6.2A and 6.2B), were used for the geochemical characterization of syn-sedimentary carbonates. Presently, most of the primary and secondary pores are filled by calcite and dolomite cements (Fig. 6.2, 6.3, 6.4). Petrographic relationships between carbonate cements and other diagenetic products allowed us to establish a complete paragenetic sequence, composed of fourteen stages (Fig. 6.5), ranging from syn-sedimentary to late burial processes.

A more detailed petrographic study was focused on the five main generations of calcite and dolomite cements, named Cal0, Cal1, Dol1, Cal2 and Dol2. The petrographic features of these cements are illustrated in Figures 6.2 to 6.4. Although these cements do not always occur in each of the four investigated cores, a generalized mineral paragenesis, based on CL cement stratigraphy, was reconstructed (Fig. 6.5).

The **Cal0** cementation event includes two petrographically distinct non-ferroan calcites, lining abiotic grains and fenestral or moldic pores (Fig. 6.2.C). The former is defined by a rim of non-luminescent bladed calcite crystals (10 to 40 μm) with zoned bright yellow CL. The latter is characterized by a rim of equant granular crystals with a uniform dull brown to red CL. Due to their habit and CL response these calcite cements possibly precipitated during eogenesis, respectively from meteoric and marine fluids (as also reported by Tucker and Wright (1990) and Flügel (2004)). They represent a volumetrically minor cementation event and could not be sampled for geochemical analyses. However, they possibly played a role in promoting early induration of the muddy lagoonal sediments, that reduced the impact of successive mechanical compaction during burial.

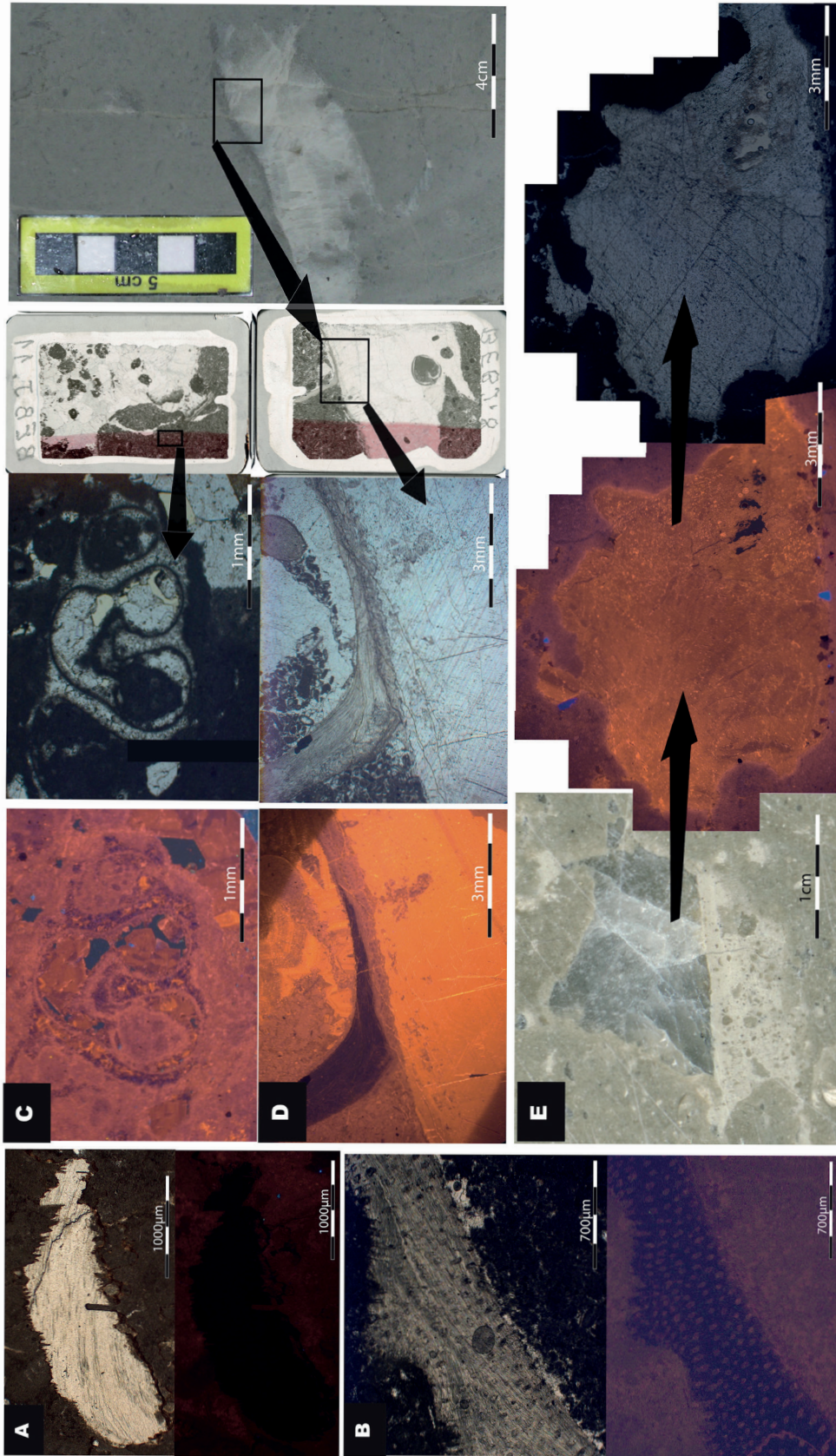


Figure 6.2. Macrophotography, thin-section scans and microphotography (transmitted light and CL) of the main petrographic features of brachiopods shells, Cal0 and Cal1 blocky calcite cement from the studied Middle Jurassic carbonates. *A) Microphotography (transmitted light and CL) of a fractured and stylolitized unpunctuate non-luminescent brachiopod shell. 1788br sample, Baulne en Brie, 1788m depth. B) Microphotography (transmitted light and CL) of a non-luminescent punctuate brachiopod shell. RN 26 sample, Rigny la Nonneuse, 1547m depth. C) Microphotograph of a gastropod shell showing the aragonite dissolution process, follow by Cal0 and Cal1 pore-filling cements. D), E) Cal1 blocky cement displays a uniform bright orange CL. C) BEBJ11 sample, Baulne en Brie, 1790m depth. D) BEBJ8 sample, Baulne en Brie, 1785m depth. E) RN23 sample, Rigny la Nonneuse, 1551m depth.*

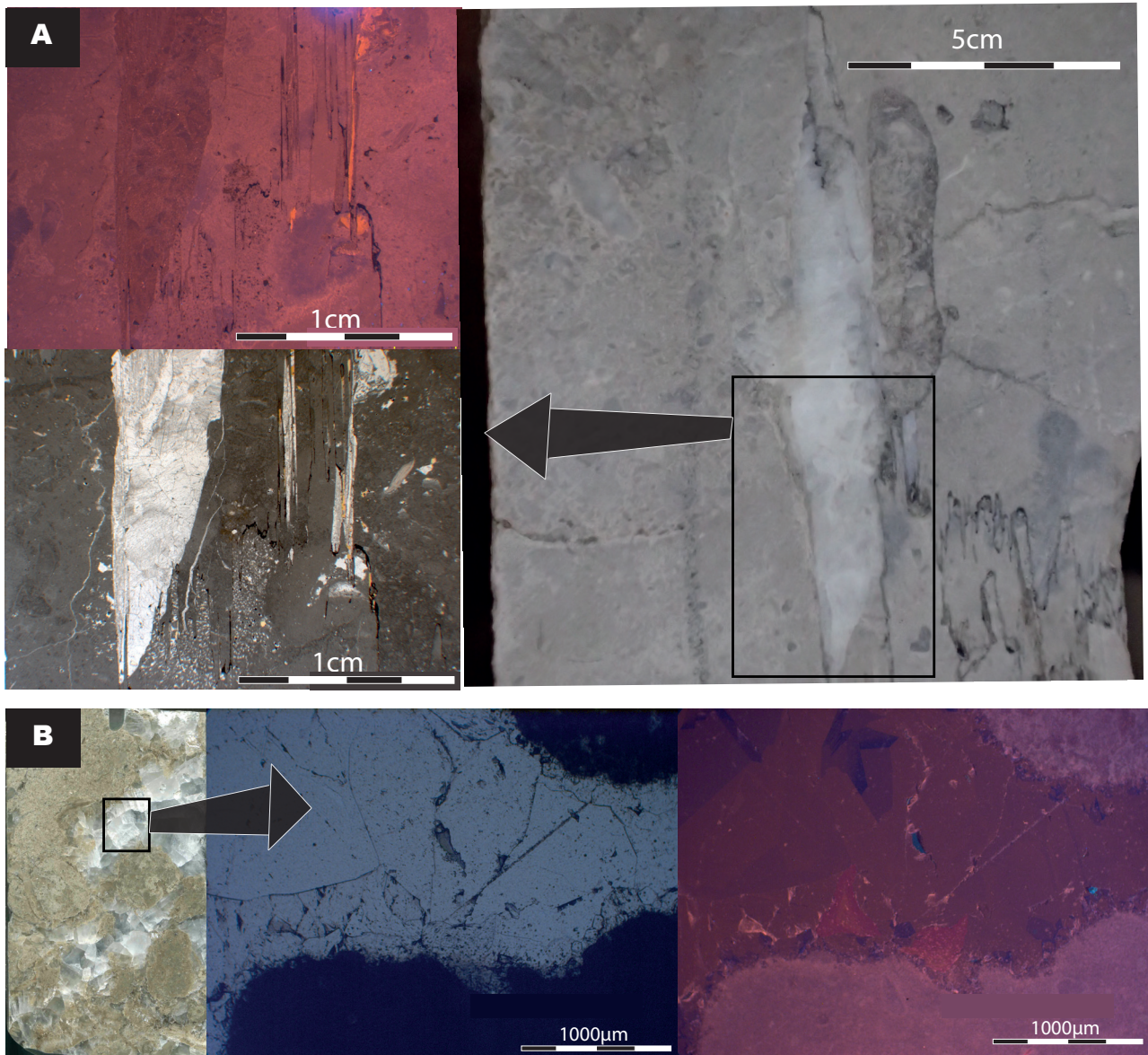
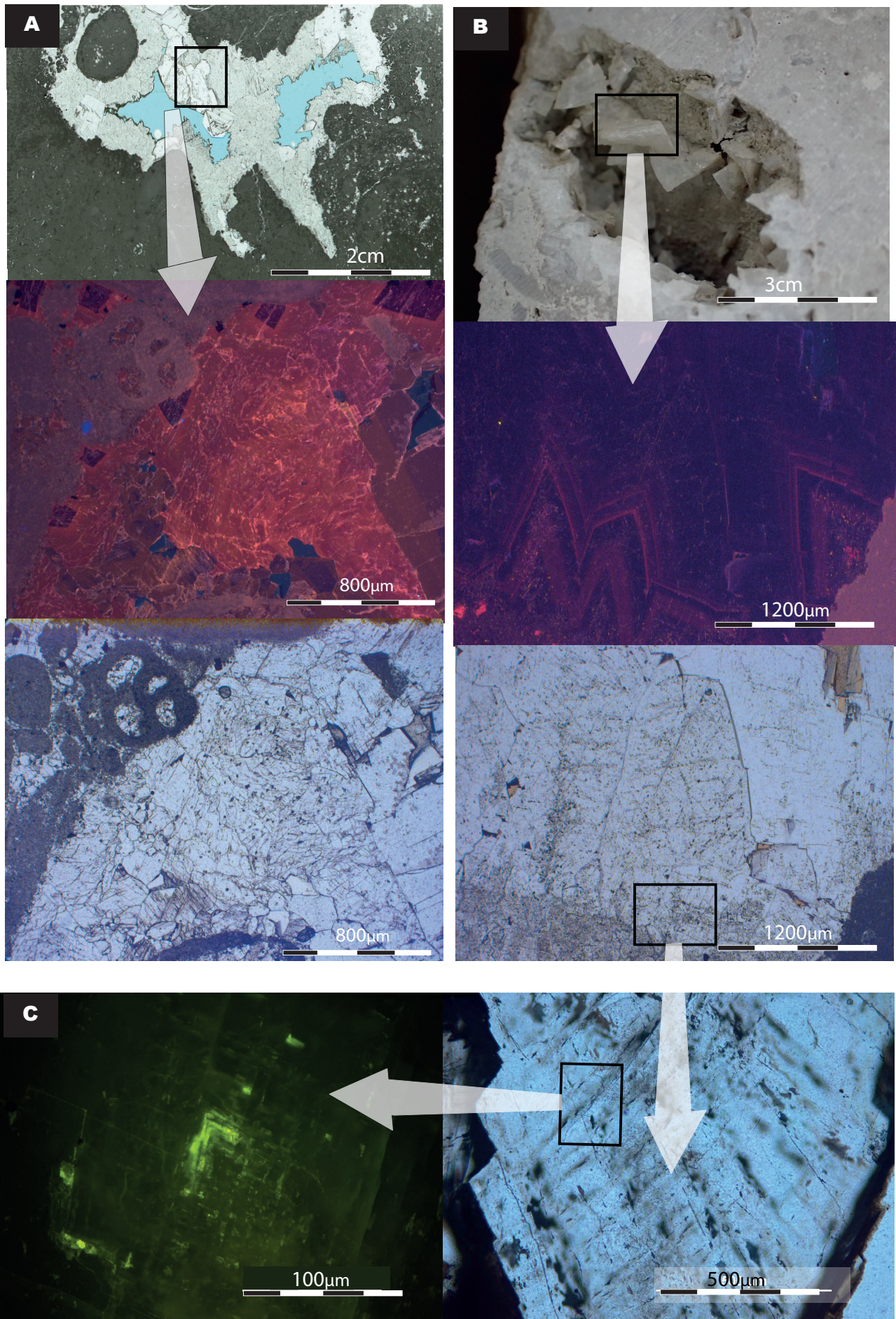


Figure. 6.3. Macrophotography, thin-section scans and microphotography (transmitted light and CL) illustrating the major petrographic features of Cal2 blocky calcite cement. A) Cal2 cement with uniform dull red to brown CL precipitated in a tension gash. BEBJ2 sample, Baulne en Brie, 1789m depth. B) Cal2 cement with a dull red to brown CL, precipitated in large fenestral pores. RN18 sample, Rigny la Nonneuse, 1555m depth.

Figure. 6.4. Macrophotography, thin-section scans and microphotography (transmitted light, CL and UV light) of the main petrographic features of Dol1 and Dol2 cements. A) Vuggy pores partially filled by dull red to brown Cal2 and bright red Dol2 cements. RN3 sample, Rigny la Nonneuse, 1580m depth. The porosity is highlighted in blue. B) Pore filled by saddle dolomite (Dol1). Dol 1 crystals display curved crystal faces and zoned CL (non-luminescing, with dull red concentric zones). VPU4 sample, Villeperdue, 1921m depth. C) Dol1 crystal bearing hydrocarbon fluid-inclusions, fluorescing green under UV-light. VPU4 sample, Villeperdue, 1921m depth.





Cal1 is composed of blocky crystals of non-ferroan calcite, that filled a variety of pore types: interparticle, fenestral, moldic and vuggy. This cement induced an important reduction of the remaining pore space and seems to be the main cause for the present-day relatively low porosity of the studied carbonate reservoirs. It can be subdivided in two petrographic types, named here respectively Cal1(a) and Cal1(b). Cal1(a) is rarely observed and consists of crystals (10 to 100 μm) displaying concentric zonation under CL, with bright orange and dull orange zones. In contrast, Cal1(b) is more common and consists of crystals (100 μm to 2 mm) which display a homogeneous bright orange CL (Fig. 6.2C, 6.2D, 6.2E). Cal1(b) is referred simply as Cal1 in the following text, Figures and tables, as it is the only petrographic type of Cal1 that could be further investigated with geochemical tools.

Dol1 is composed of dolomite crystals (200 μm to 2 mm) which display curved crystal faces (Fig. 6.4B, 6.4C) and an undulose extinction, typical of saddle dolomites (Searl, 1989). The crystals exhibit a concentric zoned CL, dominantly non-luminescent with some thin red zones (Fig. 6.4B). This dolomite cement is non-ferroan and mostly occurs within fenestral pores, commonly showing geopetal features. Primary hydrocarbon bearing fluid inclusions were observed in Dol1 crystals (Fig. 6.4C), in the Villeperdue and Fossoy cores. These inclusions display shapes (rectangular to negative crystal) controlled by crystallographic planes and are assembled along crystal growth zones.

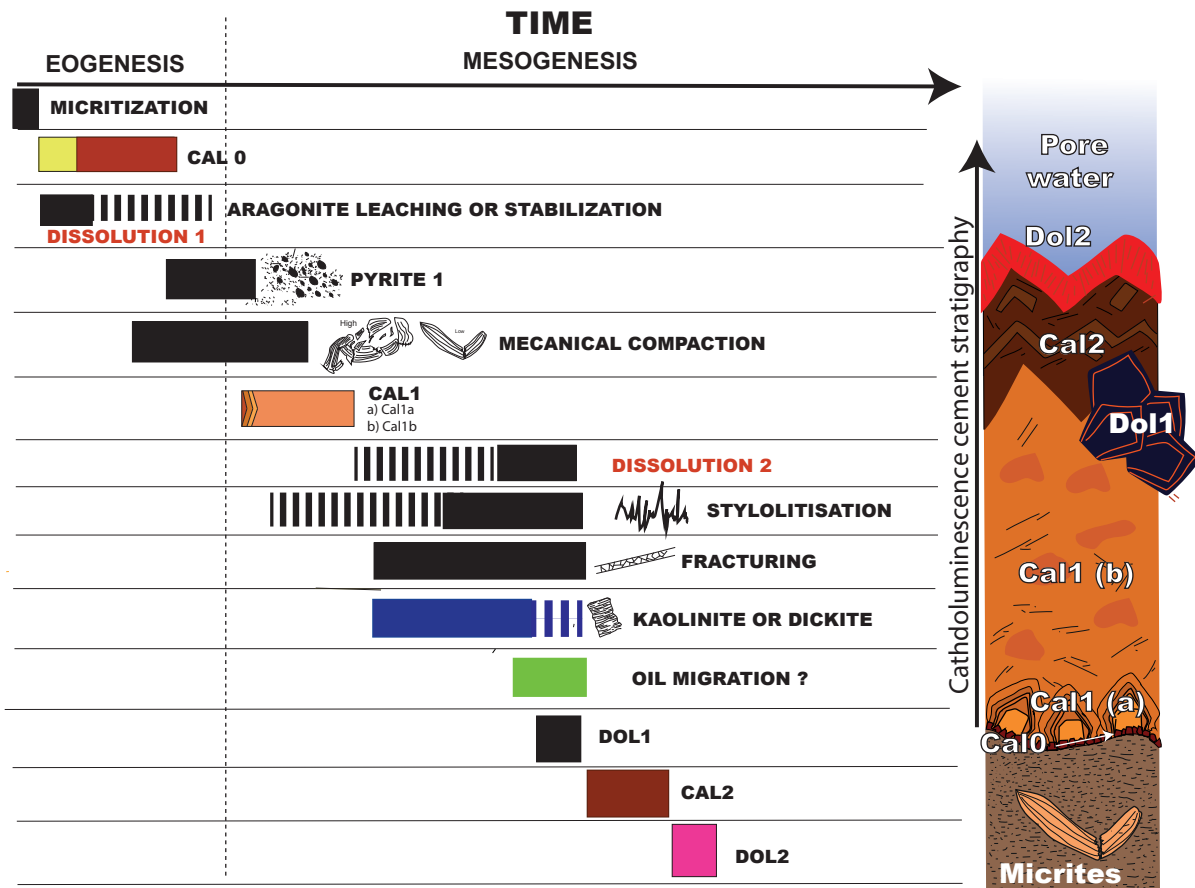


Figure. 6.5. Paragenetic sequence, composed by fourteen diagenetic events, reconstructed for the Middle Jurassic carbonates from the four studied cores (left). A sketch illustrates the succession of the main cementation events and their CL response (right). The carbonate phases illustrated in the cement stratigraphy sketch are highlighted by asterisks.

Dol 2 is composed of saddle dolomite crystals (100 to 500 μm) precipitated as overgrowths on Dol1 with a uniform bright red CL (Fig. 6.4A). It represents the last carbonate cement of the reconstructed mineral paragenesis. Dol2 cement is rarely observed and never voluminous. Although it was petrographically identified in the four studied cores, it could be sampled for geochemical purposes only from the Rigny la Nonneuse core. Although most of the above described cements have been petrographically recognized in the four studied cores, they were not always voluminous enough to be sampled for geochemical analyses.

2.4.2. Stable isotopes data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$).

Table 6.1 reports the average $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47} , $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values determined from 2 to 3 replicate isotopic measurements of the same powder for each investigated carbonate sample, belonging to 6 genetically different carbonate phases. Detailed information on each single measurement, correction and standardization can be found in the supplementary material of Appendix 1. Remarkably, each of the six investigated carbonate phases shows a discrete combination of their $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values with only limited variations among samples of each phase (though the investigated samples are coming from four different core sections, tens of kilometers apart). Table 2 reports, for each of the six carbonate phases, their average $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47} , $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values (obtained from 2 to 21 samples, and that represent a total of 3 to 51 isotopic measurements for a given carbonate phase) together with their respective one standard deviation of the mean.

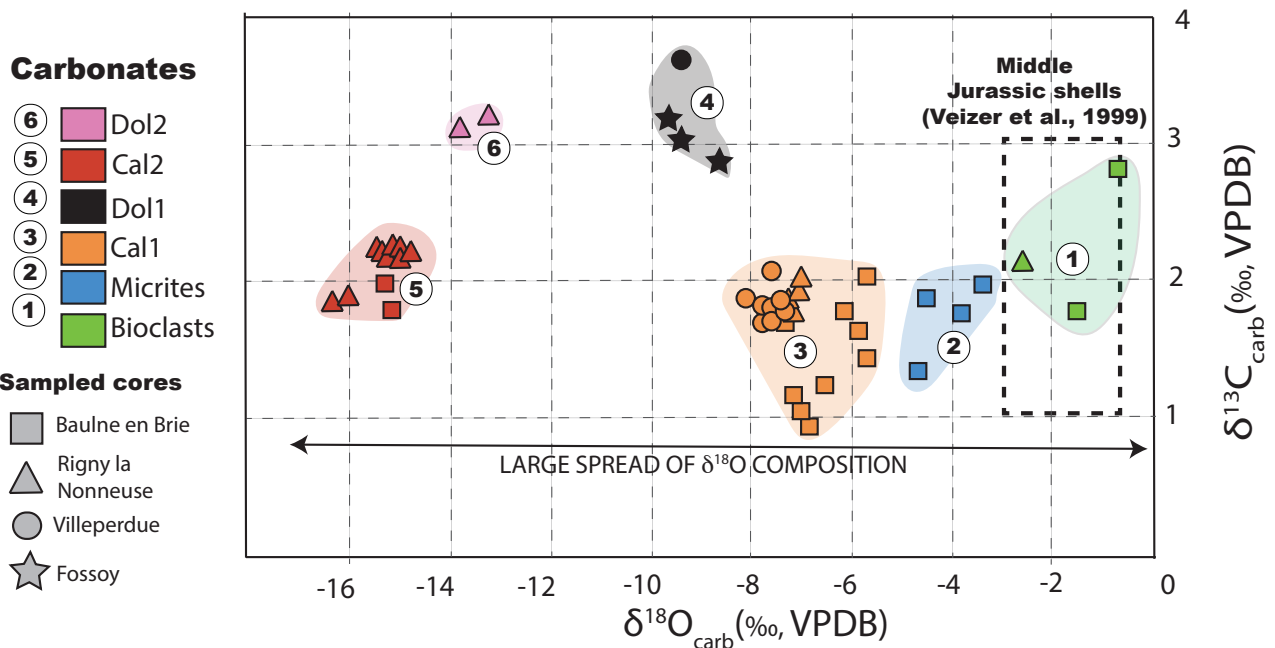


Figure 6.6. Stable oxygen and carbon isotope composition of the sedimentary and diagenetic carbonates studied here. The colors of the symbols refer to specific carbonate phases (numbered from 1 to 6). The shapes of the symbol refer to the cores of provenance. The coloured areas illustrate the dispersion of $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values for each carbonate phase. Uncertainties are included in the symbol size. The dashed box represents $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of biogenic calcites precipitated in equilibrium with Middle Jurassic seawater (from Veizer et al, 1999).

Sample	Mineralogy	CL behavior	N#	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\Delta_{47}^{(1)}$	$T\Delta_{47}^{(2)}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}^{(3)}$
				‰, VPDB	‰, VPDB	‰, CDES	°C	‰, VSMOW
BAULNE EN BRIE CORE								
First generation of block calcite (Cal1 cements)								
BEBJ8	calcite	Bright orange	3	-7.23±0.03	1.18±0.02	0.586±0.004	66	2.4
BEBJ6	calcite	Bright orange	3	-5.62±0.14	2.04±0.07	0.592±0.024	63	3.6
BEBJ9	calcite	Bright orange	2	-6.47±0.08	1.25±0.02	0.572±0.004	72	4.0
BEBJ11	calcite	Bright orange	3	-6.06±0.04	1.78±0.03	0.588±0.006	65	3.4
BEBJ12	calcite	Bright orange	3	-5.84±0.05	1.65±0.02	0.596±0.010	61	3.0
BEBJ21	calcite	Bright orange	2	-6.95±0.01	0.9±0.01	0.593±0.025	63	2.2
BEBJ13	calcite	Bright orange	2	-7.06±0.03	1.04±0.03	0.593±0.004	63	2.1
BEBJ5	calcite	Bright orange	2	-5.86±0.04	1.66±0.01	0.585±0.018	66	3.7
BEBJ2	calcite	Bright orange	2	-7.35±0.20	1.7±0.05	0.579±0.013	69	2.7
BEBJ2	calcite	Bright orange	2	-5.69±0.06	1.45±0.07	0.592±0.011	63	3.5
Second generation of block calcite (Cal2 cements)								
BEBJgeode	calcite	Dull red-brown	3	-15.26±0.06	1.99±0.17	0.551±0.011	83	-3.5
BEBJ2	calcite	Dull red-brown	2	-15.15±0.01	1.79±0.18	0.548±0.001	84	-3.3
Micrite								
BEBJ8	calcite	Dull red	2	-3.82±0.03	1.78±0.04	0.640±0.013	44	2.3
BEBJ2	calcite	Dull red	2	-4.66±0.001	1.37±0.01	0.628±0.011	49	2.3
BEBJ11	calcite	Dull red	2	-4.54±0.11	1.89±0.04	0.642±0.019	43	1.4
BEBJ7	calcite	Dull red	2	-3.35±0.12	1.99±0.07	0.635±0.021	46	3.1
Biogenic calcite								
1788Br	calcite	Not luminescent	3	-0.66±0.06	2.82±0.21	0.652±0.031	33	3.5
BEBbiv	calcite	Not luminescent	2	-1.51±0.12	1.79±0.02	0.678±0.016	24	0.8
RIGNY LA NONNEUSE CORE								
First generation of block calcite (Cal1 cements)								
RN128	calcite	Bright orange	3	-7.18±0.08	1.75±0.02	0.574±0.014	71	3.1
RN23	calcite	Bright orange	3	-7.07±0.16	1.76±0.03	0.581±0.010	66	2.5
AP1516	calcite	Bright orange	2	-7.28±0.12	1.85±0.05	0.579±0.005	69	2.7
AP1517 (2)	calcite	Bright orange	2	-7.07±0.02	2±0.07	0.572±0.030	74	3.6
RN46	calcite	Bright orange	3	-7.16±0.01	1.95±0.01	0.581±0.013	68	2.7
Second generation of block calcite (Cal2 cements)								
RN18c	calcite	Dull red-brown	3	-16.30±0.05	1.84±0.03	0.564±0.017	76	-5.4
RN17	calcite	Dull red-brown	3	-14.92±0.06	2.21±0.01	0.563±0.025	77	-3.9
RN15	calcite	Dull red-brown	3	-15.40±0.14	2.23±0.06	0.566±0.024	75	-4.7
RN153	calcite	Dull red-brown	3	-15.99±0.15	1.88±0.05	0.546±0.009	85	-4.0
RN69	calcite	Dull red-brown	3	-14.97±0.06	2.15±0.02	0.565±0.004	76	-4.1
Rngeode	calcite	Dull red-brown	2	-15.26±0.01	2.2±0.02	0.553±0.016	82	-3.6
RN4	calcite	Dull red-brown	2	-15.11±0.07	2.2±0.01	0.561±0.003	78	-4.0
RN10	calcite	Dull red-brown	2	-15.07±0.04	2.26±0.01	0.566±0.008	75	-4.3
RN7	calcite	Dull red-brown	2	-14.58±0.11	2.19±0.01	0.569±0.002	74	-4.0
Second generation of saddle dolomite (DOL2)								
Rndol2 (1)	dolomite	Bright red	2	-13.24±0.15	3.20±0.01	0.578±0.004	70	-6.4
Rndol-2 (2)	dolomite	Bright red	1	-13.773	3.114	0.587	66	-7.6
Biogenic calcite								
RNbrachio-1	calcite	dull red	2	-2.61±0.79	2.14±0.11	0.658±0.004	31	1.1

Légende page suivante →

FOSSOY CORE

First generation of saddle dolomite (DOL1)								
FOS1608-1	dolomite	Black	2	-9.33±0.02	3.02±0.02	0.541±0.001	88	0.1
FOS1610-1	dolomite	Black	3	-9.57±0.05	3.177±0.05	0.524±0.008	98	1.1
FOS1607-1	dolomite	Black	2	-8.66±0.36	2.86±0.36	0.545±0.002	86	0.5

VILLEPERDUE CORE

First generation of blocky calcite (Cal1)								
VPU1 -	calcite	Bright orange	2	-7.74±0.11	1.7±0.01	0.580±0.004	69	2.3
VPU3	calcite	Bright orange	2	-8.05±0.86	1.88±0.04	0.592±0.017	63	1.1
VPU6	calcite	Bright orange	2	-7.57±0.04	1.74±0.07	0.594±0.013	63	1.6
VPU7	calcite	Bright orange	2	-7.45±0.01	1.8±0.03	0.587±0.010	65	2.0
VPU8	calcite	Bright orange	2	-7.55±0.01	2.06±0.05	0.597±0.015	61	1.3
VPU9	calcite	Bright orange	3	-7.21±0.03	1.75±0.07	0.600±0.025	60	1.5
VPU9 bis	calcite	Bright orange	2	-7.80±0.01	1.81±0.01	0.601±0.020	59	0.8
First generation of saddle dolomite (Dol1)								
VPU4	dolomite	Black	3	-9.39±0.04	3.61±0.03	0.537±0.016	90	0.3

 Table 1. Stable isotope (Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) results from individual diagenetic cements.

N# is the number of replicate measurements of the same carbonate powder. Uncertainties are reported as one standard deviation of the mean.

(1) Δ_{47} values are relative to the 'carbon dioxide equilibrium scale' CDES, to which have been applied an acid fractionation factor of 0.092‰ (following Henkes et al. 2013)

(2) Paleotemperatures calculated using the composite Δ_{47} -T calibration (Eq. 3 from Bonifacie et al. 2017)

(3) Oxygen isotope compositions of mineralizing waters are calculated using $T\Delta_{47}$ and the equations of fractionation of oxygen isotopes between the carbonate and water of either O'Neil et al. (1969) for calcite and Horita (2014) for dolomite

Table 6.1. B Stable isotope results from individual diagenetic cements (Part 2).
SYNTHESIS BY CEMENT POPULATIONS

Phase	Mineralogy	CL behavior	#n	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\Delta_{47}^{(1)}$	$T\Delta_{47}^{(2)}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}^{(3)}$
				‰, VPDB	‰, VPDB	‰, CDES	°C	‰, VSMOW
Biogenic	Calcite	Not luminescent	3 (7)	-1.59±0.97	2.25±0.52	0.663±0.013	29±4	1.8±1.4
Micrite	Calcite	Dull red	4 (8)	-4.09±0.61	1.75±0.27	0.636±0.007	45±3	2.3±0.7
Cal1	Calcite	Bright orange	21(51)	-6.97±0.72	1.67±0.31	0.587±0.009	64±4	2.5±1.0
Dol1	Dolomite	Black	4 (10)	-9.23±0.39	3.6±1.82	0.537±0.009	90±6	0.5±0.4
Cal2	Calcite	<u>Dull red-brown</u>	11 (28)	-15.27±0.49	2.08±0.17	0.557±0.008	78±4	-4.1±0.5
Dol2	Dolomite	<u>Bright red</u>	2 (3)	-13.50±0.37	3.15±0.06	0.582±0.007	67±3	-7.0±0.8

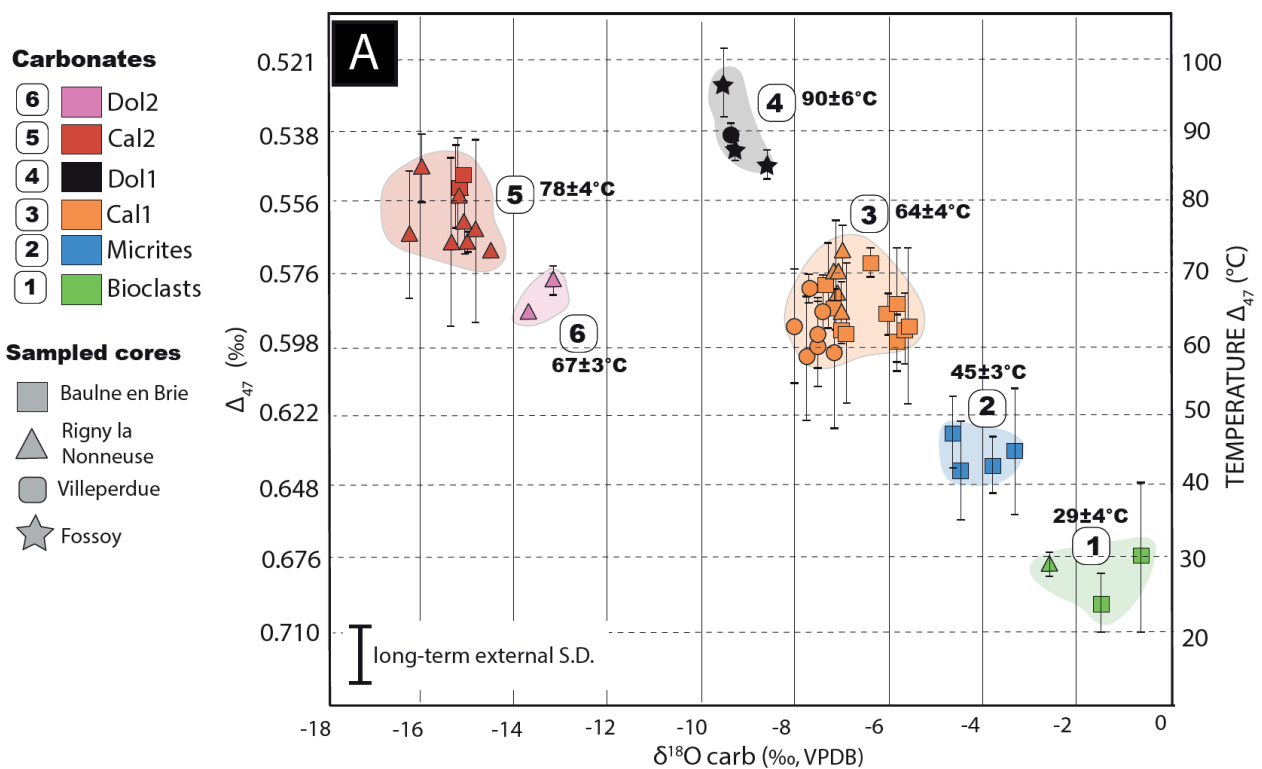
#n is the number of discrete investigated sample for a single population (the number in bracket is the total number of isotopic measurements for each population).

Uncertainties are reported as one standard deviation of the mean. For (1), (2), (3), refer to Table 1.

Table 6.2. Average composition for each cement population

The carbon isotope compositions of all the different calcite cements (average $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 1.81 \pm 0.34\text{‰}$, n=32 samples for Cal1 and Cal 2; Table 6.2) fall in the same range as the micrites (average $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 1.75 \pm 0.27\text{‰}$, n=4 samples) but are significantly lower than for the dolomite cements (average $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 3.2 \pm 0.4\text{‰}$, n=6 samples for Dol 1 and Dol2) (Fig. 6.6). In contrast, the six discrete carbonate phases investigated show a significant scatter in their oxygen isotope compositions (average $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values varying by more than 13‰) though with homogeneous $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values when only one carbonate phase is considered (with one standard deviation values averaging at $\pm 0.5\text{‰}$). As such, the average $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values are clustered at $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -1.59 \pm 0.97\text{‰}$ (n=3 samples) for the bioclasts; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -4.09 \pm 0.61\text{‰}$ (n=4) for the micrites; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -6.97 \pm 0.72\text{‰}$ (n=21 samples) for Cal1; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -9.23 \pm 0.39\text{‰}$ (n=4 samples) for Dol1; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -15.27 \pm 0.49\text{‰}$ (n=11 samples) for Cal2; and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 13.50 \pm 0.37\text{‰}$ (n=2 samples) for Dol2. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values of the three analyzed bioclasts fall within the range of expected values for biogenic calcites, precipitated in equilibrium with Middle Jurassic seawater (Veizer et al., 1999).

Similarly to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values, the different carbonate phases investigated show a significant scatter in their Δ_{47} compositions (*i.e.*, Δ_{47} varying from 0.524 to 0.678‰ in all the investigated samples), with however very clustered Δ_{47} values when only one carbonate phase is considered (with one standard deviation of the mean averaging at $\pm 0.009\text{‰}$). Remarkably, each of the six carbonate phases shows a discrete combination of tightly clustered $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and Δ_{47} values (Fig. 6.7). As such, marine bioclasts yield average Δ_{47} values of $0.663 \pm 0.013\text{‰}$ (1 S.D., Table 6.2), corresponding to average temperature of $29 \pm 4^\circ\text{C}$. Samples of the surrounding micrite display strictly lower Δ_{47} values (mean $\Delta_{47} = 0.636 \pm 0.007\text{‰}$, 1 S.D.), corresponding to significantly higher temperatures of $45 \pm 3^\circ\text{C}$. The other groups correspond to different phases of diagenetic cements with average Δ_{47} values of $0.587 \pm 0.009\text{‰}$ for Cal1, $0.537 \pm 0.009\text{‰}$ for Dol1, $0.557 \pm 0.008\text{‰}$ for Cal2, and $0.582 \pm 0.007\text{‰}$ for Dol2 (with all uncertainties reported as 1 S.D. with $n=21, 4, 9$ and 2 , respectively). Those very homogeneous Δ_{47} values inside each carbonate phase can be converted into precise temperature estimates, with $T_{\Delta_{47}}$ of $64 \pm 4^\circ\text{C}$ for Cal1, $90 \pm 6^\circ\text{C}$ for Dol1, $78 \pm 4^\circ\text{C}$ for Cal2, and $67 \pm 3^\circ\text{C}$ for Dol2. For each investigated carbonate phase, the reported standard deviation of the mean for Δ_{47} data (between 0.007 and 0.009‰) are lower than those obtained on homogeneous carbonate standards (with typical 1 S.D of $\pm 0.017\text{‰}$ on $n > 50$ measurements in the present study). This further suggests the high homogeneity of the carbonates investigated here at both the sub-sample scale and between the different co-genetic cement phases collected in different core sections located tens of kilometers apart.



The oxygen isotopic compositions of the parent fluids for the six carbonate phases investigated exhibit variable values, with respective average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and their associated one standard deviation of the mean of: $+1.8 \pm 1.4\text{‰}$ for the bioclats, $+2.3 \pm 0.7\text{‰}$ for the micrites, $+2.5 \pm 1\text{‰}$ for Cal1, $0.5 \pm 0.4\text{‰}$ for Dol1, $-4.1 \pm 0.5\text{‰}$ for Cal2, and $-7.0 \pm 0.8\text{‰}$ for Dol2. As illustrated in Fig. 6.7B and 6.8, the carbonate parent fluids show slightly positive O isotopic compositions for the syn-sedimentary carbonates (bioclats and micrites) and Cal1 blocky calcites. The parent fluids become then slightly depleted in ^{18}O going from Cal1, to Dol1 and Cal2, to reach the most negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values for Dol2, which is the last phase of the mineral paragenesis. Because each of the six carbonate phases investigated here are highly homogeneous in their $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and Δ_{47} data, all the $T\Delta_{47}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ as well as $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values reported and discussed hereafter are values averaged by phase.

Fig. 6.7.B. Cross-plot of the carbonate precipitation temperatures estimated from Δ_{47} thermometry versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values back-calculated from Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ compositions. Figure 6.7.B. Cross-plot of the carbonate precipitation temperatures estimated from Δ_{47} thermometry versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values back-calculated from Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ compositions. \rightarrow

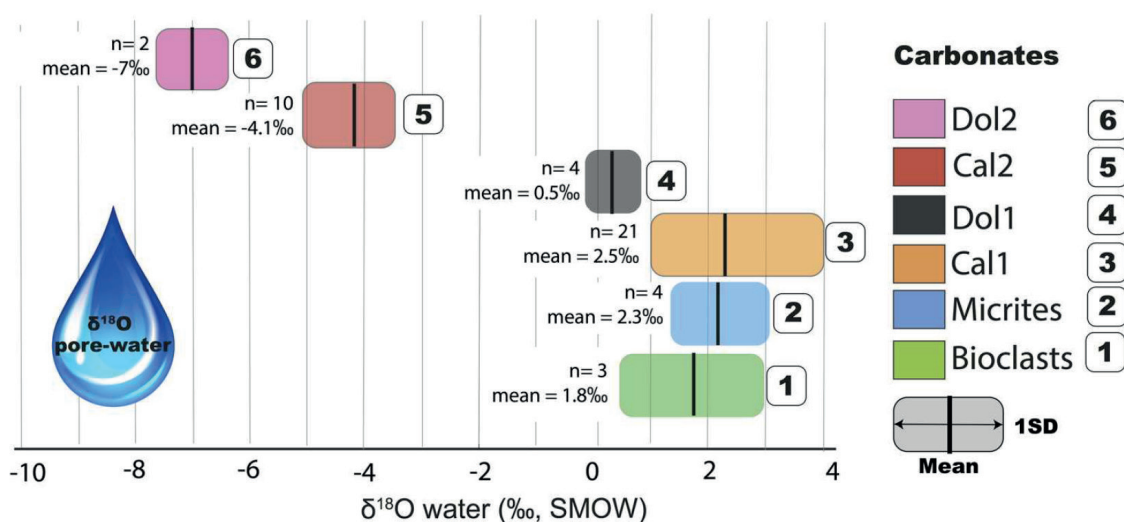
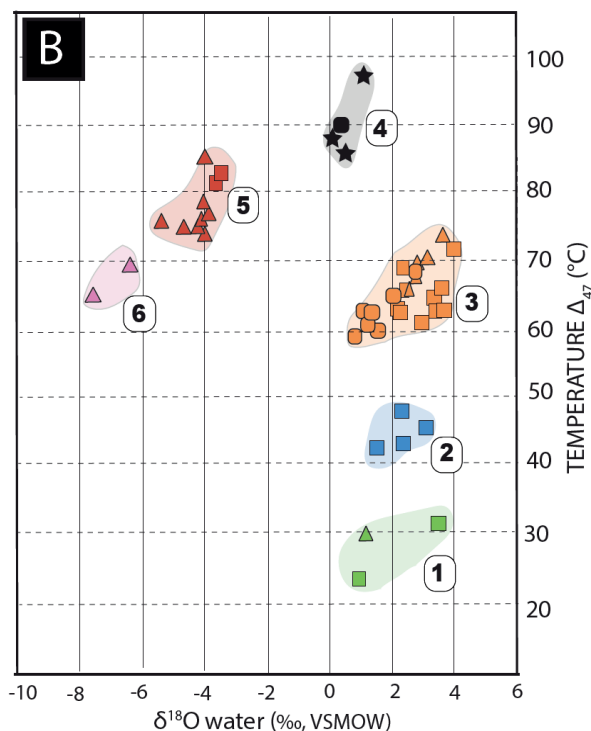


Figure. 6.8. Average oxygen isotope composition of the carbonate parent fluids ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) for each investigated carbonate phase (Table 6.2.A and B). The length of the coloured rectangles represents one standard deviation of the mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ value calculated for each carbonate phase (reported as vertical black bars and on the left of each box, together with the number of samples considered).

2.5. Previously published microthermometric data

Microthermometry analyses have been accomplished by previous authors (Matray *et al.* 1989; Demars, 1994; Worden and Matray, 1995; Mangenot *et al.*, 2017) for two-phase aqueous fluid inclusions in carbonate cements from the Middle Jurassic carbonates of the Paris Basin depocenter. The results, including homogenization temperatures (T_h) and total salinities, are compiled in Figure 6.9. These former microthermometry data (from Matray *et al.* 1989; Demars, 1994; Worden and Matray, 1995) are distinguished from the most recent data (from Mangenot *et al.*, 2017), acquired on 5 samples from the Baulne en Brie and Fossoy cores. The former authors did not differentiate the various carbonate phases bearing the measured fluid inclusions, thus their microthermometric data probably record the mixing of different generations of fluid inclusions (Fig. 6.9A.1 and 6.9B.1). Conversely, prior to microthermometry analysis, Mangenot *et al.*, 2017 differentiated three geochemically and petrographically different carbonate phases (transmitted light, UV-light, CL), which correspond to Cal1 (2 samples) Dol1 (1 sample) and Cal2 (2 samples) of the present study (Fig. 6.9A.2 and 6.9B.2).

Fluid inclusions from undifferentiated cements measured by Matray *et al.* (1989), Demars (1994) and Worden and Matray (1995) display a large range of homogenization temperatures (55–120°C), with a broad mode and salinities (0–25 wt% NaCl eq.), with a multi-modal distribution (Fig. 6.9A.1 and 6.9B.1). Although the microthermometry data from Mangenot *et al.*, 2017 globally overlap those reported from these previous authors, more precision is gained since the three carbonate cements are considered separately (Fig. 6.9A.2 and 6.9B.2). Indeed, both homogenization temperatures and salinities, acquired with such petrographic control, are more consistent (Fig. 6.9A.2 and 6.9B.2).

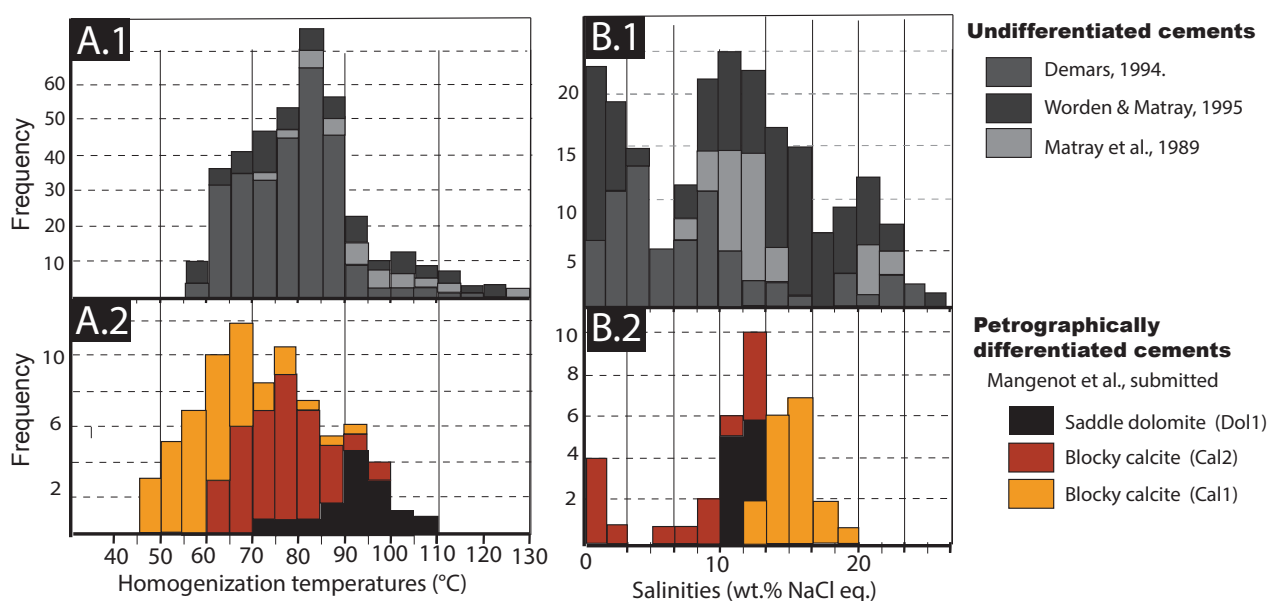


Figure 6.9. Compilation of fluid inclusions microthermometry results for carbonate cements from Middle Jurassic carbonates of the Paris Basin depocenter. A.1) B.1) Histograms of homogenization temperatures (°C) and salinities (wt% NaCl eq.) acquired without petrographic phase differentiation prior to analysis (Matray *et al.*, 1989; Demars, 1994; Worden and Matray, 1995). A.2) B.2) Histograms of homogenization temperatures and salinities acquired for the investigated cores after careful petrography and phase differentiation prior to analysis (Mangenot *et al.*, 2017a). Analyzed phases are from: BEBJ12 and BEBJ8 samples (Cal1, Baulne en Brie), FOS1610 sample (Dol1, Fossoy), and BEBJ2 and BEBJ samples (Cal2, Baulne en Brie).

Mangenot *et al.*, 2017 also evaluated the crystallization temperatures for the same 5 carbonate samples via clumped isotope (Δ_{47}) analysis. This study reveal a very good consistency between the thermal information acquired from these two independent paleothermometers. The usefulness of these previous studies for the present survey is twofold:

- 1) The high resolution microthermometry data from Mangenot *et al.*, 2017, which globally overlap the data of previous authors on petrographically undifferentiated carbonate cements from several sub-surface cores, allow discussion of the diagenetic evolution of the Middle Jurassic reservoirs at a larger scale.
- 2) The good consistency between the thermal information acquired by fluid inclusion and clumped isotope thermometry on the same samples of Cal1, Dol1 and Cal2 (5 samples in total) in the 60-100°C temperature range demonstrates the accuracy of the $T\Delta_{47}$ estimates, which were achieved in this study on additional 35 samples collected from the same carbonate rock unit.

2.6. Discussion

Carbonates formed in surface and sub-surface settings record the temperature and isotope composition of the fluids from which they precipitated (*i.e.*, the parent fluids). The samples investigated here recorded exceptional petrographic homogeneity and discrete average Δ_{47} values for the six carbonate phases identified. The temperature homogeneity suggests similar burial temperatures characterizing the host-rocks at the time of cementation, whereas the compositional homogeneity possibly reflects rapid fluid circulation episodes accompanied by little interaction with the host-rocks. This allowed reconstruction of a detailed thermal and compositional evolution of the fluids circulating in the Paris Basin through time, from depositional to current burial settings. The following paragraphs interpret the findings of this survey in the framework of the known geologic and hydrologic history of the Paris Basin. This provided constraints on the timing of carbonate cementations, the parent fluid sources and the evolution of the water/rock systems during the main subsidence and uplift stages of the basin history.

2.6.1. Thermal conditions of carbonate crystallization

Based on CL microscopy, consistent petrographic features and a relative paragenetic sequence were deduced at basin scale for the different cement phases (*i.e.*, Cal1, Dol1, Cal2 and Dol2), and a comprehensive cement stratigraphy was proposed (Fig. 6.5). The paragenesis was then updated considering the Δ_{47} temperatures measured on some samples of these cements and is shown in Figure 6.10. The data overall suggest that the investigated Middle Jurassic carbonates (from 4 stratigraphically equivalent core intervals) recorded in a similar manner several fluid-flow episodes, leading to corresponding cementation, and spanning from Jurassic to present time. However, in some examples the CL pattern of carbonate cements has revealed not to be fully reliable to establish cement stratigraphy at basin scale (*e.g.* Frank *et al.*, 1995). Therefore, it should be stressed that such basin scale cement stratigraphy correlations should preferentially rely also on geochemical data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, Δ_{47}), when possible.

2.6.1.1. Preservation of the initial $T\Delta_{47}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values

As rocks experience elevated temperatures during deep burial and subsequent cooling during uplift, their Δ_{47} composition may be altered by solid-state reordering of C–O bonds within the mineral

lattice (Passey and Henkes 2012; Henkes *et al.*, 2014; Stolper and Eiler, 2015) and thus compromise the determination of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of the parent fluid. For the carbonates studied here, the possibility of solid-state diffusion alteration can be ruled out given the three following arguments. First, current knowledge on solid-state diffusion predicts that carbonate could start to lose its original Δ_{47} composition only if at $\sim 80\text{-}100^\circ\text{C}$ for more than 100 Ma (Passey and Henkes, 2012; Stolper and Eiler, 2015), conditions that are well above those experienced by the studied carbonate unit (as independently determined by Ménétrier *et al.*, 2005, Garibaldi, 2010 and Goncalvès *et al.*, 2010). Second, the excellent consistency between data from fluid inclusion microthermometry and Δ_{47} thermometry (Mangenot *et al.*, 2017a), two independent methods based on different principles, strongly suggests that the measured Δ_{47} values of the carbonates were acquired at the time of crystallization. Third, the bioclasts investigated here show $T\Delta_{47}$ of $\sim 29^\circ\text{C}$, that agrees with growth conditions in a lagoonal setting. Consequently, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of the carbonate parent fluids can be here meaningfully estimated.

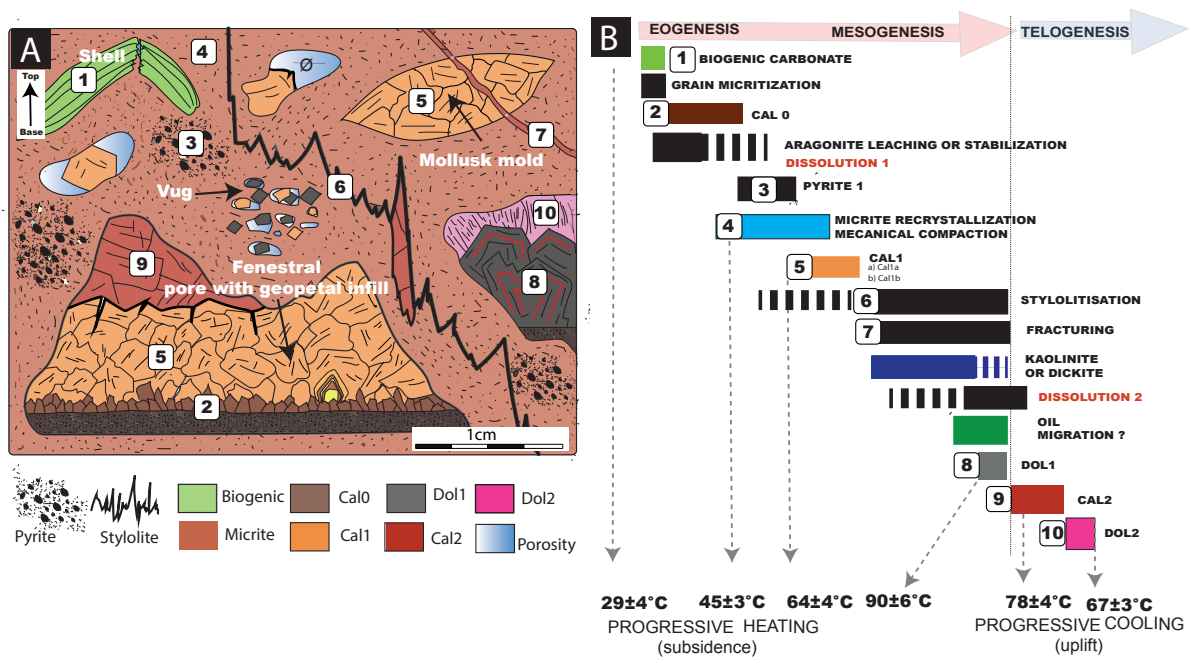


Figure.6.10. A) Schematic drawing illustrating the diagenetic evolution of the studied Middle Jurassic carbonates in the light of the Δ_{47} thermometry. B) Temperature calibrated paragenetic sequence, including the relative timing of the investigated carbonate phases with respect to other diagenetic processes.

2.6.1.2. Syn-depositional and early diagenetic carbonates

As suggested by the preservation of primary prismatic structures of the bivalve shell and the lack of luminescence of the brachiopod shells (pristine fibers; Fig. 6.2A and 6.2B), the three marine bioclasts analyzed do not display petrographic evidences of post-depositional modifications. However, the possibility that a minor amount of syndepositional marine cement occurs in the punctae of the brachiopod shell is not excluded. The growth temperatures of $29\pm 4^\circ\text{C}$ calculated from Δ_{47} also agree with a primary marine origin, possibly reflecting Middle Jurassic seawater temperatures in a restricted lagoon environment. Seawater temperatures of $15\text{-}27^\circ\text{C}$ were independently deduced for the Tethys ocean during Bathonian time from carbonates located at latitudes similar to those of the investigated samples (Picard *et al.*, 1998; Lécuyer, 2003).

The micrite matrix surrounding the bioclasts record $T\Delta_{47}$ of $45\pm 3^\circ\text{C}$, significantly above the $15\text{-}27^\circ\text{C}$ surface seawater temperature expected for the Middle Jurassic time (Picard *et al.*, 1998; Lécuyer, 2003). These high temperatures and the micrite negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values ($-4.09\pm 0.61\text{‰}$ – that are too depleted in ^{18}O compared to Middle Jurassic marine carbonates of Veizer *et al.*, 1999) could be inherited from micrites carbonate mud recrystallization (*e.g.* mineralogical stabilization) occurring under shallow burial conditions (as also suggested by Vincent *et al.*, 2007 and Carpentier *et al.*, 2015 for Upper Jurassic micrites in the eastern Paris Basin). An alternative hypothesis lies on the non-straightforward interpretation of Δ_{47} values from bulk samples of very fine grained sediments, as they could reflect the natural mixing of micrite with differently sourced material, such as detrital carbonates, and early to late diagenetic cements (refer to Deffiesse and Lohman, 2015 for mixing effects). In spite of these uncertainties, the recorded $T\Delta_{47}$ of 45°C dictate that at least some components of the micrite formed at temperatures higher than depositional conditions.

2.6.1.3. Burial diagenetic carbonates

Clumped isotope temperature data on twenty-one Cal1 cement specimens, collected from three different cores and in a wide variety of pore types and depositional environments, indicate a very homogeneous precipitation event, occurring at the basin scale under burial temperatures of $64\pm 4^\circ\text{C}$ (Fig. 6.7). The homogeneity of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values, observed in Cal1 sub-samples over 2cm across a representative Cal1 cement specimen (*c.f.* Mangenot *et al.*, 2017), suggests uniform conditions for precipitation. Furthermore, the large volume of Cal1 cements precipitated in the different cores indicates a massive and pervasive fluid-flow through the porous lithologies of the studied reservoir unit, mainly represented by the grain-supported facies of the Comblanchian Formation. This flow and consequent Cal1 cementation induced a significant porosity loss. This points to a good regional connectivity and an interconnected pore network, possibly controlled by the more porous intertidal facies, between the different wells, and thus throughout the central part of the Paris Basin.

Compared to Cal1 cements, the four Dol1 cement samples record drastic changes in the CL pattern (Fig. 6.4B), more negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ compositions, and the highest $T\Delta_{47}$ of the whole paragenetic sequence (*i.e.*, $90\pm 6^\circ\text{C}$). Such results conclusively indicate that this saddle dolomite cement was precipitated during further burial and by hotter fluids. The occurrence of possibly primary oil inclusions in some Dol1 samples (Fig. 6.3C) leads to the conclusion that hydrocarbons migrated synchronously with the dolomite parent fluid, at least at the Villeperdue and Fossoy core localities. The high $T\Delta_{47}$ and the oil inclusions lead to the conclusion that precipitation of Dol1 occurred close to maximum burial conditions (as deduced from Espitalie *et al.*, 1988; Guilhaumou, 1991; Gaulier and Burrus, 1994; Clauer *et al.*, 1995; Worden and Matray, 1995; Spötl, 1996; Gonçalves *et al.*, 2010), also broadly corresponding to the main hydrocarbon migration phase from the source rocks (as deduced from Tremolières, 1981; Poulet and Espitalie, 1987; Espitalie *et al.*, 1987).

The two last cements of the paragenetic sequence, Cal2 and Dol2, exhibit both negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values and cooler $T\Delta_{47}$ of $78\pm 4^\circ\text{C}$ and $67\pm 3^\circ\text{C}$, respectively. This cooling trend is interpreted to be related to the Tertiary uplift, which is extensively documented in the Paris Basin (Guillocheau *et al.*, 2000; André *et al.*, 2010; Barbarand *et al.*, 2013). As these two carbonate phases are volumetrically minor, the corresponding cementation events did not play an important role in the porosity reduction of the studied Middle Jurassic reservoir units.

2.6.2. Timing and duration of carbonate cementation

In the studied area of the Paris Basin depocenter, the thermal history of the Middle Jurassic reservoirs was already modeled (Uriarte, 1997) using the BasinMod® 1D software and a paleo-heat flow of 62MW.m² at the Ambreville well locality (Fig. 6.1E, 6.1F and 6.11). This model was constructed to force the best compromise between stratigraphic data and paleotemperatures issued from different paleothermometers, such as vitrinite reflectance, fluid inclusions microthermometry, Rock-Eval pyrolysis and clay mineralogy. The key features of the modelled thermal history are the increase in heating from deposition until the beginning of the Tertiary, during the subsidence-dominated stage of the basin, followed by a continuous cooling during the main uplift stage and consequent erosion (Uriarte, 1997). Because the Ambreville well is geographically close to the cores studied here (~ 50-80 km; Fig. 6.1E and 6.1F), located at the present-day burial depth of 1500-1900 m and falling within the 435-445°C T_{max} maturity zone (Fig. 6.1E and 6.1F; Delmas *et al.* 2002), it may be considered that this well experienced burial and thermal histories similar to the 4 cores investigated in this study.

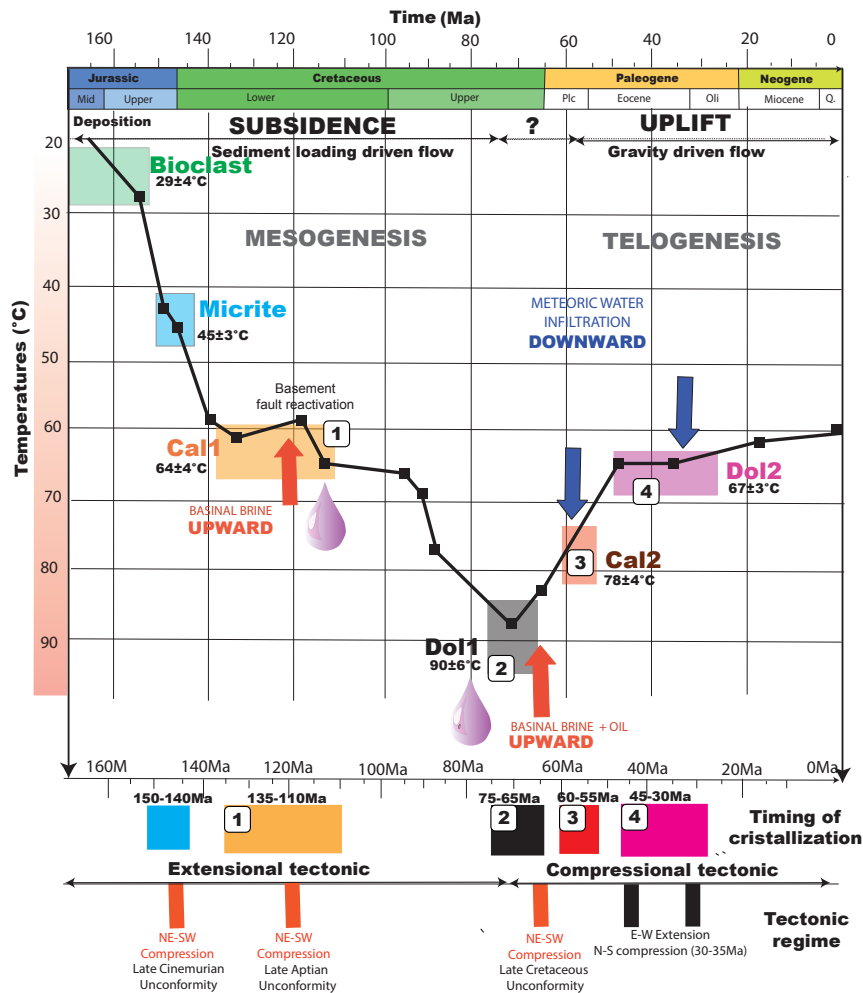


Figure 6.11. Thermal and fluid-flow histories for the Middle Jurassic carbonates from the Paris Basin depocenter. The black line traces the modelled thermal history (Ambreville well; Uriarte, 1997). The T_{Δ47} for Cal1, Dol1, Cal2 and Dol2, fitting the modelled thermal history, indicate possible ages for the cementation events. Basinal brine, meteoric water and oil are illustrated by pink, blue and black drops, respectively. The mechanisms supposed to drive the fluid-flows are illustrated by blue (downward flow) and red (upward flow) arrows. The deduced timing of cementation is compared with the timing of main tectonic events (from Guillocheau *et al.*, 2000 and André *et al.*, 2010)

The thermal history reconstructed by Uriarte (1997) for the basin depocentral area can thus be used to convert the calculated $T\Delta_{47}$ into relative dates for the different carbonate cementation events, assuming a thermal equilibrium between the cement parent fluid and the host rock. The average $T\Delta_{47}$ defined for each cement phase yields uncertainties for the average ages of about ± 10 Ma. Whilst the exact cementation ages may be biased, they have been derived using the same methodology and are therefore comparable.

Cementation ages of 135-110Ma (Lower Cretaceous) for Cal1, 75-65Ma (Upper Cretaceous) for Dol1, 60-55Ma (Paleocene-Eocene) for Cal2 and 45-30Ma (Eocene-Oligocene) for Dol2 (Fig. 6.11) were thus assumed. The ages obtained by this way confirm the paragenetic succession proposed for the different cementation events, as determined by petrographic analysis only (Fig. 6.5 and Fig. 6.10). The time-temperature information derived for each carbonate cement (Fig. 6.11) also confirms that two of these cements (Cal1 and Dol1) precipitated during the main Cretaceous subsidence stage, whereas the two others (Cal2 and Dol2) precipitated during the main Tertiary uplift stage.

Carbonate cementation has been interpreted both as a prolonged process, that occurs slowly over a long span of time and as a rapid process, in which short bursts of activity are followed by long periods of quiescence (Tucker and Wright, 1990; Moore, 2001). Here, the inferred cementation ages (Fig. 6.11) indicates that cementation occurred as a rapid (< 10 Ma) and episodic process, in response of punctual bursts of fluid-flow activity. With the present knowledge, it is however impossible to characterize precise cementation rates.

2.6.3. Parent fluids geochemistry and evolution

Coupling the independent temperature estimates out of Δ_{47} data and the carbonate oxygen isotope values ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) allows a direct calculation of the oxygen isotope composition of the fluid ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) from which the carbonate formed. This provides straightforward constraints on water-rock interactions that are not achievable using $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values only. Furthermore, when $T\Delta_{47}$ are interpreted together with fluid inclusions salinity, they can provide even better constraints on the isotope and compositional evolution of subsurface water-rock systems (see Mangenot *et al.*, 2017 for a practical description of the approach), and therefore yield insights into regional groundwater fluid-flows. The fluid inclusions dataset produced from five samples of Cal1, Dol1 and Cal2 (Mangenot *et al.*, 2017; see synthesis in Fig. 6.12) are also integrated and discussed here.

2.6.3.1. Marine and early diagenetic pore-water geochemistry

In the studied Middle Jurassic carbonates, the earliest phases investigated are syn-depositional marine in origin; these are biogenic carbonates (from brachiopod and bivalve shells) and the surrounding micrites. Both carbonate groups display similar $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values both averaging 1.8‰; Table 6.1 and Fig.6.8), that are in agreement with the expected isotopic composition of Jurassic seawater in restricted lagoon settings (Picard *et al.*, 1998 ; Lécuyer, 2003;). When interpreted together with the $T\Delta_{47}$ data (Fig. 6.7), the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values indicate that the marine bioclast carbonates possibly derived from Middle Jurassic lagoon seawater at $29\pm 4^\circ\text{C}$, whereas the micrites seem to have been recrystallized at about $45\pm 3^\circ\text{C}$ during burial (Fig. 6.11) from primary marine fluids trapped within the initial micrite pores (*e.g.* connate waters).

2.6.3.2. Basinal brines associated with mesogenetic cements

Cal1 mineralizing fluids are enriched in both ^{18}O and salt (with average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of 2.5‰ and salinity mode of 14 wt% NaCl eq.; Fig. 6.8 and 6.12) compared to modern seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ between -1 and +1‰ and salinities of 0.5 to 5 wt% NaCl eq.; Rohling, 2013). Such features conjointly argue for a basinal brine origin. Dol1 cement recorded $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (Fig. 6.8) close to marine values ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of 0.5‰), while fluid inclusion salinities are about three times higher than seawater (from 10.1 to 11.5 wt% NaCl eq.; Fig. 6.12). Such parent fluid compositions could be explained by three different scenarios: (1) a primary brine (evaporated seawater); (2) a normal seawater which got enriched in salt and ^{18}O by water-evaporites interaction during burial; and (3) emplacement of an externally sourced brine circulating through the sedimentary succession during burial. The first two hypotheses can be rejected based on the accepted sedimentological models for the studied Middle Jurassic reservoirs, which support the lack of both evaporitic seawater conditions and massive evaporite bodies (Purser, 1989; Javaux, 1992; Gaumet *et al.*, 1996). The data thus support the third scenario, implying the flow of externally sourced fluids through the Middle Jurassic reservoirs.

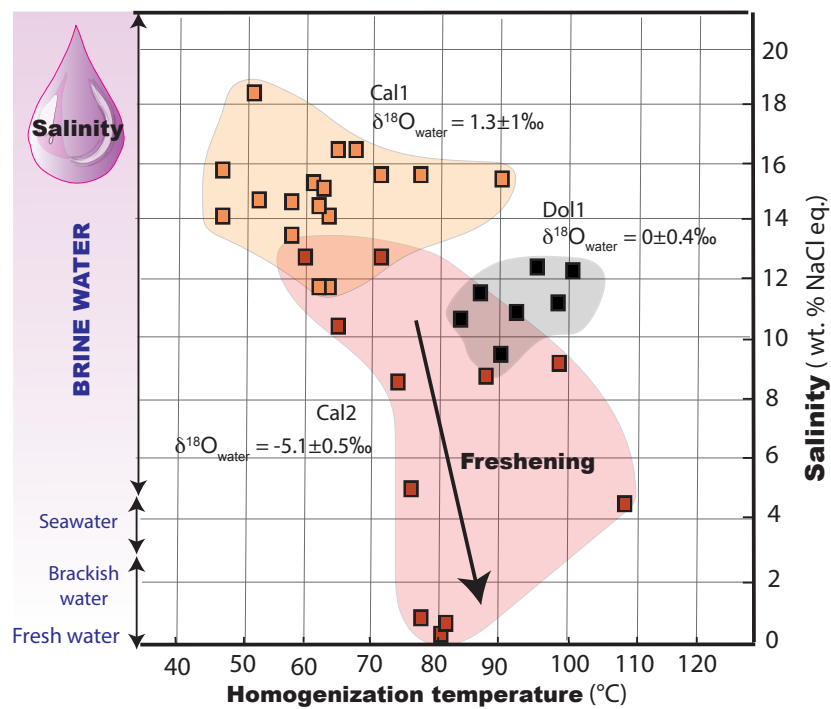


Figure. 6.12. Homogenization temperature versus salinity cross-plot for fluid inclusions from Cal1, Dol1 and Cal2 cements (data from Manganot *et al.*, 2017). The average $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values calculated for these cement phases are also reported.

External sources of salty water in the central part of the Paris Basin could be the Upper Triassic aquifers (i.e. Chaunoy and Rhetien sandstone reservoirs) that display present-day salinity up to 20 wt% NaCl eq. and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ up to 1.1‰ (Worden and Matray, 1995; Worden *et al.*, 1999; Millot *et al.*, 2011). Furthermore, the occurrence of a cross-formational flow between Triassic and Middle Jurassic aquifers has already been proposed in diagenetic models from previous authors (Matray *et al.*, 1994; Worden and Matray, 1995; Bril and Velde, 2000). Most importantly, this hypothesis is also supported by the geochemistry dataset for Cal1 and Dol1 revealing parent fluid salinity and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ compositions similar to the present-day groundwater of the Upper Triassic aquifers (Fig. 6.13; Worden and Maray, 1995; Worden *et al.*, 1999).

Further geochemical investigations (^3He , $\delta^{34}\text{S}$, ^{14}C , trace elements geochemistry) conclusively showed the occurrence of a Triassic saline component within the present-day Middle Jurassic aquifers (Marty *et al.*, 1988; Fouillac *et al.*, 1990; Wei *et al.*, 1990; Marty *et al.*, 1993; Pinti and Marty, 1995; Pinti *et al.*, 1997). All the studied subsurface cores exhibit voluminous Cal11 and Dol1 cements, with similar petrographic and geochemical features. This implies that this upward fluid migration, leading to the invasion of the Middle Jurassic reservoirs by hypersaline brines, was a widespread process, that occurred at basin scale. Fluids with similar or even higher salinities than those recorded in Cal1 and Dol1 (up to 25 wt% NaCl eq.; Fig. 6.9B.1) were indeed recorded from other cores of the basin depocenter (Matray *et al.*, 1989; Demars, 1994; Worden and Matray, 1995), allowing the extrapolation of the dataset here presented at larger scale.

Some Dol1 crystals contain hydrocarbon bearing fluid inclusions (Fig. 6.4C), suggesting that oil was trapped at the time of Dol1 precipitation. Such hydrocarbon bearing fluid inclusions were not reported in previous diagenetic studies of the Paris Basin and attest that Dol1 parent fluids and oil have migrated together through the Middle Jurassic reservoirs. As the most probable source rocks for these hydrocarbons are the underlying Lower Jurassic shales (Poulet and Espitalie, 1987; Espitalie, 1988), the dolomitizing brine probably passed through these source rocks during the upward cross-formational flow described above. This hypothesis also satisfies the supposed mineralization age of Dol1 at 75-65Ma (Fig. 6.11), which corresponds to the timing of peak-oil generation for these source rocks (90-70Ma; Monticone *et al.*, 2011).

2.6.3.3. Meteoric freshening associated with telogenetic cements

The negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values determined for Cal2 and Dol2 parent fluids (averaging at -4.1‰ for Cal2 and at -7‰ for Dol2; Fig. 6.8), the salinity dilution pattern observed in Cal2 fluid inclusions (Fig. 6.12), as well as the different estimated ages (Fig. 11), suggest that two distinct pulses of diluted meteoric waters occurred through the Middle Jurassic reservoirs during the Tertiary uplift of the basin. These diluted fluid pulses led to the progressive freshening of the pre-existing brines described above (see paragraph 6.3.2). Fluids with similar low salinity (Fig. 6.9B.1) were indeed recorded in other cores of the basin depocenter (Demars, 1994; Worden and Matray, 1995) indicating that the influx of meteoric recharge fluids was not a local process.

These meteoric freshening pulses recorded by the last two cements of the paragenesis (*i.e.* the telogenetic Cal2 and Dol1) would explain why the present-day formation water in the Middle Jurassic reservoirs displays a very low saline load (around 3% TDS) and a negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ value (Fig. 6.13). Lateral recharges of meteoric waters were previously documented from the study of diagenetic cements in regions closer to the eastern margin of the basin (Buschaert *et al.*, 2004; Vincent *et al.*, 2007; Brigaud *et al.*, 2009; André *et al.*, 2010; Carpentier *et al.*, 2014). In the central part of the basin, meteoric water infiltrations were already suggested by hydrogeological modeling studies (Wei *et al.*, 1990; Gonçalves *et al.*, 2003; Violette and Gonçalves 2003; Violette *et al.*, 2016), chlorine concentrations, hydrogen and oxygen isotope compositions (Matray *et al.*, 1994) and noble gas geochemistry (Castro *et al.*, 1998). However, such multiple meteoric water recharges were so far not being assessed from carbonate diagenetic cements of the central part of the basin. This meteoric water, initially cold at the recharge area (*i.e.* surface temperature), must have re-equilibrated with the ambient rock temperatures during circulation at depth to explain the paleotemperatures of $78\pm 4^\circ\text{C}$ and $67\pm 3^\circ\text{C}$ recorded in Cal2 and Dol2 cements, respectively.

In such burial conditions, the preservation of negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ values between -4.1 and -7‰ (typical of meteoric fluids in the Paris Basin; Matray *et al.* 1994), could reflect high water-rock ratios, pointing to an open system behavior (as also suggested by Lavastre *et al.*, 2011 in the eastern part of the Paris Basin). In such context, the factors governing the switch from calcite to dolomite in the cementation sequence (Cal1-Dol1-Cal2-Dol2) cannot be easily explained.

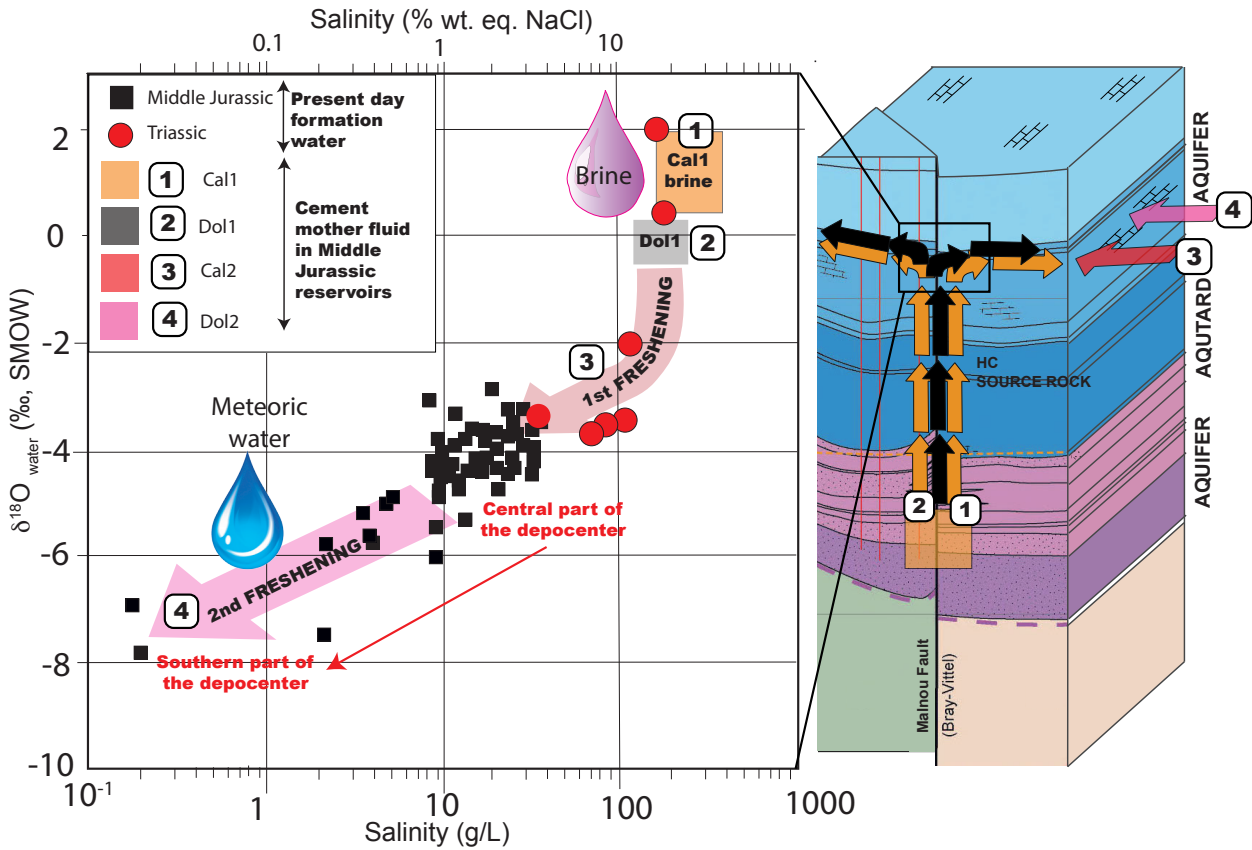


Figure. 6.13. Conceptual diagram showing the relative fluid-flows chronology, deduced from carbonate cements geochemistry. On the left is illustrated the salinity versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ cross-plot, summarizing the data derived from the studied cements and those from the present-day formation waters measured by Worden and Matray (1995) and Worden *et al.* (1999). On the right is illustrated a geological block diagram with the relative timing and sources of the different fluid-flows identified.

2.6.4. Geodynamic control on fluid-flows

In the central part of the Paris Basin, the four cementation dates estimated above (135-110Ma for Cal1, 75-65Ma for Dol1, 60-55Ma for Cal2 and 45-30Ma for Dol2; Fig. 6.11) correspond to well-documented periods of active tectonic stresses (*i.e.* Late Aptian Unconformity, Late Cretaceous Unconformity, Paleocene N-S compression and Oligocene extension; Fig. 6.11). Such observations suggest that periods of active tectonics in the basin favored fluid-flows, leading to the precipitation of carbonate cements in the remaining pore space of the Middle Jurassic reservoirs. This geodynamic control on cementation was previously demonstrated in the Upper Jurassic carbonates of the eastern Paris Basin, located at about 500km from the studied area, which were mainly affected by meteoric cementation (Buschaert *et al.*, 2004; Gonçalves *et al.*, 2004; Vincent *et al.*, 2007; Brigaud *et al.*, 2009; André *et al.*, 2010; Carpentier *et al.*, 2014; Blaise *et al.*, 2015).

Previous hydrogeological models agreed with the occurrence of a brine migration from the Upper Triassic to the Middle Jurassic aquifers of the studied depocenter area, though the relative timing of these upward fluid-flows is still debated. Early studies (Matray *et al.*, 1989) suggested an Early to Late Cretaceous timing for this cross-formational fluid-flow, whereas more recent ones (Worden and Matray, 1995; Bril and Velde, 2000; Gonçalves *et al.*, 2003, Violette *et al.*, 2016) suggested it was a Cenozoic phenomenon, occurring during the compressional tectonic phase of the Alpine Orogeny. The novel contribution of this work, by giving access to the temperature, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$, salinity and relative timing of Cal1 and Dol1 brine migrations (Fig. 6.7, 6.8, 6.11, 6.12 and 6.13), largely supports the first hypothesis (Matray *et al.*, 1989). Indeed, our findings reveal that the saline load of the Middle Jurassic aquifers was due to the externally sourced parent fluids of Cal1 and Dol1, which precipitated respectively during Early Cretaceous (135-110Ma) and Late Cretaceous (75-65Ma) time, in a dominantly subsiding context. During subsidence stages of basin evolution, pore fluid pressure tends to increase and may favor upward fluid-flows. Permeable fault zones may then act as drains for fluids to move. In this respect, Cal1 and Dol1 parent fluids could have been channeled from the Upper Triassic donor aquifers towards the Middle Jurassic receiver aquifers by such upward flow along faults (Fig. 6.13B).

Interestingly, Guillaucheu *et al.* (2000) have demonstrated that the Variscan Bray fault system (Fig. 6.1C), cross-cutting the basin depocenter, experienced different episodes of reactivation during Lower and Upper Cretaceous times, largely supporting the reliability of the proposed fluid-flow scenario. The Cretaceous timing of brine migration, inferred for Cal1 and Dol1 parent fluids in the central part of the basin, can also be temporally related to carbonate cementation events previously identified in the eastern and southern margins of the Paris Basin (Brigaud *et al.*, 2009; Gigoux *et al.*, 2015), as well as in the Wessex Basin of southern England (Hendry, 1993; Worden *et al.*, 2015), the latter being the extension of the Paris Basin to the North. Indeed, Gigoux *et al.* (2015) reported a major fluid-flow leading to fluorine mineralization in the southern Paris Basin at $130\pm 15\text{Ma}$ (from Sm-Nd dating), whereas Brigaud *et al.* (2009) reported a contemporaneous meteoric water input, leading to carbonate cements, at the Aptian-Albian transition in Upper Jurassic strata of the eastern margin of the basin. Cretaceous fluid-flows with meteoric affinity have also been documented in the Middle Jurassic strata of the Wessex Basin in southern England (Hendry, 1993; Worden *et al.*, 2015). When all these studies are integrated together, they provide strong evidences of multiple and tectonically controlled fluid-flows during Cretaceous time, that led to massive movements of differently sourced waters through the different carbonate units of the Paris Basin.

Successively, tectonic inversion occurred in the Paris Basin, mainly linked to the beginning of the Pyrenean compression at the Late Cretaceous - Paleogene boundary (Barbarand *et al.*, 2013). These geodynamic changes induced the exposure of the basin margins and a drastic modification in the fluid-flow mechanisms, that would have favored lateral infiltrations of surface derived waters at depth (*i.e.* meteoric recharge; see for instance Garven and Freeze, 1984). Our findings agree with this hypothesis and demonstrate that Cal2 and Dol2 (the last two cement phases of the paragenesis) have been precipitated by meteoric-derived fluids during Paleocene-Eocene (60-55Ma) and Eocene - Oligocene (45-30Ma) times, respectively. The mixing of these meteoric waters with the preexisting hypersaline groundwater implies a topography-driven fluid-flow, with a sufficiently high hydraulic gradient, and a well-interconnected pore network to channel the fluids from surface to depth (more than 1500m) along several hundreds of kilometers. Dorobek (1987) described Silurian meteoric cements in basinal limestones of the central Appalachians precipitated at least 150 km away from the inferred recharge area, in tectonically uplifted basin margins, buried beneath some 250 m of low permeable strata. The broadly similar scale of this process suggests that in the Paris Basin, Tertiary telogenetic

meteoric waters would have been capable of rapidly extending through the Middle Jurassic strata at basin scale, to reach the deepest parts of the basin center. However, the results of isotope analysis on present-day formation waters (Fig. 6.13) show that the Middle Jurassic aquifers were not completely flushed away by the infiltrated Tertiary meteoric waters (Matray *et al.*, 1994). This suggests that the hydraulic head, triggering the meteoric recharge fluid-flow, was not sufficiently high to cause the complete flushing of the preexisting brines, possibly due to the lack of a high-relief highland.

To conclude, when the whole Paris Basin hydrogeological scenario is considered, it shares numerous similarities with the fluid-flow histories recorded in other intracratonic basins with comparable architecture, such as the Illinois Basin (Stueber and Walter, 1994; Labotka *et al.*, 2015) or the Michigan Basin (Wilson and Long, 1993). Indeed, these basins also experienced late stage infiltration of meteoric fluids into more ancient saline evaporative waters. Therefore, the combination of clumped isotopes thermometry with conventional petrography and fluid inclusion studies on carbonate burial cements could serve as a powerful investigation approach to achieve a more detailed reconstruction of the hydrogeological histories and water–rock interactions in other sedimentary basins.

2.7. Conclusions

Middle Jurassic carbonates from the central part of the Paris Basin were investigated based on a sample collection from 4 sub-surface cores (present depth of 1500-1900 m). The thermal and diagenetic evolution of this stratigraphic interval was precisely reconstructed using petrographic observations combined with extensive Δ_{47} analyses for each identified carbonate phase.

The implications of the collected data can be summarized as follows:

- (1) Sedimentation occurred from slightly evaporated seawater in a lagoonal setting ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of $1.8 \pm 1.4\text{‰}$) at temperatures of $29 \pm 4^\circ\text{C}$.
- (2) Syn-sedimentary micrites record recrystallization during burial at higher temperatures (close to 45°C) from connate waters also enriched in ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of $2.3 \pm 0.7\text{‰}$).
- (3) A first major pore-filling calcite cementation phase (Cal1) precipitated at $64 \pm 4^\circ\text{C}$, from high salinity fluids (14 wt.% NaCl eq.) with a $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ close to 2.5‰ , pointing to a primary brine.
- (4) A second cementation phase induced dolomite (Dol1) precipitation at $90 \pm 6^\circ\text{C}$, from similar fluids with moderate salinity (11 wt.% NaCl eq.) and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ value of $0.5 \pm 0.4\text{‰}$, coeval with hydrocarbon reservoir charging.
- (5) A third cementation phase resulted in calcite precipitation (Cal2) at $78 \pm 4^\circ\text{C}$ associated to the circulation of meteoric derived fluids, with low salinity (from 12 to 0 wt.% NaCl eq.) and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ value of $-4.1 \pm 0.5\text{‰}$.
- (6) A fourth and last cementation phase led to the formation of dolomite (Dol2) at temperatures of $67 \pm 3^\circ\text{C}$ by meteoric derived fluids with a negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ value of $-7.0 \pm 0.8\text{‰}$.

The thermal information and fluid properties obtained by Δ_{47} thermometry is consistent with the burial, hydrogeological and tectonic evolution known for the Paris Basin and allows refinement of previous diagenetic models. Our findings imply two major brine circulation episodes in the Early (Cal1) and Late (Dol1) Cretaceous times, during the main subsidence phase, followed by two diluted water influxes (Cal2 and Dol2), during the Tertiary basin inversion and consequent uplift. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and salinity for Cal1 and Dol1 parent fluids indicate a likely contribution of Triassic reservoir fluids that reached the Middle Jurassic lithologies through a cross-formational flow along major faults, such as the Bray fault system.

Conversely, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and salinity for Cal2 and Dol2 parent fluids indicate a freshening of the Middle Jurassic reservoirs by a topography-driven flow during the Tertiary, from an unknown meteoric recharge area. Overall, the results demonstrate how a careful petrographic characterization is an important pre-requisite for identifying individual carbonate cementation phases at basin scale, and to apply the carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry at its highest level of performance (in terms of both accuracy and precision on temperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ of the carbonate parent fluids). Such study permits to refine constraints on the fluid-flow and water-rock system evolution at the basin scale. More broadly, this study also illustrates how Δ_{47} thermometry provides information of primary importance to constrain carbonate diagenesis that largely extends what is currently achievable with conventional isotopic and petrographic data alone. The use of Δ_{47} thermometry on diagenetic cements is a powerful tool to investigate fluid-flows and paleo-thermicity, thereby addressing a longstanding conundrum in basin research.

2.8. Acknowledgments

We thank Carine Chaduteau and Amandine Katz for help with Δ_{47} measurements at IPGP. We are also grateful to Magali Ader, Pascal Houel, Geneviève Bessereau, Benjamin Brigaud, Jean-Pierre Girard and Christophe Durllet for the constructive discussions about the thermicity, the diagenesis and fluid-flow histories of the Paris Basin. The subsurface cores of Baulne en Brie, Rigny la Nonneuse and Fossoy were available from the IFPEN storage collection of the BEPH (Bureau Exploration-Production d'Hydrocarbures). The Villeperdue subsurface core was available from the University of Dijon. We are also grateful to Alain Buisson and Pierre André Duboin from Lundin Petroleum for sharing their knowledge on the petroleum reservoirs of the Paris Basin.

3. Discussion supplémentaire sur les interactions eau-roche

Dans cette partie additionnelle à l'article, nous nous attachons à mieux définir les interactions eau-roche qui ont eu lieu au cours du temps dans les réservoirs carbonatés du centre du Bassin de Paris. En effet, les données issues de ce chapitre ont démontré une grande variabilité des conditions de températures (20-90°C), des compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des différentes phases carbonatées ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre -1 et -15‰) et des compositions isotopiques en oxygène des eaux ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ entre +4 et -7‰). Ces données permettent de résoudre simultanément l'évolution isotopique en oxygène des roches et des fluides pour chaque modification diagénetique, et de déterminer si les conditions d'altération diagénetique étaient plutôt en systèmes ouverts (roches tamponnées par les fluides) ou fermés (fluides tamponnés par les roches).

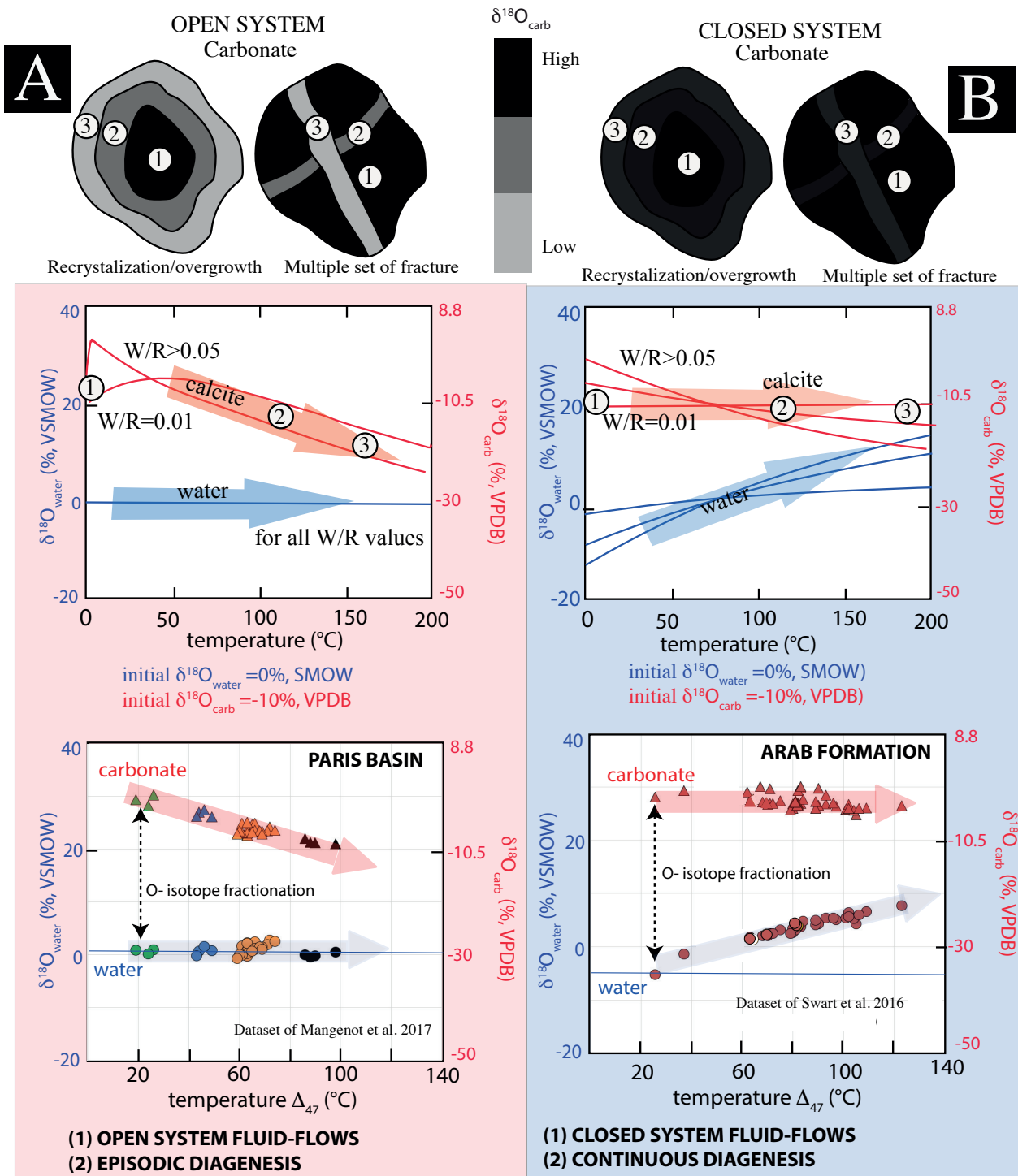
Premièrement, nous présentons en figure 6.14 la relation triple entre ces paramètres, mesurée sur les 4 premières phases carbonatées des calcaires du Jurassique Moyen (bioclastes, micrite, Cal1, Dol1). Ces résultats sont aussi comparés avec des modèles prédictifs de l'évolution isotopique du système eau-roche au cours de l'augmentation des températures. Ces modèles sont établis par la méthode présentée dans le chapitre 2.3 (« diagenèse en système ouvert ou fermé »). Les conditions initiales de ces modèles sont $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$ pour le fluide (VSMOW – graduation bleue en ordonnée) et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -10\text{‰}$ pour la roche (VPDB – graduation rouge en ordonnée). Les graphiques de la figure 6.14 représentent l'évolution attendue du $\delta^{18}\text{O}$ de la roche (rouge) et du fluide (bleu) pour chacun des modèles en fonction de la température.

Cette comparaison montre que les données acquises dans le bassin de Paris coïncident fortement avec une diagenèse en système ouvert, dans lequel les eaux sont renouvelé entièrement à chaque nouvelle réaction diagénétique. En effet, les différentes générations de carbonates sont progressivement appauvries en ^{18}O avec l'augmentation des températures, et associées à des fluides avec des compositions isotopiques relativement constantes au cours du temps. On constate que ce modèle en système ouvert permet de reproduire très fidèlement les évolutions isotopiques en oxygène des eaux et des roches observées dans les calcaires du Jurassique Moyen au fur et à mesure des modifications diagénétiques. Cette comparaison au modèle suppose des renouvellements importants des eaux dans les réservoirs, que nous avons précédemment suggéré dans la Bassin de Paris. En effet, les fluides responsables des phases successives de cimentation dans le Jurassique Moyen ont des origines exotiques (*i.e.* brine du Trias ; Cal1 et Dol1) et ont circulés épisodiquement dans les réservoirs du Jurassique Moyen, avec des renouvellements probablement important des eaux (au regard des volumes importants de cimentation). Pour conclure cette discussion sur les interactions eau-roche, les données inédites dans le bassin de Paris ont permis de mieux caractériser l'évolution du système paléohydrologique des calcaires du Jurassique moyen au cours du temps, gouverné ici par : (1) des circulations épisodiques d'eaux, (2) un système diagénétique ouvert avec des renouvellements importants des volumes d'eaux entre chaque étape de la réaction.

De plus, afin de mieux illustrer le potentiel de l'utilisation d'une telle approche dans le cadre de l'étude des interactions eau-roche, un jeu de données Δ_{47} complémentaire (Swart *et al.* 2016), et illustratif d'une évolution diagénétique en système fermé, a été ajouté à la figure 6.14 (panneau B). Ces données proviennent des réservoirs dolomitiques de l'Arab Formation et sont quant à elles représentatives d'une diagenèse en système fermé, gouverné par des épisodes de recristallisation continue entre 20 et 130°C, et par des fluides progressivement enrichis en ^{18}O (ici probablement tamponnés par la roche).

Figure. 6.14. A. Comparaison des données $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des calcaires du Jurassique Moyen du Bassin de Paris avec les prédictions des modèles d'interaction eau-roche en système ouvert ou fermé pour des conditions initiales $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -10\text{‰}$ et $W/R = 0.01$. Les compositions isotopiques en oxygène de la calcite et de l'eau présentées en panneaux A et B sont calculées en utilisant les équations de Banner et Hanson, 1990, largement inspiré de Taylor, 1974. Les flèches épaisses bleues et rouges illustrent la tendance générale attendue. Le panneau 2.A illustrent les données observées dans le bassin de Paris et le panneau 2.B celles issues de l'Arab Formation (Swart *et al.* 2016). Nous pouvons constater ici que les $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ du bassin de Paris sont très cohérents avec le modèle d'évolution en système ouvert, tandis que les données sur l'Arab Formation (Swart *et al.*, 2016) coïncident avec un système fermé. Equation de fractionnement eau-calcite d'après Kim et O'Neil, 1997 et dolomite-eau d'après Horita, 2014. Figure modifiée d'après Huntington et Lechter 2015





4. Données supplémentaires sur les carbonates de la bordure Sud-Est et Nord du bassin de Paris

La nature et la température des fluides parents ayant participé à la précipitation des phases de cimentation carbonatée dans le Calcaire du Jurassique Moyen de la bordure Sud-Est et Nord du Bassin de Paris (voir figure 6.15 pour localisation) ont été aussi étudiées par géothermométrie Δ_{47} . Ces calcaires de bordures de bassin correspondent exactement au même intervalle stratigraphique que celui étudié dans le centre du bassin (Jurassique Moyen ; Bathonien/Calovien). Ces calcaires sont alors considérés comme les unités analogues aux réservoirs du depocentre, et présentent en ce sens un intérêt certain pour étudier les analogies/différences entre les fluides ayant gouvernés la diagénèse profonde au centre du bassin et ceux des bordures.

Faute de temps à notre disposition, ces résultats restent préliminaires puisque les données Δ_{47} ne sont pas répliquées suffisamment (en moyenne deux réplicas par échantillons). De plus, l'analyse pétrographique et le séquençage paragenétique de ces échantillons n'ont pas été établis précisément. Nous avons cependant identifié de nombreuses analogies entre les phases diagénétiques observées par pétrographie en cathodoluminescence sur les échantillons du Calcaire de Comblanchien provenant des carrières de Bourgogne (Fig. 6.15. pour localisation géographique) et celles étudiées par Makloufi en 2013 à Ravières dans la formation de l'Oolithe Blanche, distante de 5km. Ainsi, nous proposons, comme illustré en figure 6.16, une corrélation entre la chronologie relative de mise en place des phases diagénétiques dans l'Oolithe Blanche et le Calcaire de Comblanchien en Bourgogne. Cette corrélation est fondée premièrement sur des observations pétrographiques en cathodoluminescence et deuxièmement sur des arguments géochimiques.

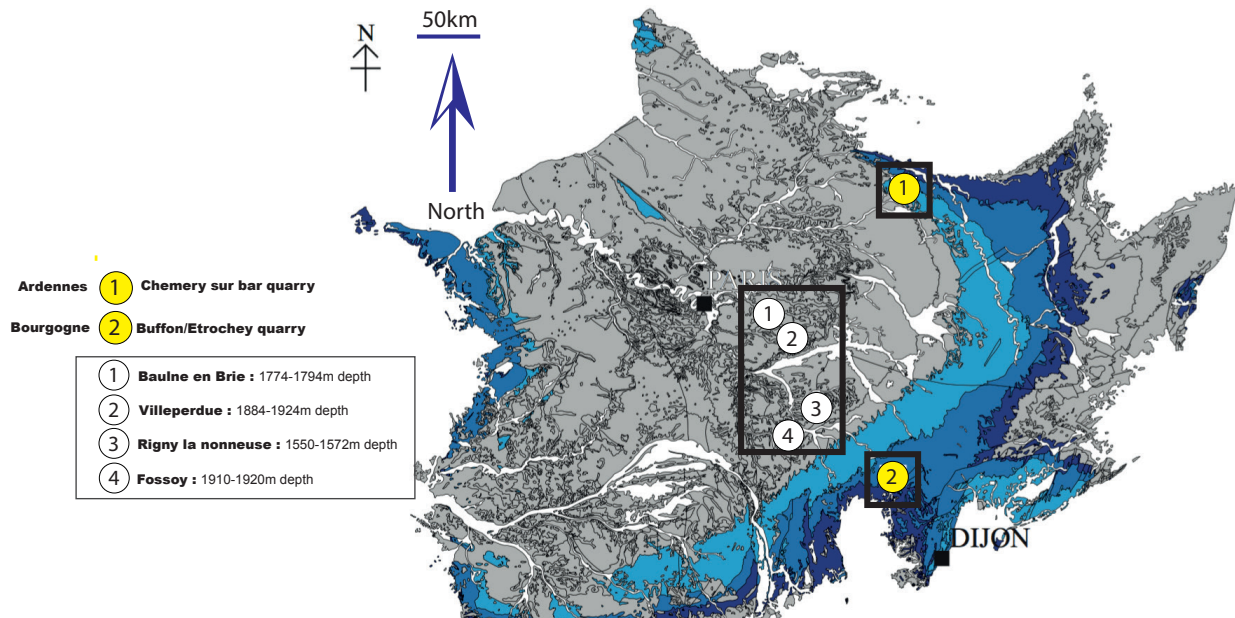


Figure 6.15. Résumé de la localisation géographique des unités calcaires du Jurassique Moyen analysées par géothermométrie Δ_{47} au cours de cette thèse. *Les carottes de subsurface ayant fait l'objet de la publication inclus à ce chapitre sont représentées ici par des ronds à fonds blancs, et numérotées de 1 à 4. Les données additionnelles acquises sur les calcaires à l'affleurement sont localisées par des fonds jaunes, avec le numéro 1 pour les Ardennes (carrière Chemery sur Bar) et numéro 2 pour la Bourgogne (carrière Buffon et Etrochey).*

Le tableau 6.3 et la figure 6.16 synthétise les résultats issus de 24 analyses Δ_{47} (et les compositions $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ associées) réalisées sur 12 échantillons appartenant à 3 générations différentes de ciment dans les calcaires du Jurassique Moyen de Bourgogne (*c.f.* BC1, BC2 et Dedol et 1 bioclaste figure 6.15). Dans cette figure sont également reportées 12 analyses Δ_{47} mesurées sur 6 échantillons de ciments dans le Jurassique moyen en bordure Nord du bassin (Ardenne ; Chémery sur Bar ; voir figure 3.1 pour localisation), tous appartenant à une génération unique de ciment.

Premièrement, il est confortant de retrouver les mêmes gammes de températures Δ_{47} (25°C) et compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (-1.6‰) entre le bioclaste (brachiopodes) collecté dans les calcaires du Jurassique Moyen de Bourgogne et les 3 bioclastes (brachiopodes et bivalve) collectés dans les carottes du dépocentre du bassin de Paris ($T\Delta_{47} = 24, 31$ et 33°C). En effet, bien que ces unités calcaires soient aujourd'hui distantes d'environ 300km, elles ont des âges de dépôt similaires et présentent des environnements très semblables, interprétées comme des environnements de lagon restreints (Gaumet, 1996 ; Javaux, 1992 et Mangenot *et al.* 2017b).

Concernant les phases diagénétiques analysées en Bourgogne, trois groupes se distinguent au regard de leurs valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ et températures Δ_{47} :

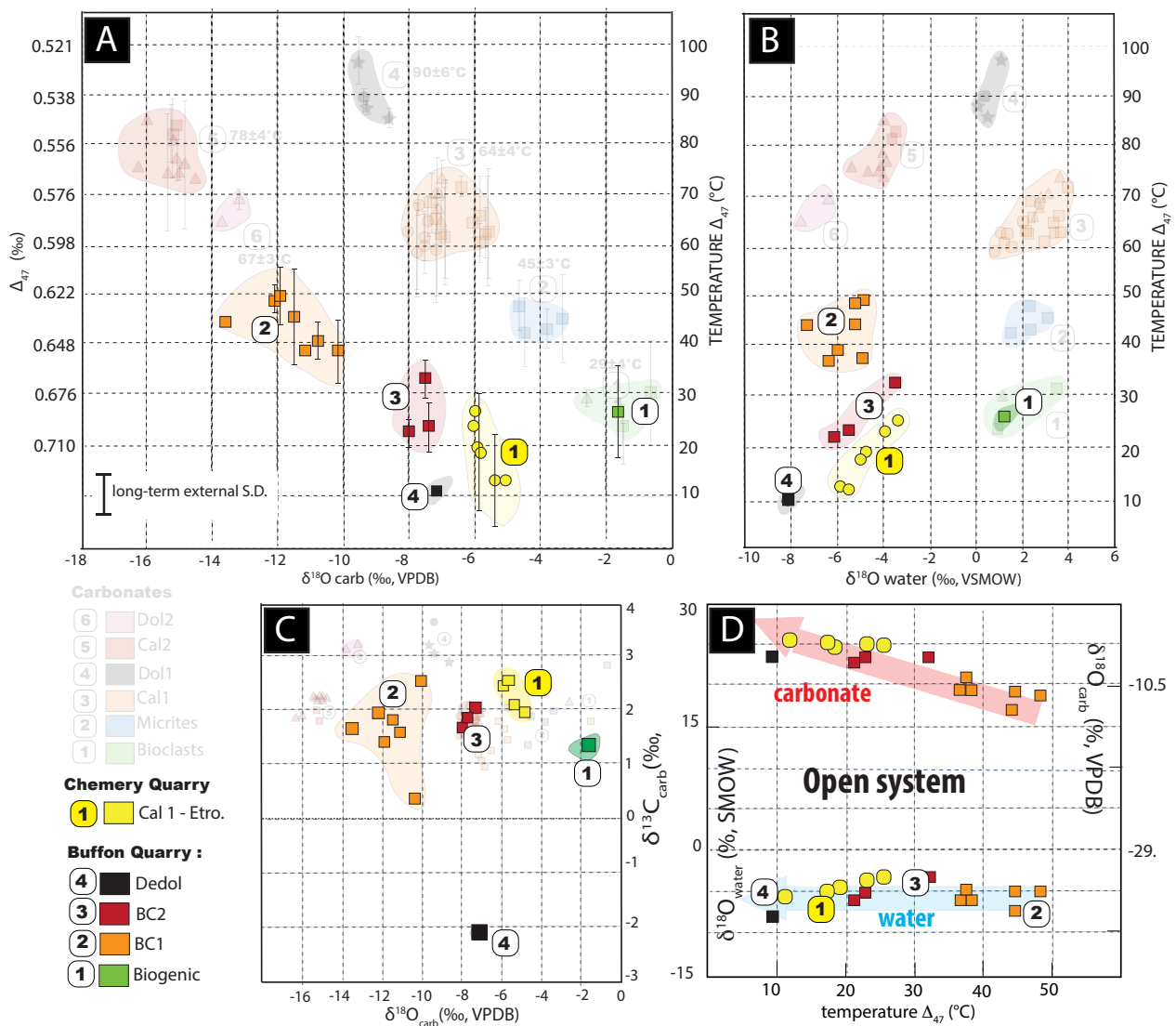
- (1) Une première génération de calcite de blocage, BC1 (orange figure 6.16), avec des températures Δ_{47} les plus élevées de la séquence de cimentation, autour de 42°C et des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de -12‰ (n=7 échantillons). La valeur moyenne de composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculée pour les eaux minéralisatrices est de -5.7‰
- (2) Une deuxième génération (BC2) avec des températures plus faibles proches de 26°C (n=3 échantillons), et des compositions isotopiques en oxygène des carbonates plus enrichies en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = -7.6\text{‰}$). La valeur moyenne de composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des eaux minéralisatrices est de -5.1‰.
- (3) Une dernière phase de calcite qui dédolomitise une dolomite précédente avec une température de 9°C (valeur obtenue sur un seul réplica) et un $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de l'ordre de -7‰, correspondant à une composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ d'environ -8‰.

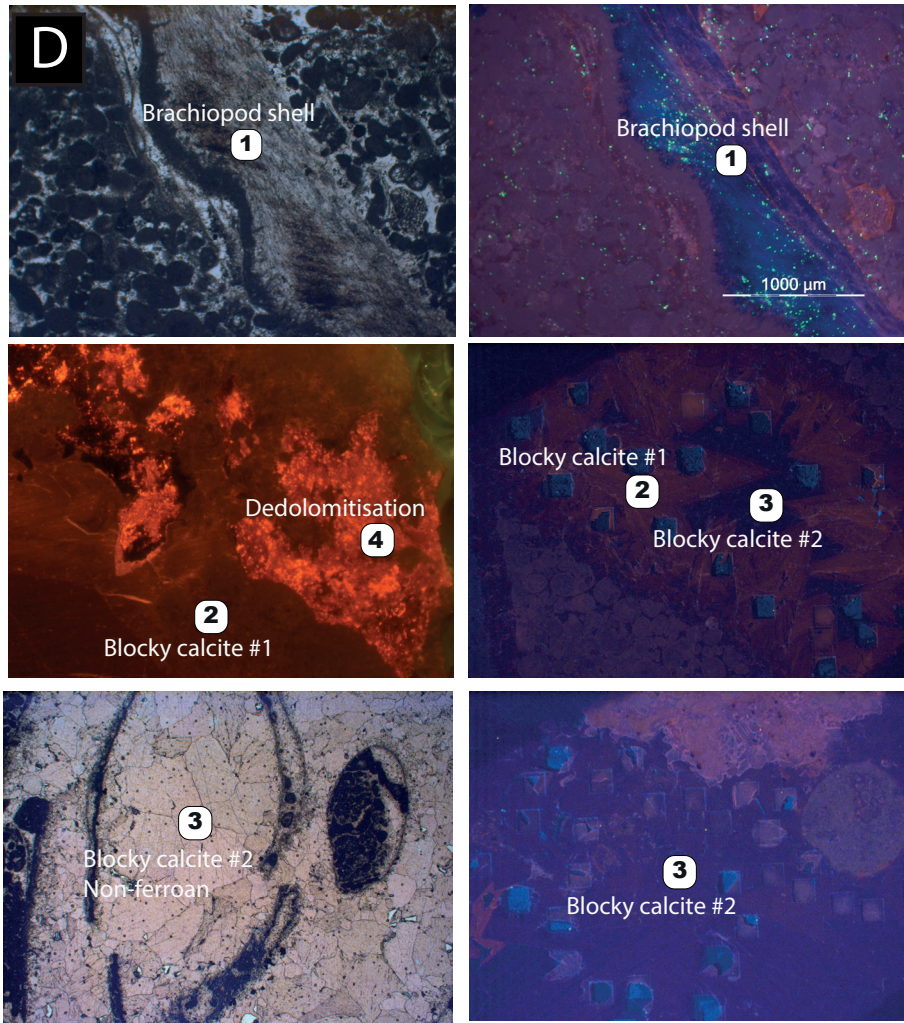
Ces résultats démontrent que la diagenèse des calcaires du Jurassique Moyen de la bordure Sud-Est du bassin a été gouvernée par des régimes thermiques de plus basse température ($<50^\circ\text{C}$), par comparaison aux carbonates du dépôt centre du bassin de Paris (les données Δ_{47} du dépôt-centre sont aussi reportées en translucide sur la figure 6.16). Ces résultats Δ_{47} ne sont pas surprenant car, selon Uriatre, 1997, l'histoire thermique de la bordure SE du bassin est très différente de celle du dépocentre du bassin, avec des température maximale de chauffe inférieures à 50°C .

Les douze analyses Δ_{47} réalisées sur 6 échantillons de ciments diagénétiques des calcaires du Jurassique Moyen des Ardennes indiquent quant à elles une génération unique de cimentation (Call-etro) avec une température d'environ 16°C et des compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de -5.6‰ (n=6 échantillons), ce qui traduit des compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ d'environ -5‰.

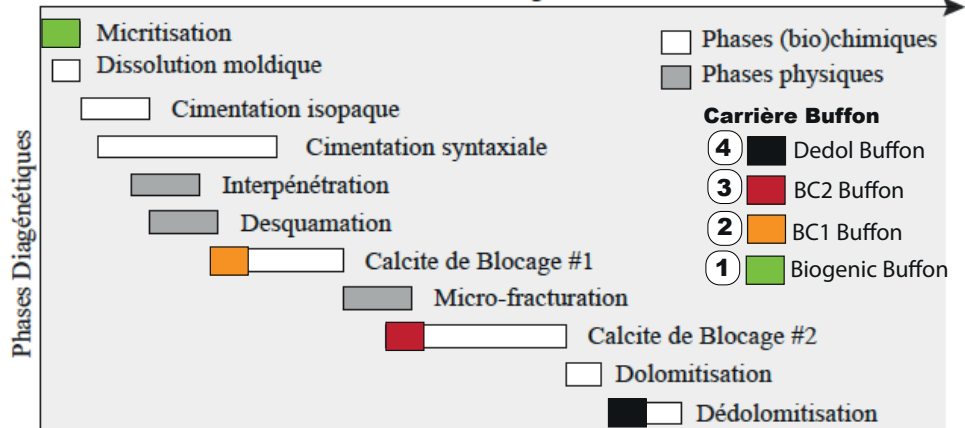
L'ensemble de ce jeu de données révèle que les évolutions diagénétiques des calcaires des bordures Sud-Est et Nord ont été totalement gouvernée par des fluides d'origine météorique, à composition isotopiques en oxygène comprises entre -3.5 et -8‰. Ces données nous permettent donc d'identifier ici une diminution constante des températures (de 42°C à 9°C) suivant l'ordre d'occurrence relatif de ces différentes phases. Ceci atteste que ces différents ciments ont probablement précipité dans le cours du refroidissement du carbonate pendant son exhumation, et les circulations de fluides météoriques qui lui sont associées.

Figure 6.16. Synthèse des résultats pétrographiques et géochimiques acquis sur les carbonates du Jurassique moyen à l’affleurement des bordures Nord et Sud-Est du bassin (Bourgogne et Ardennes). **A.** Evolution des températures Δ_{47} (°C) par rapport à la composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des carbonates (VPDB). Les erreurs reportées représentent ici la déviation standard (1.S.D) sur 2 répliques. La barre d’erreur dans le coin inférieur gauche correspond aux erreurs Δ_{47} à long-terme mesurées sur les standards carbonates dans le cours de cette étude (i.e. 0.017%). Le code couleur utilisé correspond aux différentes phases minérales investiguées, c.f. orange = BC1 Buffon, rouge = BC2 Buffon, noir = calcite de dédolomitisation à Buffon et jaune = Calcite de blocage des Ardennes (Call-etro). Les données isotopiques mesurées dans la partie centrale du Bassin sont aussi reportées en translucides. **B.** Evolution de températures Δ_{47} au regard de la composition isotopique en oxygène des fluides parentaux déduits d’après les $T\Delta_{47}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VSMOW). **C.** Compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ mesurées dans les mêmes carbonates. **D.** Evolution de température Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des différentes phases, illustrant un système hydrogéologique de type ouvert, comme constaté dans le centre du bassin. **E.** Analogie identifiée entre la chronologie relative de mise en place des phases diagénétiques de Bourgogne, entre l’Oolithe Blanche de la carrière de Ravière et la formation des calcaires du Comblanchien de Buffon et Etrochey. **F.** Exemple de photos pétrographiques des phases diagénétiques d’intérêts investiguées dans les carrières de Bourgogne.





E Paragenesis of the oolithe blanche limestone and analogies (colored square) with the Comblanchien limestone at Buffon



CHAPITRE 7

UN NOUVEAU THERMO-CHRONOMÈTRE POUR LES CARBONATES : Δ_{47} / (U-Pb)

1. Contexte et objectifs de l'étude

A notre connaissance, la seule étude qui reporte l'utilisation couplée du thermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb est celle de Methner *et al.* 2016, focalisé sur des carbonates pédogénétiques. L'étude thermo-chronologique $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ de ces carbonates continentaux a permis de révéler une augmentation brutale des températures de surface (environ 11°C) en Amérique du Nord au cours de l'Eocène Moyen (39 à 41 Ma). Ce couplage $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ n'a jamais été appliqué dans le cadre de carbonates diagénétiques précipité en subsurface. Ainsi, ce chapitre présente le premier exemple de l'utilisation combinée du géothermomètre Δ_{47} et du chronomètre U-Pb sur un ensemble de carbonate d'origines variées, et plus particulièrement un ensemble de ciments d'enfouissement précipités à hautes températures (60-90°C). Pour cela, nous avons utilisé le jeu de donnée Δ_{47} déjà publié dans l'article *Sedimentology* (chapitre 6 ; n=45 échantillons), que nous avons ici enrichie par un jeu de donnée de datations U-Pb (n=10 échantillons). L'utilisation du géochronomètre U-Pb nous a ici permis de placer des repères temporels sur l'ensemble des phases de carbonate investiguées, et a conduit à l'élaboration de chemins T-t enregistrés par des roches carbonatées au cours de leur enfouissement et exhumation successive. Les résultats de cette étude sont exposés ici sous la forme d'un article, qui n'a pas encore été soumis (soumission envisagée en novembre 2017). De plus, un essai de reconstitution des gradients géothermiques au cours du temps est également présenté en partie annexe de cet article. Enfin, un jeu de donnée additionnel $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$, acquis sur les carbonates du Jurassique Moyen (Bathonien-Callovien inférieur) de bordures de bassin, est exposé à la fin de ce chapitre.

2. Un nouveau thermochronomètre pour carbonate : $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$

An emerging thermo-chronometer for carbonate-bearing rocks: $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$

Xavier Mangenot^{1,2,*}, Axel Gerdes³, Marta Gasparrini¹, Magali Bonifacie², Virgile Rouchon¹.

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

² Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS

³ Institute of Geosciences, Goethe University, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany

ABSTRACT.

The characterization of the thermal evolution of a sedimentary basin is a milestone for understanding the origin of natural resources (including ores, geothermal energy or hydrocarbons) and for deciphering larger-scale tectonic and geodynamic evolutions. Modern reconstruction of subsurface temperatures mostly relies on two principal thermo-chronometers that are not applicable to carbonates, *i.e.* the apatite fission track and the (U-Th)/He analyses. Here, by coupling carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry and laser ablation U-Pb chronometry methods, we demonstrate the applicability of a first-of-its-kind thermo-chronometer for carbonate bearing-rocks. This methodology was applied on multiple phases of calcite and dolomite precipitated in a Middle Jurassic carbonate formation of the Paris basin subsurface. The collected absolute thermos-chronological data allow to reconstruct a precise thermal history, from near-surface temperatures occurring at sedimentation site during Middle Jurassic times, toward a progressive burial/heating stage (up to 87°C) during Cretaceous followed by a cooling stage (down to 69°C) during the Tertiary uplift of the basin.

The reconstructed time-temperature path is consistent with the thermal scenario independently reconstructed from organic maturity indicators of the underlying Lower Jurassic shales. The data gathered here demonstrate the potential of this thermo-chronology approach to accurately reconstruct the basin thermal histories, with quantifiable uncertainties, and by relying only on carbonate-bearing rocks. Given the widespread occurrence of carbonate in a variety of crustal and sedimentary settings, such approach opens a new realm of thermo-chronological applications.

2.1. Introduction

Deciphering the thermal evolution of sedimentary basins over time requires looking for potential records of past conditions using organic or mineral-based maturity indicators, such as vitrinite reflectance, conodont alteration index, molecular biomarkers, fluid inclusions or apatite fission tracks analyses. Decoding this message from carbonate successions is commonly hampered by the lack of quantitative and direct methods to reconstruct both the timing and the temperature of carbonate minerals crystallization. However, the toolkit of thermo-chronology proxies for carbonate minerals has recently grown to include clumped isotopes paleothermometry (Δ_{47} ; Gosh *et al.* 2006; see Huntington, 2015 for a review) and in-situ U-Pb radiometric dating via laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS ; Li *et al.* 2014 ; Coogan *et al.* 2016). Although these methods are still technically challenging to apply, they can be applied to virtually any carbonate in the full spectrum of geological settings available to sample, and offer tremendous potential to capture a snapshot of the temperature conditions prevailing at the specific time when a carbonate mineral once precipitated or recrystallized. If coupled in a petrographically careful and meaningful way, Δ_{47} and in situ U-Pb dating have the potential to open a new field of thermo-chronological applications. This coupling methodology has never been reported to date on diagenetic carbonates and will be examined here on subsurface carbonates of the Paris basin.

The Paris basin is an intracratonic basin filled in its center by 3000m of sediments (Fig.7.1), with two main permeable petroleum reservoir units; the Late Triassic Chaunoy Formation fluvial sandstones and the Middle Jurassic marine limestones Formation. These Middle Jurassic limestones has been studied by the oil industry and the academic research, making a great deal of geological and hydrological data available (see Mangenot *et al.* 2017b for review). Notably, three interesting features make this limestone unit attractive for testing the new carbonate thermo-chronology method: (i) the previous burial and thermal reconstructions from organic and mineral-based maturity indicators suggest an almost continuous burial/heating up to 85°C followed by a main cooling during uplift (up to 20°C ; Guilhaumou and Gaulier, 1991, Menestrier *et al.* 2005); (ii) the diagenetic evolution of Middle Jurassic limestones is characterized by the occurrence of multiple phases of authigenic carbonate precipitated episodically throughout the geological evolution of these rocks (Worden and Matray, 1995 ; Mangenot *et al.* 2017b) ; and (iii) this limestone unit did not experienced maximum burial temperature up to 100°C (Gaulier and Burrus, 1994), that is a prerequisite to avoid alteration process of Δ_{47} and U-Pb isotopic signature.

2.2. Sample selection and analytical methods

Multiple phases of authigenic calcite and dolomite (Fig. 7.2) were collected from four carbonate cores of the same stratigraphic interval (Upper Bathonian-Lower Callovian; 1920-1550m depth) located in a narrow area (5.000km²) near the basin depocenter, to ensure that all samples experienced similar burial and thermal histories. A well-defined mineral paragenetic sequence was established for these samples from Mangenot *et al.*, 2017a (*c.f.* Fig.7.2).

The investigated carbonate phases consist of : biogenic calcite from brachiopod shells (n=1 sample), the surrounding micrite matrix (n=2 samples), a first calcite cement named Cal1 (n=3), (4) a first saddle dolomite cement, named Dol1 (n=1), (5) a second calcite cement, named Cal2 (n=2), and (6) a second saddle dolomite cement, named Dol2 (n=1), precipitated as Dol1 overgrowths. In order to generate reliable thermo-chronologic dataset and avoid sampling bias, a special care was taken to perform a micro-sampling of each carbonate phase separately and to analyze them independently by Δ_{47} and U-Pb dating . All the Δ_{47} analyses were made at Institut de Physique du Globe in Paris and are already published and discussed in detail in Mangenot *et al.* 2017a and Mangenot *et al.* 2017b. A subset of 10 samples (here reported in Table 7.1 and Fig. 7.3) representative of the different carbonate phases have been selected for U-Pb LA-ICP-MS analyses.

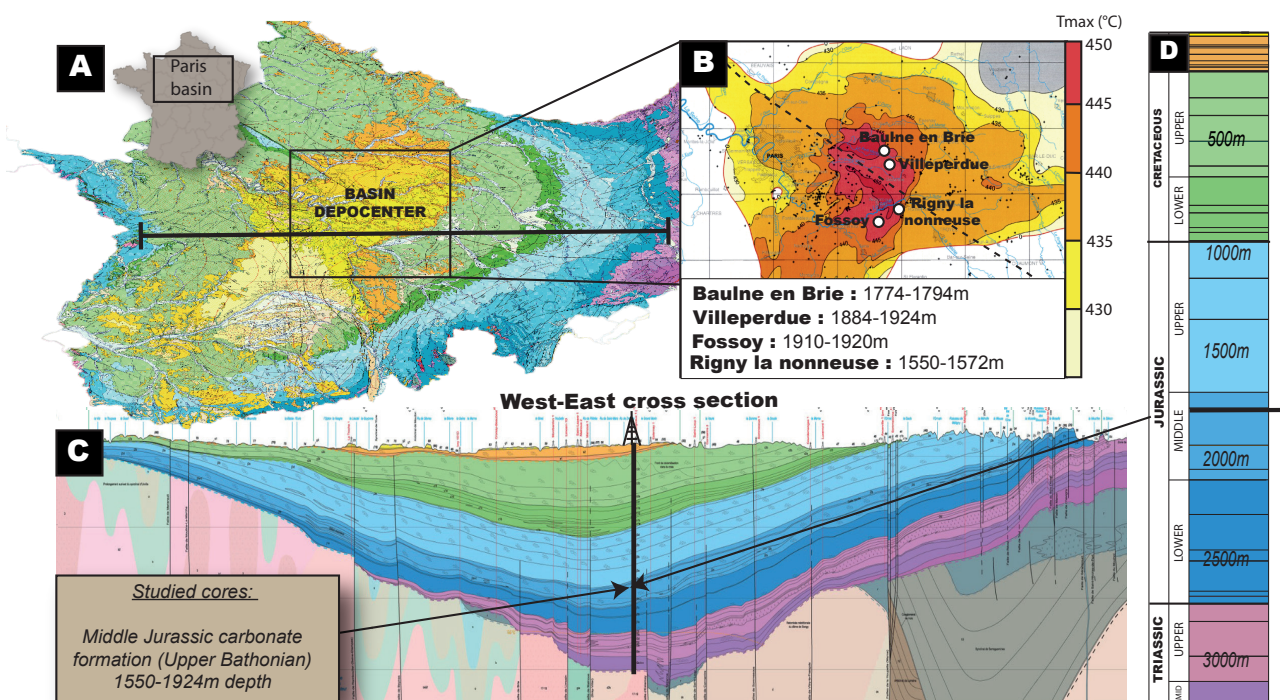


Figure. 7.1. Geological context of the Middle Jurassic limestones of the central part of the Paris basin **A.** Geological map of the Paris basin with location (black frame) of the studied depocentral area. **B.** Map of iso-Tmax from Rock-Eval organic matter pyrolysis for the Lower Toarcian source rocks and location of the four studied well-cores. **C.** West-East geological cross-section of the Paris basin with location of the synthetic stratigraphic column shown in **D.** **D.** Synthetic stratigraphic column of the Paris basin with location of the studied stratigraphic interval. Modified after Mangenot *et al.* (2017) and Gely and Hanot, 2014.

U and Pb isotopic ratios were measured in situ on thin sections (30-40 μ m) by LA-ICP-MS at the Goethe Universität of Frankfurt using the method described in Gerdes and Zeh, (2006). The measurement of the required isotopes (^{238}U , ^{235}U , ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb and ^{232}Th) was achieved using a Thermo-Scientific Element 2 ICP-MS coupled to a Resolution S-155 (Resonetics) 193 nm ArF Excimer laser (CompexPro 102, Coherent) equipped with a two-volume ablation cell (Laurin Technic, Australia). Samples were ablated in a helium atmosphere with a spot size of 213 μ m, a dwell time of 50ms, a fluence of \sim 70-80 mJ and a repetition rate of 8 Hz. Each analysis consisted of 20s background acquisition followed by 20s of sample ablation and 20s washouts. The data were acquired in two different analytical sessions of 3 and 2 days respectively.

The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio was corrected for mass bias ($\sim 0.6\%$) and the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio for inter-element fractionation ($\sim 5\%$), including drift over the sequence time, using the SRM-NIST 614 standard. Due to the carbonate matrix, an additional off-set factor of 0.921 has been applied, as determined using the 254Ma WC-1 carbonate reference material recently presented in Roberts *et al.* 2017. Reported uncertainties (2σ) of the $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio were propagated by quadratic addition of the external reproducibility (2σ) obtained from the carbonate standard during the analytical session and the within-run precision of each analysis (2 SE ; standard error). Multi-spot analysis ($18 < n < 29$) were performed on single carbonate domains previously screened by cathodoluminescence imaging. The ages have been calculated as lower intercepts of the isochrones with the Concordia curve on Terra-Wasserburg plots using Isoplot 3.71 software (www.Isoplot.com)

2.3. Results

The ten selected samples have Δ_{47} values ranging from 0.658 to 0.541‰, corresponding to temperatures ranging from 31 to 87°C. When attributing temperatures to each successive carbonate phase analyzed, they cluster within a precise interval of: $31 \pm 2^\circ\text{C}$ ($n=2$) for the brachiopod shell, $48 \pm 5^\circ\text{C}$ ($n=2$) and $42 \pm 7^\circ\text{C}$ ($n=2$) for the micrites, $58 \pm 9^\circ\text{C}$ ($n=2$), $60 \pm 6^\circ\text{C}$ ($n=2$) and $65 \pm 2^\circ\text{C}$ ($n=3$) for Cal1, $87 \pm 1^\circ\text{C}$ ($n=2$) for Dol1, $75 \pm 9^\circ\text{C}$ ($n=3$) and $77 \pm 3^\circ\text{C}$ ($n=3$) for Cal2 and $69 \pm 2^\circ\text{C}$ ($n=2$) for Dol2. Some of the reported uncertainties are unreasonably low because the carbonate phase analyzed was not voluminous enough to be replicated more than 2-3 times (5mg/replica). However, because these samples belong to a larger database of 45 samples, when the standard deviation calculated for each sample was lower than the uncertainties calculated for the whole cements population (*c.f.* Mangenot *et al.* 2017b), we decided to infer the former uncertainties calculated for population : *i.e.* $\pm 4^\circ\text{C}$ for brachiopods shells ($n=7$); $\pm 3^\circ\text{C}$ for micrites ($n=8$); $\pm 4^\circ\text{C}$ for Cal1 ($n=51$); $\pm 6^\circ\text{C}$ for Dol1 ($n=10$); $\pm 4^\circ\text{C}$ for Cal2 ($n=28$) and $\pm 3^\circ\text{C}$ for Dol2 ($n=3$). Each investigated carbonate phase displays specific cathodoluminescence (Fig. 2) and $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ composition, supporting their different origin and precipitation conditions (Mangenot *et al.*, 2017b).

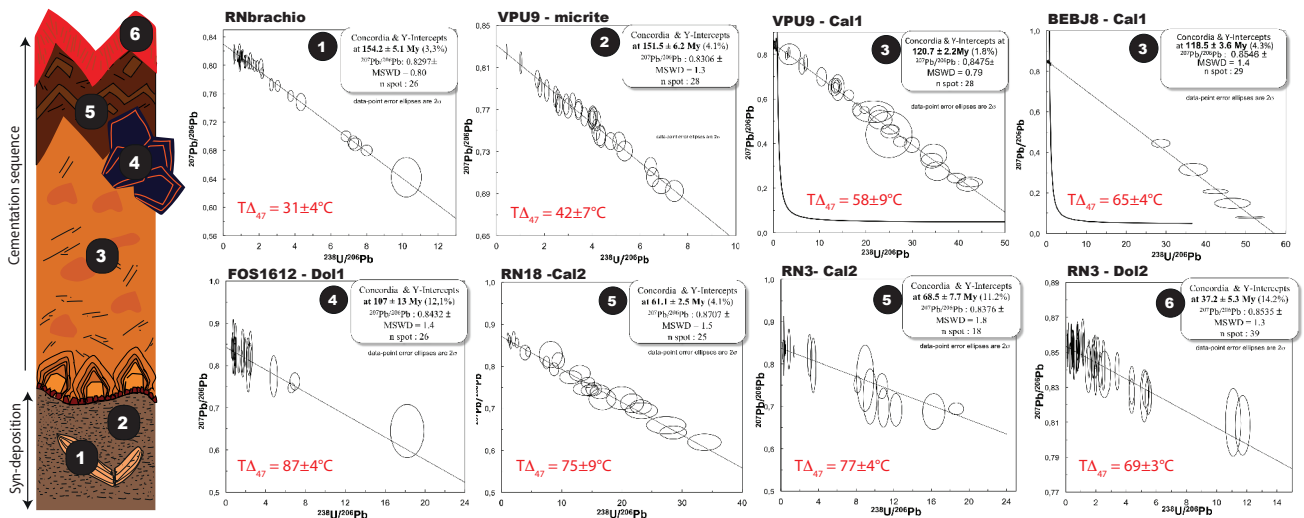


Figure 7.2. Carbonate mineral paragenesis and Tera-Wasserburg diagrams showing the measured $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. Samples are ordered top left to bottom right from oldest to youngest, regardless uncertainty ranges. Numbers 1 to 6 refer to the different carbonates analyzed, also represented in the mineral paragenesis on the left (colors refer to cathodoluminescence response). MSWD represents the mean squared weighted deviates; n is the number of ablation spots measured for each sample. The Δ_{47} temperatures conjointly measured on the companion rock-slab are reported in red. Δ_{47} data from Mangenot *et al.* 2017b. More detail of isochrones are provided in supplementary material (Fig. 7.4)

Sample name	Carbonate phase	Cathodoluminescence colors	Age (Ma)	MSWD ¹	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb ²	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, VPDB) ^{3*}	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, VPDB) ^{3*}	Δ_{47} (CDES, ‰) ^{4*}	Formation temperature (°C) ⁶
RN brachio	Biogenic calcite	non-luminescent	154.2±5.1	0.8	0.8297	-2.61±0.79	2.14±0.11	0.658 ± 0.003	31±4
BEBJ2	Micrite	Dull red	150±16	2.3	0.8275	-4.66±0.01	1.37±0.001	0.628 ± 0.011	48±5
VPU9	Micrite	Dull red	151.5±6.2	1.3	0.8306	-4.54±0.11	1.89±0.04	0.642 ± 0.017	42±7
VPU9	Cal1	Bright orange	120.7±2.2	0.79	0.8475	-7.80±0.01	1.81±0.01	0.600 ± 0.025	58±9
VPU8	Cal1	Bright orange	117.5±5	4.3	0.8546	-7.55±0.01	2.06±0.05	0.597 ± 0.014	60±6
BEBJ8	Cal1	Bright orange	118.5±3.6	1.4	0.8496	-7.23±0.03	1.18±0.02	0.586 ± 0.004	65±4
FOS1612	Dol	non-luminescent	107±13	1.4	0.8440	-9.33±0.02	1.75±0.02	0.541 ± 0.001	87±4
RN18	Cal2	Dull red	61.1±2.5	1.5	0.8707	-16.30±0.05	1.84±0.03	0.564 ± 0.017	75±9
RN3	Cal2	Dull red	68.5±7.7	1.8	0.8376	-15.11±0.07	2.2±0.01	0.561 ± 0.003	77±4
RN3	Dol2	Bright Red	37.2±5.3	1.3	0.8535	-13.24±0.15	3.20±0.01	0.578 ± 0.003	69±3

Table 7.1. Carbonates U-Pb ages and stable isotopes composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Δ_{47}) from the Middle Jurassic rocks of the central part of the Paris basin. Note: (1) MSWD - mean square of weighted deviates. (2) *i*-intercept on the *y* axis is the carbonate initial $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio. (3) VPDB - Vienna Peedee Belemnite. (4) Values relative to the ‘carbon dioxide equilibrium scale’ or CDES. An acid correction factor of 0.092‰ was applied to normalize these data to the 25°C phosphoric acid reaction scale (Henkes *et al.* 2013). Reported errors values on Δ_{47} are calculated with a standard deviation of the mean for each sample (= ±1 S.D). The final uncertainties reported on $T\Delta_{47}$ was calculated based on the highest values between, (1) the standard deviation calculated for each sample or (2) the standard errors calculated for each cements population the samples belong to (see Manganot *et al.* 2017b for more detail) (5) Crystallization temperature are calculated using linear regressions through the Δ_{47} -temperature relationship from Bonifacie *et al.* 2017. * oxygen, carbone and Δ_{47} clumped isotope data from Manganot *et al.* 2017b.

Cathodoluminescence imaging has also guided the selection and analysis of co-genetic carbonate growth zones for U-Pb dating. Suitable domains containing high-U and low-common Pb were targeted with spot analyses using LA-ICP-MS to provide the best achievable precision. The ten measured isochronous datasets display Terra–Wasserburg linear regressions extrapolating to a common initial $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ composition of 0.84 ± 0.012 and mean square weighted deviation values (MSWD) between 0.8 and 2.3. The associated U-Pb ages are between 154 ± 5.1 Ma and 37.2 ± 5.3 Ma, and are systematically younger than the age of the rock deposition (even when uncertainties are considered), here estimated at 166 ± 2 Ma from biostratigraphy (Upper Bathonian - Lower Callovian transition, Discuss Zone; Gaumet *et al.* 1996). When individual carbonate phase are considered separately, the U-Pb age clusters within small age intervals of: (1) 154.2 ± 5.1 Ma for the brachiopod shell, (2) 150.0 ± 16 Ma and 151.5 ± 6.2 Ma for the two micrite samples, (3) 120 ± 2.2 Ma, 117.5 ± 5 Ma and 118.5 ± 3.6 Ma for the three Cal1 samples, (4) 107 ± 13 Ma for Dol1, (5) 61.1 ± 2.5 Ma and 68.5 ± 7.7 Ma for the two Cal2 samples and (6) 37.2 ± 5.3 Ma for Dol2. This succession of younger to older absolute U-Pb ages is in agreement with the relative crystallization order established by petrographic evidences (Manganot *et al.*, 2017b) (*c.f.* mineral paragenesis in Fig.2). Furthermore, when single carbonate phases were analyzed from different cores, *c.f.* sampled tens of km apart, they display overlapping U-Pb ages and Δ_{47} temperatures, this comforting their co-genetic character.

2.4. Interpretation of U-Pb isochrons and Δ_{47} paleotemperatures

Distinct Δ_{47} temperatures (from 31° to 87°C) and U-Pb ages (from 154 Ma to 37.2 Ma) are recorded from six carbonate phases occurring within the same rock unit. The possibility that clumped isotope compositions reflect the thermal reordering of ^{13}C - ^{18}O bonds during burial has been considered and ruled out because of the excellent agreement between independently measured fluid inclusion and Δ_{47} temperature in three samples of this study (*c.f.* Manganot *et al.* 2017a). Three independent arguments allow us to rule out secondary opening of the U-Pb system, *i.e.* after crystallization.

First, the different carbonate phases systematically preserve U-Pb isochrons with low scatter ($0.8 < \text{MSWD} < 2.3$) and significantly different slopes, meaning that the U-Pb system closed at different ages in each phase and remained unaltered since crystallization. Secondly, the recorded succession of older to younger diagenetic U-Pb ages is in agreement with the relative crystallization order established by petrographic evidences (Mangenot *et al.*, 2017b) (*c.f.* mineral paragenesis in Fig.7.2). Third, all the ten measured isochrons extrapolate to a common $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initial composition of 0.84 ± 0.012 which is also concordant with the independently measured initial $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios in Mesozoic and Cenozoic calcite cements (0.85 ± 0.019 in Coogan *et al.* 2016 and 0.82 ± 0.1 in Li *et al.* 2014). Any disturbance of the radiometric system after crystallization, by adding or taking either parent or daughter isotope during fluid-rock interaction, would have generated both a larger scatter around the isochrones ($\text{MSWD} > 3-100$) and/or unrealistic initial $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (Rasbury and Coogan, 2009). However, we cannot rule out that part of the scatter observed around the isochron lines is tied to the duration of the precipitation of calcite or dolomite. Altogether, these observations demonstrate that both Δ_{47} and U-Pb methods preserved information acquired at the time of the carbonate precipitation or its recrystallization.

2.5. Implication for the thermal history reconstruction of the Paris basin

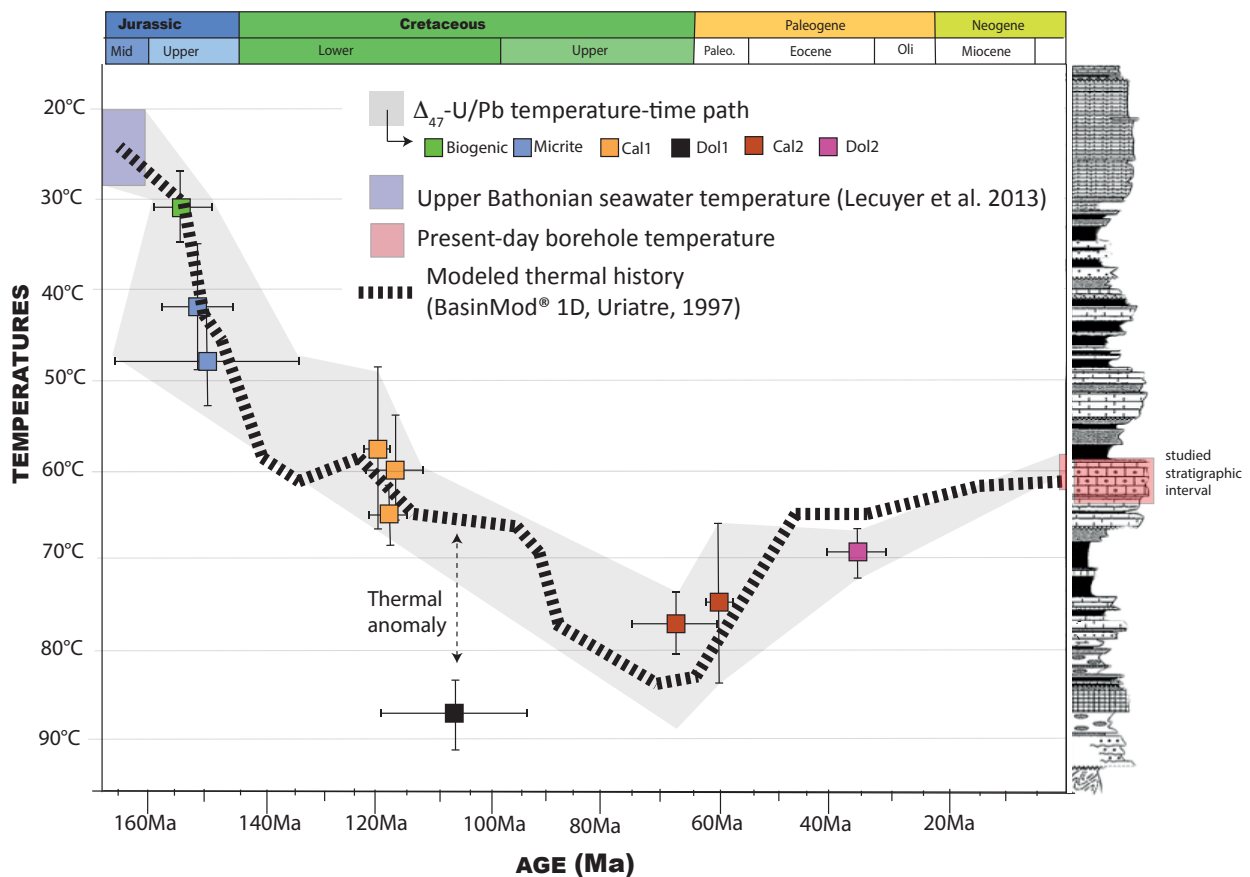


Fig. 7.3. Thermal history of the Middle Jurassic rocks of the Paris basin depocentre from deposition to present day. The black dotted line represents the thermal history modeled from conventional approaches (based on tectonic subsidence evaluation and thermal calibration with organic and inorganic thermometers; Uriarte, 1997). Except for Dol1 samples, the shaded area interpolates the temperature-time data deduced from Δ_{47} and U/Pb analyses on multiple carbonate phases. The temperature offset of the saddle dolomite (Dol1) sample likely reflects precipitation from fluids in thermal disequilibrium with ambient rocks (*i.e.* hydrothermal).

When the $T\Delta_{47}$ and U-Pb ages measured on the ten different carbonate phases are combined (Fig. 7.3), they allow to draw a time-temperature path experienced by the rocks. Each time-temperature couple reflects a snapshot of the temperature conditions which prevailed in the carbonate system at each episodic new event of crystallization. In the Middle Jurassic reservoirs of the Paris basin, the reconstructed time-temperature path starts with temperatures of 31°C and 46°C during Middle and Late Jurassic time, continues with a progressive heating until 64°C in the Aptian-Albian and 87°C in the Albian-Cenomanian and ends with a cooling recorded by temperatures of 71°C at the Cretaceous-Tertiary boundary and 67°C in the Oligocene-Eocene. Except for the Dol1 dolomite cement, this thermal scenario reconstructed from the provided geochemical data (*c.f.* shaded area in Fig. 7.3) agrees with the one previously characterized and modeled in the central part of the Paris basin (black dotted line in Fig. 7.3; Uriarte, 1997). This latter considers a prograde burial history from the thickness, lithologies, and ages of overlying stratigraphic formations, that was calibrated for peak burial temperatures by organic and mineral-based thermal indicators such as vitrinite reflectance and fluid inclusions data. This model was built by making assumptions on a constant heat flow through time (62mW/m² at the basin/basement unconformity).

The good agreement observed between the thermal history reconstructed from the Δ_{47} /U-Pb thermo-chronometer and the previous thermal model (Uriarte, 1997) implies that: (1) the assumptions made by Uriarte (1997) about constant radiogenic heat generation and basal heat flow in the Paris basin through time was correct, and can now be confirm with absolute thermo-chronological data (2) nine of the ten carbonate samples analyzed here have likely formed from fluids in thermal equilibrium with the ambient rocks (3) the new carbonate thermo-chronometer allows capturing the time-temperature history evolution of carbonate-bearing geological units during both heating and cooling stages of the basin evolution, without making pre-requisite hypothesis on the geodynamic, stratigraphic or thermal evolution of the investigated samples.

The 10-20°C temperature offset highlighted by Dol1 sample points to the existence of an episodic thermal anomaly occurring in the Paris basin during Early Cretaceous. This finding can find support in three different geological scenarios. The first one would imply that Middle Jurassic strata may have been buried much more deeply than expected at this period (107 ± 13 Ma). Burial by an additional 300-600m of Late-Jurassic and Early-Cretaceous sediments, coupled with a 35°C/km geothermal gradient, could justify a precipitation temperature of 85-90 °C for Dol 1. This hypothesis is however very unlikely because of the disagreement with the observed thickness of overlying stratigraphic formations (subsidence curve from Guillocheau *et al.* 2000) and the accepted tectonic history of the Paris basin (Perrodon and Zabek, 1991). The second scenario implies a brief increase of basement heat flow that would have increased temperatures in the Middle Jurassic Limestone at a certain time, without burial change. This hypothesis is also unlikely given that it would have also impacted the conventional thermometric indicators such as vitrinite reflectance. The third scenario is that the dolomitizing fluid was locally in thermal disequilibrium with the ambient rocks, suggesting precipitation conditions under a hydrothermal regime - a common scheme for saddle dolomite formation (Spötl and Pitman, 1998). Interestingly, the age reported for Dol1 (107 ± 13 Ma) in the central part of the basin overlaps the ages reported for hydrothermal fluorite from ore deposits (fluorite) in the south-eastern part of the Paris basin (130±15 Ma; Gigoux *et al.* 2015). This age also share similarities with the ages of carbonate cementation (Aptian/Albian; c.113Ma), identified in the Eastern part of the Basin (Brigaud *et al.* 2009; Carpentier *et al.* 2014). Altogether, these studies point to a regional scale evidence fluid circulation events during the Early Cretaceous in the Paris basin, which would correspond to a major tectonic event related to the rifting phase of the Bay of Biscay and southwestern Europe (Ziegler, 1988). This regional scale tectonic event probably facilitated episodic water movements in the entire Paris basin, and their associated mineralization events.

In addition, given the fact the Doll cement contain hydrocarbon-bearing fluid-inclusions (*c.f.* Mangenot *et al.* 2017b), this Early-Cretaceous thermal anomaly has potentially provided an additional source of heating that have generated early maturation (up to 40-60Ma) of the Lower Jurassic source rock in the central part of Paris basin, compared to what was previously expected in this basin (Poulet and Espitalié, 1987). These observations would allow to better evaluate histories of hydrocarbon maturation and migration in the Paris basin.

2.6. Conclusion

Based on a site-specific approach on the Paris basin, this study demonstrates that the coupling of Δ_{47} thermometer and the laser ablation U-Pb chronometer represents a real improvement for studying thermal and fluid-flow histories of carbonate-bearing strata in sedimentary basins. This quantitative thermo-chronometer allowed to reconstruct a detailed time-temperature path of the Middle Jurassic limestone Formation, evolving from near-surface temperatures at sedimentation site during Middle Jurassic times, toward a progressive burial/heating stage (up to 87°C) during Cretaceous, followed by a cooling stage (down to 69°C) during the Tertiary uplift of the basin. In the Paris basin, the reconstructed Δ_{47} /(U-Pb) time-temperature path is consistent with the thermal scenario independently reconstructed from organic maturity indicators of the underlying Lower Jurassic shales. This new thermo-chronometer also allowed to reveal a brief and episodic circulation of fluids in thermal disequilibrium with the ambient rocks during Early Cretaceous (up 10 to 20°C). Given the fact this sample contain hydrocarbon bearing fluid-inclusions, this hydrothermal event would have generated an earlier maturation and migration of petroleum source rocks, that was unsuspected until now. Furthermore, this thermo-chronological approach is easily applicable on a methodological point of view and does not involve pre-requisite hypotheses on the geodynamic, stratigraphic or thermal evolution of the studied basin. This approach may thus deeply change our ability to study carbonate geology and thermal history of sedimentary basins. Given the widespread occurrence of carbonate lithologies, and their ubiquity in a variety of crustal and sedimentary settings, it opens a new realm of low temperature thermochronological applications.

2.7. Acknowledgments

The authors thank Dr. Carine Chaduteau and Dr. Amandine Katz for their help with clumped isotope measurements at IPGP and Richard for assistance in U-Pb analyses. The carbonate well-cores used were available from the IFPEN storage collection of the BEPH (Bureau Exploration-Production d'Hydrocarbures). We thank Dr. Alain Buisson and Pierre André Duboin from Lundin Petroleum for sharing their knowledge on the petroleum reservoirs of the Paris basin.

2.8. Additional information

Discussion on "syn-sedimentary carbonate"

The syn-sedimentary shell and micrite calcite material (Fig.3) are supposed to have precipitated during rock deposition. However, they record U-Pb ages of 154.2±5.1 Ma, 151.5±6.2 and 150±16 Ma, *i.e.* slightly younger than the age of the rock deposition estimated at 164.4±4 Ma (Gaumet *et al.* 1996). The Δ_{47} temperature information for these samples also points out abnormally high temperature (between 31°C and 45°C) for primary marine carbonates (*i.e.* 15-27°; Picard *et al.* 1998; Lecuyer, 2003). Altogether, these thermos-chronological data suggest partial or total recrystallization of these carbonate under shallow burial conditions.

Others petrographic and geochemical arguments confirmed this hypothesis, such as a depleted ^{18}O composition ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ between -2.6 and -4.5‰) compared to marine carbonate precipitated in equilibrium with Middle Jurassic seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ between 1 and -2‰ for LMC shells, Veizer *et al.*, 1999). However, numerous petrographic hints suggest that all the other carbonate phases of the paragenesis (Cal1, Dol1, Cal2, Dol2) were precipitated as pore-filling cements and was not affected by recrystallization issues.

COMPILATION OF ALL ISOCHRONS

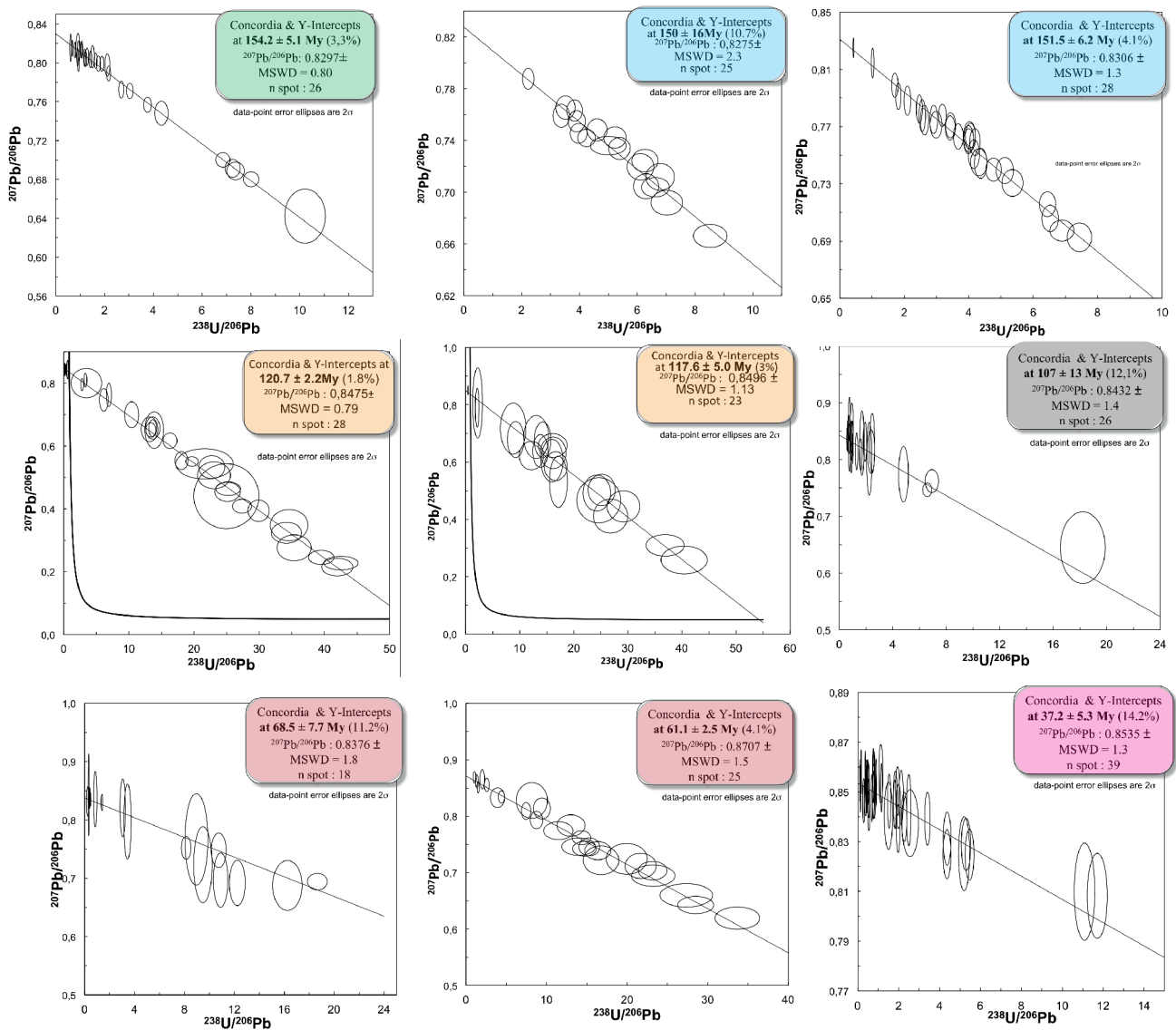


Figure 7.4. « Small Scale Isochrons » (Terra-Wasserburg diagrams) obtenues dans les différentes phases carbonatées des calcaires du Comblanchien de la partie centrale du Bassin de Paris. Le code couleur correspond aux différentes phases investiguées, avec calcite biogénique représentée en vert, les micrites en bleu, le ciment de blocage Cal1 en orange, Dol1 en gris, Cal2 en rouge et Dol2 en violet. Nous pouvons constater que les âges U-Pb sont de plus en plus jeunes suivant l'ordre paragénétique établis entre ces différentes phases. MSWD compris entre 2.3 et 0.78. Ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initiaux entre 0.827 et 0.871.

3. Evolution des gradients géothermiques au cours du temps

Le thermochronomètre Δ_{47} /(U-Pb) nous renseigne ici une succession de couples T-t (n=10) capturés à différents moments ponctuels de précipitation ou de recristallisation du système carbonaté, et ce sans faire aucune hypothèse au préalable sur l'évolution de la subsidence ou de la thermicité des réservoirs. Il est possible d'aller plus en détail dans l'interprétation de ces données, en intégrant l'historique d'enfouissement des réservoirs (subsidence), pour ainsi proposer des estimations de l'évolution des gradients géothermiques au cours du temps. Pour ce calcul, différentes hypothèses doivent être établies :

- La première consiste à estimer une profondeur d'enfouissement pour chaque âge U-Pb mesuré. Nous avons ici utilisé la courbe d'enfouissement au cours du temps calculé par Robin, 1991 pour les calcaires du Jurassique Moyen, et décompacté ensuite par Uriatre, 1997 dans un puit de référence situé dans la partie centrale du bassin de Paris (*c.f.* Arrentière ; voir Fig. 3.1 pour localisation).
- La deuxième hypothèse consiste à estimer des paléotempératures de surface pour chaque âge U-Pb, et propre à la zone d'étude du bassin de Paris. Nous avons ainsi considéré une latitude évoluant entre 30°C et 45° pour le bassin de Paris (calculé d'après le modèle de Van Hinsbergen *et al.*, 2015) et estimé des paléotempératures de surface associée entre 18 et 12°C (d'après le modèle de Wygrala, 1986).

L'équation qui permet le calcul final des paléogradients géothermiques en fonction de ces différents paramètres est exprimé ci-dessous :

$$\text{Paléo-gradient géothermique (°C/km)} = (T_{\text{enfouissement}}^t - T_{\text{surface}}^t) / \text{profondeur}^t$$

Avec $T_{\text{enfouissement}}^t = T_{\Delta_{47}}$ mesurée à un temps t, qui correspond ici à l'âge U-Pb ;

T_{surface}^t = température de surface supposée au même temps t

Profondeur^t = profondeur d'enfouissement au même temps t

Burial depth (m)	Sample Carbonate phase	U-Pb age (Ma)	Δ_{47} temp (°C)	Paleolatitude Degree	Surface temp (°C)	Geo. Grad. (°C/km)
831	BEBJ2 - micrite	150	48	32°	16	38.5
831	VPU9 - micrite	151.5	42	32°	16	31.3
1175	VPU9 - Cal1	120	58	37°	16.5	35.3
1175	VPU8 - Cal1	117	60	37°	16.5	37.0
1175	BEBJ8 - Cal1	118	65	37°	16.5	41.3
1273	FOS1612 - dol1	107	87	40°	18	54.2
1771	RN18 - Cal2	61	75	38°	17	32.7
1842	RN3 - Cal2	68	77	38°	17.5	32.3
1700	RN3 - Dol2	37	69	42°	12	33.5

Tableau 7.2. Données utilisées dans le calcul des paléogradients géothermiques. Profondeurs d'enfouissement d'après Robin, 1991 et Uriatre, 1997 et température de surface d'après modèle de Van Hinsbergen *et al.* 2015 et Wygrala, 1986. Données Δ_{47} et U-Pb d'après cette étude (chapitre 7).

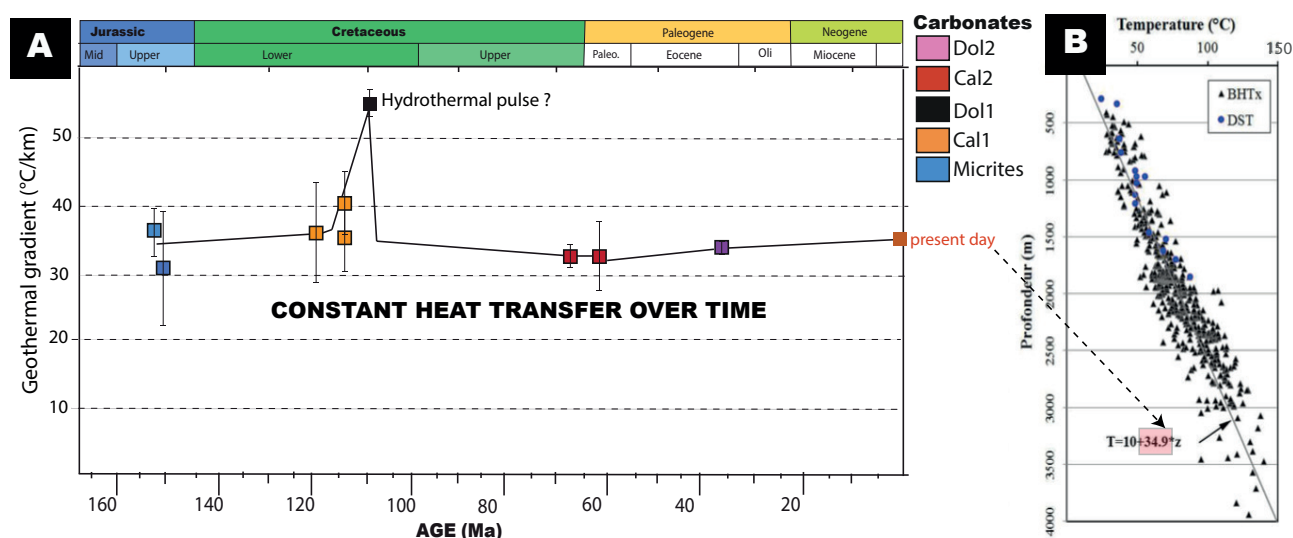


Figure 7.5. Evolution des gradients géothermiques au cours du temps calculé par $\Delta_{47}/(U-Pb)$ dans les calcaires de la formation du Comblanchien du centre du bassin de Paris. A) Gradients géothermiques calculés pour chaque phase de carbonate, et reporté ici en fonction des âge U-Pb. B) Gradient géothermique (34.9°C) régional mesuré à l'actuel sur plus de 480 mesures de température de forage (Bontes et al. 2013).

Ces paléogradients ont été calculés indépendamment sur les différentes phases carbonatées des réservoirs du Jurassique Moyen. Les résultats sont reportés dans le tableau 7.2 et synthétisés dans la figure 7.5. A l'exception de Dol1, ces données montrent de valeurs comprises entre 31°C/km et 41°C/km, et démontrent qu'il y a eu peu d'évolution des gradients géothermiques au cours du temps dans les réservoirs Jurassique du centre du bassin. Ceci signifie que le transfert de chaleur dans le bassin a été constant au cours du temps. Veuillez noter que ces calculs ne reflètent qu'un différentiel de température en deux points verticaux (Z_0 = surface et Z_1 = Jurassique moyen), qui serait par la suite bénéfique de compléter avec un troisième point de calage en Z_2 , idéalement situé dans les réservoirs du Trias plus profonds (2500m à l'actuel dans le depotcentre). Néanmoins, les résultats de ces calculs montrent des valeurs très cohérentes par rapport au gradient géothermique actuel du Bassin de Paris, mesuré à 34°C/km sur la base de 480 températures de forage (Voir figure 7.5 et Bonte al. 2013). Ces gradients géothermiques déduits dans la formation dans le Jurassique Moyen d'après le thermochronomètre $\Delta_{47}/(U-Pb)$ reflètent en réalité des températures de fluides, ce qui amène au calcul novateur de gradients géothermiques prenant en considération les circulations de fluide et les transports de chaleur par convection. Ceci justifie d'ailleurs l'augmentation brutale du gradient géothermique observée au niveau de Dol1 (53°C/km), que nous avons interprété comme le témoin de circulations hydrothermales de fluides en déséquilibre thermique avec l'encaissant (voir article inclus au chapitre 7 pour explications détaillées).

4. Resultats thermo-chronologiques sur les calcaires du Jurassique Moyen de la bordure Sud-Esy du bassin de Paris

La même approche thermo-chronologique $\Delta_{47}/(U-Pb)$ a été testée ici sur quatre échantillons de calcaire du Jurassique Moyen provenant des carrières de la bordure SE du bassin de Paris (Bourgogne – localité de Buffon/Etrochey, voir Fig. 3.1 et 6.15 pour localisation). Ces résultats ne seront pas détaillés ici et sont synthétisés en figure 7.6.

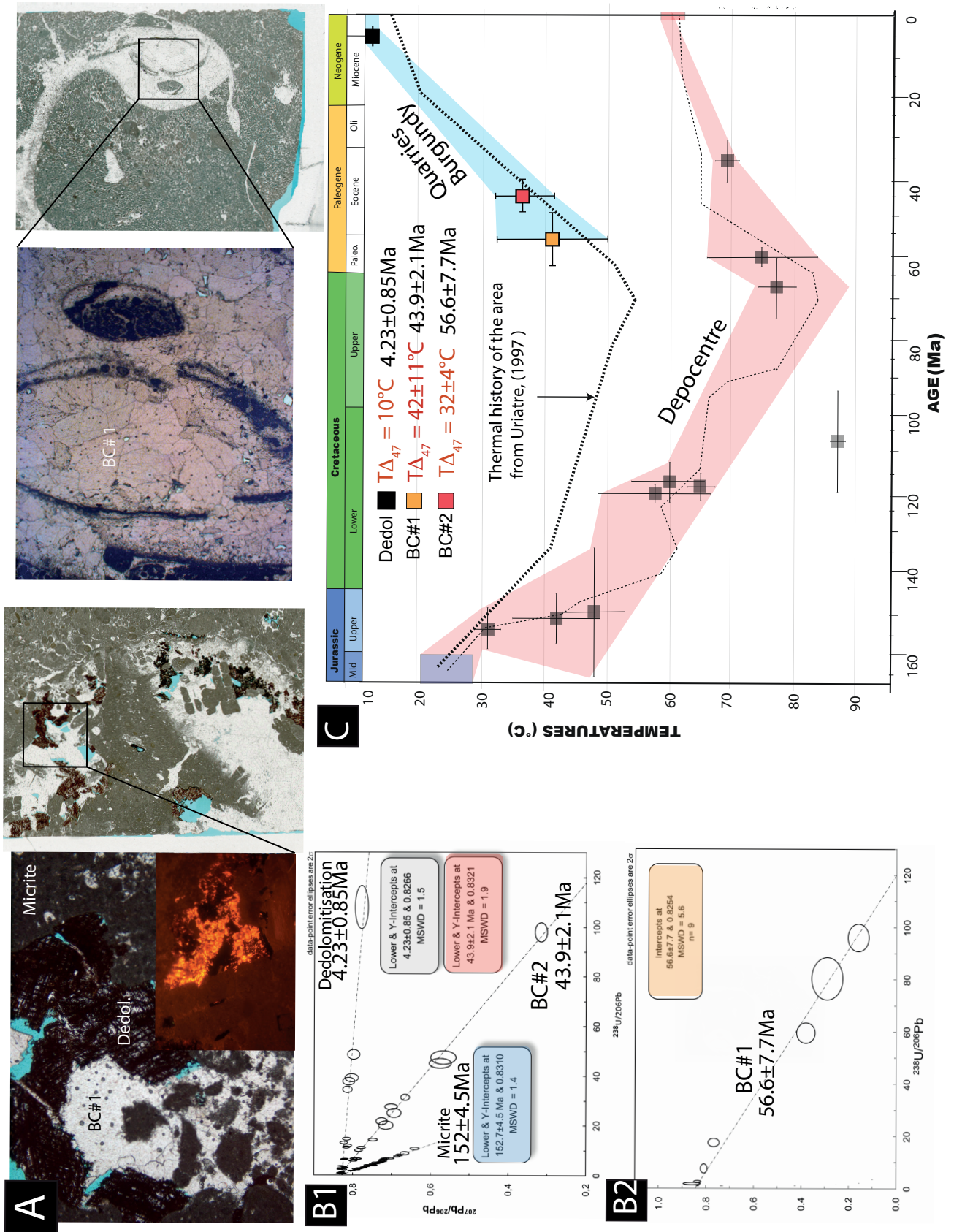


Figure 7.6. Résultats thermo-chronologiques Δ_{47} -(U-Pb) sur les calcaires du Jurassique moyen de Bourgogne (Fig. 3.1 pour localisation). A) Microphotographies des phases diagénétiques analysées par U-Pb B) SSI Isochrones (Terra-Wasserburg) mesurées sur les ciments de Bourgogne. Le panneau B1 correspond à une lame mince (Etrochey) sur laquelle nous avons mesuré trois isochrones (bleu = micrite ; rouge = Cal2, noir = dédolomitisation) présentant des pentes très différentes et des ratios $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ initiaux identiques. Le panneau B2 est une isochrone mesurée sur une calcite de blocage à la carrière de Buffon. C) Synthèse des histoires thermiques reconstruite d'après le thermochronomètre Δ_{47} -(U-Pb) – bleu = bordure-Bourgogne ; rouge = centre du bassin.

Les échantillons datés par U-Pb avaient au préalable fait l'objet d'une analyse thermométrique par Δ_{47} . Comme nous l'avions présumé dans les données additionnelles du chapitre 6, la calibration temporelle par U-Pb de ces phases diagénétiques a confirmé qu'il s'agit bien de ciments précipités pendant la phase de refroidissement Cénozoïque du bassin (lié à l'exhumation). Pour rappel, l'analyse Δ_{47} de ces ciments (voir paragraphe 6.4 et figure 6.5) avait permis de mettre en évidence des fluides parentaux à composition $\delta^{18}\text{O}$ négatives ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ variable entre -3.5 et -8‰ en fonction des différentes générations de ciments). Ceci est en cohérence avec l'hypothèse d'infiltration d'eaux météoriques pendant l'exhumation du bassin.

Ces résultats thermo-chronologiques sur les bordures permettent de tirer trois conclusions majeures :

- Le chemin T-t reconstruit en Bourgogne d'après l'étude combinée Δ_{47} -(U-Pb), est en accord avec l'histoire thermique de la zone supposée d'après la modélisation thermique de Uriatre, 1997. Ceci suggère indirectement que les carbonates étudiés ici ont précipité par des fluides en équilibre thermique avec la roche encaissante (e.g. pas de refroidissement induit par les infiltrations d'eaux météoriques froides).
- Le chemin T-t ainsi reconstruit indique un refroidissement en Bourgogne de l'ordre de 30°C en 50Ma. Ceci se traduit, en considérant un gradient géothermique constant de 35°C/km et des températures de surface diminuants de 18°C à 12°C pendant le Cénozoïque, par une épaisseur de sédiment érodée d'environ 750m. Cette estimation d'épaisseur érodée est légèrement supérieure à celle faite par Barbarand *et al.*, (2013) dans la même zone d'étude, *i.e.* quantifié entre 500 et 700m d'après l'étude des traces de fission du socle.
- La pente de la courbe T-t reconstruite sur la bordure SE du bassin (*c.f.* Fig. 7.6.C), correspondant à la phase de refroidissement, est différente de la pente de la courbe T-t reconstruite dans le depocentre. Ces données suggèrent des vitesses de refroidissement estimées à 0,28°C/Ma pour le centre et à 0,64°C/Ma pour les bordures, soit plus de 2 fois supérieur sur les bordures. Cette observation est en accord avec l'effet de la compression alpine, qui a probablement générée des surrections/érosions plus conséquente, et plus rapide, en bordure de bassin que dans la partie centrale (Guillocheau *et al.* 2000).
- Enfin, cette étude annexe démontre que le thermochronomètre Δ_{47} -(U-Pb) est également applicable sur des carbonates de très basses températures, *i.e.* précipités dans la gamme de 0-50°C. Cette nouvelle approche comble ainsi un hiatus qui existait dans les gammes 0-50°C ; avec l'utilisation des traces de fission réservé à la gamme 70-110°C et l'étude des inclusions fluides (>50°C). Ceci ouvre un champ d'application nouveau et novateur en thermochronologie de très basse température.

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

1. Conclusions générales

Un des objectifs de cette thèse était de tester le potentiel du géothermomètre Δ_{47} ainsi que de la datation U-Pb sur lame mince, pour l'étude de la diagenèse de carbonates de bassins sédimentaires. Le deuxième objectif principal était de préciser l'histoire diagénétique, thermique, et hydrogéologique du bassin de Paris. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur les calcaires du Jurassique Moyen du dépo-centre du Bassin de Paris. Cette unité stratigraphique offrait en effet l'opportunité d'étudier différentes générations de carbonates authigènes, d'origines très différentes, et précipitées dans une même roche à différents moments de son évolution géologique. Le couplage Δ_{47} /U-Pb ainsi que notre approche multidisciplinaire reliant pétrographie, sédimentologie, géochimie, hydrologie ainsi que l'étude des inclusions fluides (par micro-thermométrie et analyse directe des compositions isotopiques stables $\delta^{18}\text{O}$ et d^2H des inclusions), a permis d'apporter des éléments de réponse de premier ordre, tant sur des questions d'ordre méthodologique, que sur les implications géologiques. Les conclusions majeures de ce travail sont les suivantes :

1. A partir de l'étude combinée des géothermomètres Δ_{47} et des inclusions fluides, nous avons établi une très bonne concordance entre plusieurs paramètres mesurés indépendamment (température, salinité, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$). Premièrement, la comparaison des températures Δ_{47} avec celles issues de la microthermométrie des inclusions fluides (FIM) sur des ciments de calcite et de dolomite précipités dans la gamme 60-100°C, a montré des résultats en très bonne adéquation ($\pm 3\text{-}5^\circ\text{C}$) entre les températures d'homogénéisation et les $T\Delta_{47}$. Ces résultats ont confirmé différents aspects, tant méthodologiques qu'applicatifs, sur le thermomètre Δ_{47} : i) une validation de la calibration expérimentale $\Delta_{47} - T$ de Bonifacie et al. 2017 sur des calcites et des dolomites naturelles. ii) Les fluides à salinités élevées (>15 wt. % NaCl eq.) ne semblent pas affecter les signatures Δ_{47} de carbonates diagénétiques et enfin iii) une confirmation d'absence de rééquilibration thermique des compositions Δ_{47} , mesurées dans les différents carbonates investigués. Cette étude a également mis en avant une très bonne concordance entre les valeurs de salinité mesurées dans les inclusions fluides et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ estimées d'après le Δ_{47} . Enfin, une étude annexe a démontré un très bon accord entre les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculées grâce aux données de Δ_{47} et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des carbonates d'une part, avec les compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ mesurées directement dans les micro-volumes d'eau piégés dans les inclusions fluides de ces mêmes échantillons d'autre part (voir chapitre 5.3, Fig. 5.11). Ceci confirme aussi, et de manière indépendante, la justesse des températures obtenues via les données de Δ_{47} . L'ensemble de ces résultats confirme qu'une donnée de Δ_{47} permet de reconstruire simultanément, et avec une grande précision, (1) la température de formation des ciments de calcite et de dolomite diagénétiques (dans la gamme 60-100°C) et (2) la composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des fluides diagénétiques qui ont précipité ces carbonates (avec une précision de l'ordre de $\pm 1\text{‰}$). Ces résultats ont été une clé de voûte pour les applications géologiques qui ont suivi.

2. Confiant vis-à-vis de la qualité des informations fournies par le Δ_{47} , nous nous sommes ensuite intéressés à un exemple applicatif du Δ_{47} à des fins de reconstitution des histoires diagénétiques, thermiques, et de circulations des fluides dans les calcaires du Jurassique Moyen du centre du bassin. A notre connaissance, l'étude présentée en Chapitre 6 regroupe la plus importante base de données Δ_{47} jamais publiée à ce jour pour l'étude de la diagenèse d'un même bassin ($n=45$). Le géothermomètre Δ_{47} nous a fourni une vision inédite et très détaillée sur (1) la température de formation de l'ensemble des carbonates authigènes (c'est à dire 6 générations différentes), et (2) la composition isotopique en oxygène $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des eaux minéralisantes.

Cette étude a permis de révéler que les différentes générations de carbonates préservent des températures Δ_{47} très différentes, avec des valeurs de $29\pm 4^\circ\text{C}$ ($n=3$) pour la calcite biogénique, $45\pm 5^\circ\text{C}$ pour les micrites ($n=4$), $64\pm 4^\circ\text{C}$ ($n=21$) pour Cal1, $90\pm 6^\circ\text{C}$ ($n=5$) pour Dol1, $78\pm 4^\circ\text{C}$ ($n=11$) pour Cal2 et $67\pm 3^\circ\text{C}$ ($n=2$) pour Dol2. Le géothermomètre Δ_{47} a été ici décisif, car il a permis, sans faire aucune hypothèse au préalable, de quantifier non seulement la température des environnements de dépôts des carbonates, mais également l'histoire des processus diagénétiques précoces à tardifs. Un tel niveau de connaissance était en effet inachevable avec les méthodes de thermométrie conventionnelles ($\delta^{18}\text{O}$, inclusions fluides) qui sont trop souvent biaisées par les hypothèses importantes à préétablir sur la composition $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ des eaux, et/ou les conditions de paléopressions dans les réservoirs. Dans cette étude, les différentes générations de carbonates ont été datées par les principes de datation relative et indirecte (voir chapitre 1, paragraphe 2.5), en estimant des âges de cristallisation par comparaison entre les $T\Delta_{47}$ et l'histoire thermique précédemment modélisée pour ces réservoirs. Cette datation a conduit à l'estimation d'âges de circulation de fluide qui coïncident avec des phases tectoniques reconnues à l'échelle du bassin. De plus, le couplage des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculées d'après le Δ_{47} et des salinités mesurées dans les inclusions fluides a conduit à une caractérisation très détaillée de l'origine de ces fluides et de l'histoire hydrogéologique des réservoirs. Celle-ci constitue en deux remontés ponctuelles de saumures profondes avec des salinités élevées (entre 10 et 15% wt. % NaCl eq.) et des compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} > 0\text{‰}$, suivi par deux infiltrations météoriques postérieures avec des salinités plus faibles (entre 10% et 0% wt. % NaCl eq.) et des compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ caractéristiques d'eaux météoriques de surface ($-8\text{‰} > \delta^{18}\text{O}_{\text{water}} > -3.5\text{‰}$). Plus globalement, cette étude applicative démontre le potentiel du géothermomètre Δ_{47} pour reconstituer simultanément les histoires thermiques et hydrogéologique des réservoirs carbonatés de bassins sédimentaires, permettant d'atteindre un niveau de connaissance inégalé en diagenèse.

3. La troisième contribution majeure de cette thèse concerne la datation U-Pb de carbonates sur lame mince par ablation laser et ICP-MS. L'ensemble des différentes générations de carbonate investiguées précédemment par géothermométrie Δ_{47} ont été datées avec succès par la méthode U-Pb, permettant ainsi leurs calages temporels dans un référentiel de temps absolu. Les âges obtenus se sont montrés très précis et reproductibles (incertitudes variables entre 2 et 15 %) et correspondent aux âges précédemment estimés d'après la méthode de datation indirecte (*NB* : pour 9 des 10 échantillons investigués). Ainsi, il a été possible, pour chaque génération de carbonate, d'attribuer une valeur d'âge U-Pb aux températures $T\Delta_{47}$ mesurées auparavant. Ceci a permis l'élaboration d'un nouveau thermochronomètre $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ pour carbonates (voir chapitre 7, Fig. 7.3). Cette nouvelle approche a révélé un fort potentiel pour l'élaboration des chemins température-temps enregistrés par des roches carbonatées dans le cours de l'évolution géologique du bassin de Paris. Ce nouveau thermochronomètre a aussi permis le calcul de l'évolution du gradient géothermique au cours du temps, et a révélé l'existence d'un pic de flux de chaleur vraisemblablement induit par des circulations hydrothermales au Crétacé Inférieur (voir Fig. 7.5). Ces circulations hydrothermales étaient indétectables sur la base des indicateurs thermiques conventionnels, qui sont basés sur des réactions cinétiques cumulative ne permettant pas d'identifier des événements thermiques de trop courte durée (e.g. réflectance de la vitrinite, voir paragraphe 1.2). Outre le cas spécifique du bassin de Paris, cette étude démontre une approche originale et inédite de quantification thermo-chronologique de la diagenèse des carbonates.

4. En complément de cette étude dans le centre du bassin de Paris, des résultats thermo-chronologiques additionnels ont été obtenus sur les calcaires du Jurassique Moyen de la bordure Sud-Est du bassin. La même approche thermo-chronologique $\Delta_{47}/(U-Pb)$ a été appliquée sur quatre échantillons diagénétiques provenant des carrières à l’affleurement de la bordure SE du bassin de Paris (c.f. Bourgogne ; figure 3.1 pour localisation). Les résultats $\Delta_{47}/(U-Pb)$ ont révélés une histoire thermique très différente comparée à celle du centre du bassin, avec un chemin température-temps (T-t) qui est ici partiellement reconstruit, mais caractérisé par des températures n’excédant pas les 50°C. Ce chemin T-t suggéré d’après l’approche $\Delta_{47}/(U-Pb)$ est en accord avec l’histoire thermique supposée de la zone d’étude (Uriatre, 1997). De plus, le thermomètre Δ_{47} a démontré que l’ensemble des phases investiguées ont été précipitées par des fluides météoriques lors de la phase de refroidissement des carbonates (i.e. exhumation du bassin), ce qui confirme l’occurrence d’infiltrations météoriques à échelle régionale pendant l’exhumation Cénozoïque du bassin. Cette étude annexe démontre aussi que ce thermochronomètre est applicable aux carbonates de basses températures, i.e. précipités dans la gamme de 10-50°C. Au-delà des cas d’application propres au bassin de Paris, la combinaison de ces approches de thermométrie Δ_{47} et de datation ouvre un champ d’application nouveau en thermochronologie de basse température (ici démontré dans la gamme 10-100°C). Cette nouvelle méthode thermo-chronologique comble le hiatus qui existe avec l’utilisation des traces de fission des apatites, réservée à la gamme 70-110°C, et l’étude des inclusions fluides des carbonates qui n’est pas applicable à des températures inférieures à 50°C (c.f. métastabilité). Cette approche présente en ce sens un potentiel énorme pour étudier l’évolution géologique, thermique et structurale des bassins sédimentaires.

2. Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples, et peuvent être regroupées en deux catégories : (1) les perspectives liées au cas d’étude du Bassin de Paris (2) les perspectives d’application en lien avec le développement du thermochronomètre $\Delta_{47}/(U-Pb)$. Quelques-unes de ces idées sont exposées ci-dessous.

2.1. Perspectives propres au bassin de Paris

2.1.1. Etude $\Delta_{47}/(U-Pb)$ des ciments carbonatés dans les faciès détritiques du Trias

Au cours de cette thèse, nous avons fait quelques essais de datation U-Pb de ciments carbonatés dans la Formation des « conglomérats principaux » d’âge Scythian du bassin de Paris (Trias inférieur ; 245-250Ma). L’analyse pétrographique par cathodoluminescence a permis d’identifier 3 phases carbonatées (voir Fig. 8.1): (1) une première génération de ciments de calcite non-luminescente (2) une deuxième génération de ciments de calcite à luminescence orange vif, qui se développe en surcroissance de la première génération (3) une phase de dolomitisation à luminescence rouge vif. Les essais de datation de ces phases diagénétiques n’ont pas été probants, car la majorité des échantillons étaient trop pauvres en uranium et/ou ne présentaient pas assez de dispersion dans les ratios $^{238}U/^{206}Pb$ (entre 0.2 et 1.2) pour être datée précisément. Néanmoins, deux isochrones ont été obtenues et semblent pointer vers des âges Trias inférieur (275±40Ma pour la première génération de calcite non luminescente et 266±87 Ma pour les dolomites ; voir Fig. 8.1). Ces âges sont très proches de l’âge du dépôt de ces conglomérats (245-250Ma). Faute de temps disponible, aucune analyse thermométrique Δ_{47} n’a été réalisée sur ces phases de ciments.

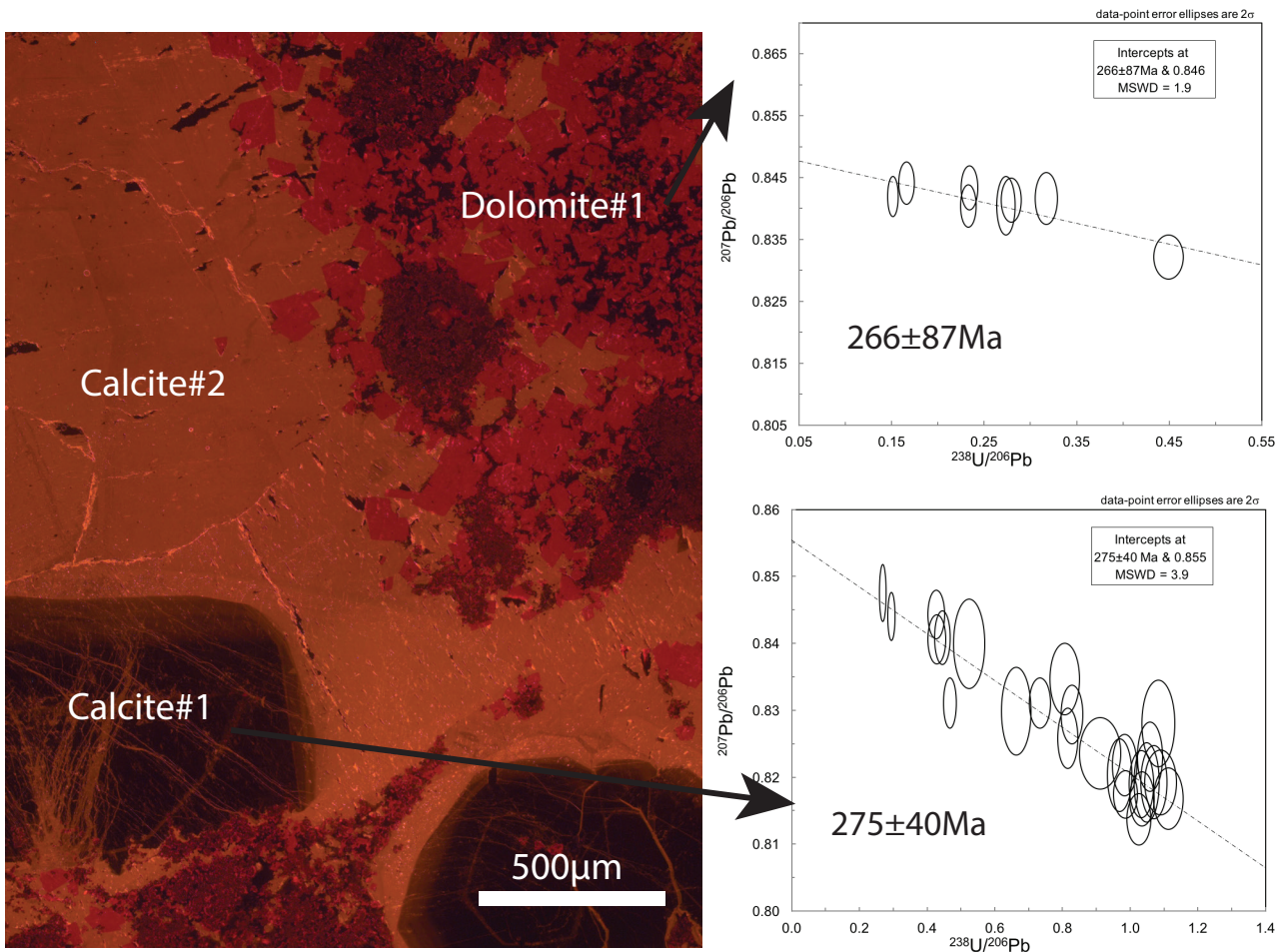


Figure. 8.1. Essais de datation U-Pb sur des calcites et dolomites précipitées dans les conglomérats du Trias inférieur du centre du Bassin de Paris.

Néanmoins, différents travaux (Worden et al. 1999 ; Guilhaumou et Gaulier, 1991) d'étude d'inclusions fluides sur des ciments de calcite et de dolomite présents dans les Formations silico-clastique du Trias (Grès de Chaunoy et du Rhétien) ont suggéré des températures d'homogénéisation variables entre 70 et 145°C dans les différentes phases diagénétiques. Ces valeurs de T_h mesurées représentent des estimations minimales des températures réelles de piégeage des inclusions. En faisant l'hypothèse de températures de surface de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ et un gradient géothermique de $30^\circ\text{C}/\text{km}$ (comme observé à l'actuel), les températures de piégeage calculées seraient supérieures de $15\text{-}20^\circ\text{C}$ aux T_h . Ainsi, il serait très intéressant d'envisager leurs analyses thermométriques par Δ_{47} afin : (1) de comparer les résultats thermométriques entre Δ_{47} et FIM dans des gammes de températures plus élevées ($70\text{-}150^\circ\text{C}$) (2) d'essayer de retracer l'histoire des circulations de fluides dans ces réservoirs plus profonds, via les mesures combinées des salinités des inclusions, du $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$, et la datation U-Pb (3) de mieux identifier les échanges de fluides potentiels entre les réservoirs du Trias et du Jurassique Moyen (voir Worden et Matray, 1995 et Mangelot et al. 2017b) pour l'hypothèse de migrations ascendantes de fluides entre ces deux réservoirs).

2.2. Autres perspectives

2.2.1. Etude $\Delta_{47}/(U-Pb)$ des carbonates associés à la réduction thermochimique des sulfates

La réduction thermochimique des sulfates (TSR en anglais) est une réaction qui a lieu à des températures élevées ($>110^{\circ}\text{C}$), et qui résulte en l'oxydation des hydrocarbures par réduction des minéraux évaporitiques sulfatés (gypse ou anhydrite), pour produire de l' H_2S (gaz toxique et corrosif ; Worden et al. 2000). Les produits de cette réaction incluent, entre autres, de l' H_2O , de l' H_2S , du CO_2 et des carbonates (calcite ou dolomite ; Machel, 1987, 2001). L'équation simplifiée de la réaction peut être exprimée comme suit :



Dans l'objectif de prédire l'occurrence de la TSR dans un champ pétrolier, et la présence de H_2S qui lui est souvent associé (gaz très corrosif et néfaste à l'exploitation), il serait important de pouvoir connaître précisément l'âge et la température d'occurrence de cette réaction (voir Gasparrini et al., 2016 ; Elias Bahnan et al., in press). L'application du thermochronomètre $\Delta_{47}/(U/Pb)$ sur des calcites ou dolomites issues de cette réaction de TSR permettrait de remonter indirectement à la température et l'âge (et peut-être la durée) de cette réaction. Ce type de données thermo-chronologiques pourrait ensuite, par exemple, être implémentées dans la modélisation numérique (Guichet et al., 2017) pour mieux prédire ces réactions à l'échelle d'un champ pétrolier ou d'une région (e.g. réservoirs à Abu Dhabi ou au Koweït ; deux zones où la présence d' H_2S pose souvent problèmes dans la production ; Christophe Rigolet, comm. Pers.).

2.2.2. Couplage de différents thermo(chrono)mètres pour mieux définir les conditions de temps/températures propices à la préservation des compositions Δ_{47} originelles.

Comme expliqué dans le Chapitre 2, le processus de rééquilibration thermique des compositions Δ_{47} a été majoritairement étudié par des expériences de chauffe de carbonates sur des durées très courtes (< 5 jours). Ces approches expérimentales ont conduit à l'établissement de modèles prédictifs de rééquilibrations thermiques (Henkes et al. 2014 ; Stolper et Eiler, 2015), qui semblent extrapolables aux échelles de temps géologique. Néanmoins, une validation de ces modèles sur des échantillons naturels précipités ou à posteriori chauffés à des conditions de hautes températures (e.g. $>100^{\circ}\text{C}$), pendant des temps géologiques longs (e.g. $>50\text{Ma}$), serait une étape indispensable pour mieux comprendre ce processus et valider ou réfuter ces modèles.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons identifié des analogies intéressantes entre le modèle de réorganisations des liaisons ^{13}C - ^{18}O de Henkes et al. 2014 et le modèle cinétique plus conventionnel de maturité de la réflectance de la vitrinite (Burnham and Sweeney, 1989). Ainsi, par comparaison entre ces deux modèles, nous suggérons que : (1) les compositions Δ_{47} primaires des calcites soient préservées dans des roches dont les valeurs %RO sont inférieures à 0.6% (2) le changement de Δ_{47} s'initie et continue progressivement entre des valeurs de %RO comprises entre 0.6 et 1.2% (3) Le signal primaire de Δ_{47} soit modifié de 99% pour un intervalle stratigraphique ayant des valeurs de %RO supérieures à 1.2%. Cette comparaison pourrait être d'une grande utilité pour mieux comprendre ce processus de rééquilibration thermique des compositions Δ_{47} dans les carbonates, et prédire au mieux « le risque diffusion » dans les bassins sédimentaires, notamment sur des carbonates ayant atteint les conditions thermiques caractéristiques de la fenêtre à gaz (environ $120\text{-}150^{\circ}\text{C}$). Un tel projet de comparaison de méthode est en cours, sur un cas d'étude naturel dans les massifs subalpins français.

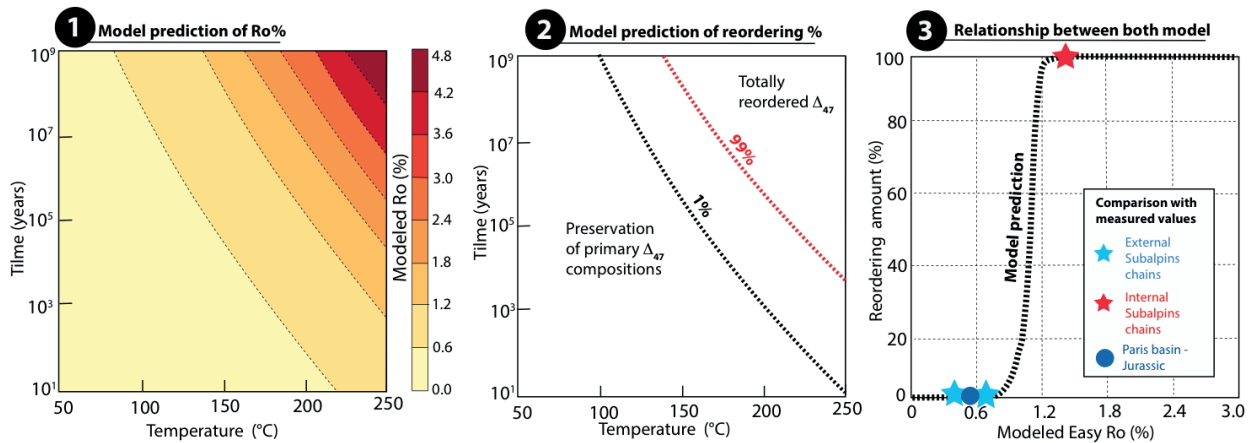


Figure 8.2. Analogies identifiées entre le modèle de réorganisation des liaisons 13C-18O de Henkes et al. 2014 et le modèle cinétique de maturité de la réflectance de la vitrinite (Burnham and Sweeney, 1989). Quelques données mesurées dans le Bassin de Paris et les massifs subalpins externes (Alpes Française) sont aussi reportées dans le panneau 3.

2.2.3. Développement d'une nouvelle approche paléo-barométrique : Δ_{47} - inclusions fluides

Comme expliqué dans le chapitre 5, la température d'homogénéisation (T_h) d'une inclusion fluide donne une estimation minimale de sa température de piégeage, qu'il est nécessaire de corriger par la suite des effets de pression, afin d'obtenir la température de piégeage réelle. En revanche, le géothermomètre Δ_{47} ne semble pas influencé par la pression et permet une mesure directe de la température de formation des carbonates diagenétiques (et indirectement de la température de piégeage des inclusions qu'il contient). Ainsi, en théorie, le couplage des températures Δ_{47} et de l'isochore calculé à partir de l'étude microthermométrique des inclusions fluides (salinité, T_h) pourrait servir pour la reconstitution des paléo-pressions associées à des minéralisations de carbonates (voir quelques essais dans Mangenot et al. 2017a et Honlet et al., accepted). Dans cette thèse, il nous a été difficile de démontrer clairement le potentiel d'un tel calcul car les conditions de paléo-pressions du Jurassique Moyen du bassin de Paris étaient trop faibles (entre 15 et 30MPa) pour générer un écart significatif (et analytiquement mesurable) entre les températures obtenues par Δ_{47} et FIM (Mangenot et al. 2017a). Pour tester cette méthode, un cas idéal serait constitué de calcites et/ou dolomites précipitées sous des régimes de paléo-pressions élevés (entre 30 et 150MPa). A ces gammes de pressions, un écart grossièrement estimé entre 25°C à 60°C (pour une salinité de 10% wt. % NaCl eq et des T_h entre 120 et 200°C) est attendu entre les $T_{\Delta_{47}}$ et T_h ($T_h < T_{\Delta_{47}}$). Nous pourrions également envisager de tester cette approche sur des carbonates de remplissage de fracture dans les roches à faibles perméabilités, i.e. souvent précipités en conditions de surpression (voir Gasparrini et al., 2014 ; Belkacemi et al., 2017).

BIBLIOGRAPHIE

- Affek, H.P. and Eiler, J.M.** 2006. Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1–12.
- Affolter, S., Fleitmann, D. and Leuenberger, M.** 2014. New online method for water isotope analysis of speleothem fluid inclusions using laser absorption spectroscopy (WS-CRDS). *Clim. Past* 10, 1291–1304.
- Ahrens, L.** 1955. Implications of the Rhodesia age pattern. *Geoch. Cosmo. Acta.* 8, 1-15
- Al-Hajeri, M.M. and Al Saeed, M.** 2009. Basin and Petroleum System Modeling. *Oilf. Rev.* 21, 14–29.
- Amir, L., Martinez, L., Disnar, J.R., Vignerresse, J.-L., Michels, R., Guillocheau, F., Robin, C.** 2005. Effect of the thermal gradient variation through geological time on basin modeling; a case study: The Paris basin. *Tectonophysics* 400, 227–240.
- André, G.** 2003. Caractérisation des déformations méso-cénozoïques et des circulations de fluides dans l'Est du Bassin de Paris. *PhD Thesis. Nancy, Université Henri Poincaré*, 310 p.
- André, G., Hibsich, C., Fourcade, S., Cathelineau, M. and Buschaert, S.** 2010. Chronology of fracture sealing under a meteoric fluid environment: Microtectonic and isotopic evidence of major Ceinzoic events in the eastern Paris Basin (France). *Tectonophysics* 490, 214–228.
- Armstrong, P.** 2005. Thermochronometers in Sedimentary Basins. *Rev. Mineral. Geochemistry* 58, 499–525.
- Bakker, R.J.** 2003. Package fluids 1: Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem. Geol.* 194, 3–23.
- Bakker, R.J.** 2009. Package fluids 3: correlations between equations of state, thermodynamics and fluid inclusions. *Geofluids.* 9, 63–74.
- Banner, J.L. and Hanson, G.N.** 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3123–3137.
- Barbarand, J., Quesnel, F. and Pagel, M.** 2013. Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces. *Tectonophysics* 608, 1310–1327.
- Baudin, F., Tribouvillard, N. and Trichet, J.** 2007. Géologie de la matière organique », éditions Vuibert, 2007
- Belkacemi, M., Gasparini, M., Lacombe, O., Rohais, S., Pillot, D., Sassi, W. and Euzen, T.,** 2017, Natural sealed fractures from the Montney-Doig unconventional reservoirs tied to burial and tectonic history of the Western Canada foreland basin. *ILP2017* (International Lithosphere Program) – Task Force VI *Sedimentary Basins*, 29th October – 2nd November, Limassol (Cyprus).
- Bergerat, F., Elion, P., Frizon de Lamotte, D., Proudhon, B., Combes, P., Andre, G., Willeveau, Y., Laurent-charvet, S., Kourdian, R., Lerouge, G. and Ott d'Estevou, P.** 2007. 3D multiscale structural analysis of the eastern Paris basin: the Andra contribution. *Mémoire de la Société Géologique de France*, 178 : 15-35.
- Bernasconi, S.M., Hu, B., Wacker, U., Fiebig, J., Breitenbach, S.F.M. and Rutz, T.** 2013. Background effects on Faraday collectors in gas-source mass spectrometry and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 27, 603–612.
- Bigeleisen J. and Mayer M. G.** 1947. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261-267.
- Bigeleisen J. et Wolfsberg M.** 1958. Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics. *Adv. Chem. Phys.* 1, 15-76
- Blaise, T., Tarantola, A., Cathelineau, M., Boulvais, P., Techer, I., Rigaudier, T., Boiron, M. C., Pierron, O. and Landrein, P.** (2015) Evolution of porewater composition through time in limestone aquifers: Salinity and D/H of fluid inclusion water in authigenic minerals (Jurassic of the eastern Paris Basin, France). *Chem. Geol.* 417, 210–227.
- Bodnar, R. J. and Vityk, M. O.** 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions Miner. methods Appl.* 18, 221-236
- Bodnar, R.** 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmo. Acta.* 57, 683–684.
- Bonifacie, M., Calmels, D. and Eiler, J.M.** 2013. Clumped isotope thermometry of marbles as an indicator of the closure temperatures of calcite and dolomite with respect to solid-state reordering of C – O bonds. Goldschmidt Conf.

-
- Bonifacie, M., Calmels, D., Eiler, J. M., Horita, J., Chaduteau, C., Vasconcelos, C., Agrinier, P., Katz, A., Passey, B. H. Ferry, J. M. and Bourand, J.J.** 2017. Experimental calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for the temperature estimates for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates digested at high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 255-279
- Boudreau, B.P.** 1996. Diagenetic models and their implementation, Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments, *Springler*, 430 pp
- Brand, W.A., Assonov, S.S. and Coplen, T.B.** 2010 Correction for the ¹⁷O interference in δ¹³C measurements when analyzing CO₂ with stable isotope mass spectrometry. *Pure Appl. Chem.*, 82, 1719–1733.
- Brannon, J.C., Cole, S.C., Podosek, F., Ragan, V.M., Coveney, R.M., Wallace, M.W. and Bradley, J.,** 1996. Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and paleozoic fluid flow. *Science*, 271, 491–493.
- Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J.-F., Vincent, B., Thierry, J. and Trouiller, A.** 2009. The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology*, 222: 161-180.
- Bril, H. and Velde, B.** (2000) Effects of the ‘Pays De Bray’ fault on fluid paleocirculations in the Paris Basin Dogger Reservoir, France. *Science Nat.* 23, 305–315.
- Bristow T. F., Bonifacie M., Derkowski A., Eiler J. M. and Grotzinger J. P.** 2011. A hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from south China. *Nature* 474, 68–71.
- Brosse, E. and Battani, A.** 2012. Bio-géochimie de l’hydrosphère profonde, IFPEN internal reports, 1–138.
- Brunet M.F. and Le Pichon X.** 1982. Subsidence of the Paris Basin, *J. Geophys. Res.* 87, 8547–8560.
- Budd, D.A., Frost, E.L., Huntington, K.W. and Allwardt, P.F.** 2013. Syndepositional deformation features in high-relief carbonate platforms: long-lived conduits for diagenetic fluids. *J. Sediment. Res.* 83, 12–36.
- Burley, S. and Worden, R.** 2003. Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient, *International Association Of Sedimentologists Reprints*. 345pp.
- Burnham, A. and Sweeney, J.** 1989. A chemical kinetic model of vitrinite reflectance and maturation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2649–2657.
- Buschaert, S., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M. and Trouiller, A.** 2004. Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements. *Appl. Geochemistry* 19, 1201–1215.
- Came, R.E., Azmy, K., Tripathi, A.K. and Olanipekun, B.-J.** 2016. Comparison of clumped isotope signatures of dolomite cements to fluid inclusion thermometry in the temperature range of 73 to 176°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 199, 31-47.
- Came, R.E., Brand, U., Affek, H.P.** 2014. Clumped isotope signatures in modern brachiopod carbonate. *Chem. Geol.* 377, 20–30.
- Came, R.E., Eiler, J.M., Veizer, J., Azmy, K., Brand, U. and Weidman, C.R.** 2007. Coupling of surface temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era. *Nature* 449, 198–201.
- Carpentier, C., Brigaud, B., Blaise, T., Vincent, B., Durllet, C., Boulvais, P. and Pagel, M.** 2014. Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France). *Mar. Pet. Geol.* 53, 44–70.
- Carpentier, C., Ferry, S., Lecuyer, C., Strasser, A., Geraud, Y. and Trouiller, A.** 2015. Origin of Micropores In Late Jurassic (Oxfordian) Micrites of the Eastern Paris Basin, France. *J. Sediment. Res.* 85, 660–682.
- Carr, A.D.** 1999. A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation. *Mar. Pet. Geol.* 16, 355–377.

- Castro, M. C., Goblet, P., Ledoux, E., Violette, S. and De Marsily, G.** 1998. Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin: 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resour. Res.* 34, 2467–2483.
- Cavelier, C. and Lorenz, J.** 1987. Aspect et évolution géologiques du Bassin parisien. *Bull. Inf. géol. Bass.* Paris, Mémoire hors-série.
- Cavelier, C. and Pomerol, C.** (1979). Chronologie et interprétation des événements tectoniques cenozoïques dans le Bassin de Paris. *Bull. Soc. Géol. France*, 7(21), 33–48.
- Chantraine J., Autran A., Cavelier C., Alabouvette B., Barféty J.C., Cecca F., Clozier L., Debrand-Passard S., Dubreuilh J., Feybesse J.L., Guennoc P., Ledru P., Rossi P. and Ternet Y.** 1996. - Carte géologique de la France. 1/1 000 000, BRGM, Orléans.
- Chew, D.M., Petrus, J.A. and Kamber, B.S.** 2014. U–Pb LA–ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. *Chemical Geology*, 363, 185–192
- Choquet, P.W. and Pray, L. C.** 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG bulletin*. 54, 207–250.
- Clauer, N., O'Neil, J.R. and Furlan, S.** 1995. Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris Basin, France. *Clay Minerals* 30, 1–13.
- Clauer, N., Rousset, D. and Srodon, J.** 2004. Modeled shale and sandstone burial diagenesis based on the K–Ar systematics of illite-type fundamental particles. *Clay Miner.* 52, 576–588.
- Clayton R. N., Grossman L. and Mayeda T. K.** 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science* 182, 485–488.
- Coogan, L.A., Parrish, R.R. and Roberts, N.M.W.** 2016. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: Insight from in situ U–Pb dating. *Geology* 44, 147–150.
- Cuadros, J.** 2006. Modeling of smectite illitization in burial diagenesis environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4181–4195.
- Cumming, G.L.** 1975. Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 28, 155–171.
- Daëron M., Blamart D., Peral M. and Affek H. P.** 2016. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chem. Geol.* 442, 83–96.
- Dale, A., John, C.M., Mozley, P.S., Smalley, P.C. and Muggeridge, A.H.,** 2014. Time-capsule concretions: Unlocking burial diagenetic processes in the Mancos Shale using carbonate clumped isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 394, 30–37.
- Dalla Torre, M., Mahlmann, R.F. and Ernst, W.G.** 1997. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite reflectance. *Geoch. Cosmo. Acta.* 61, 2921–2928.
- Damien Bonté, Jan Diederik Van Wees, Laurent Guillou-Frottier, Vincent Bouchot and Olivier Serrano.** 2013. Deep temperatures in the Paris Basin using tectonic-heat flow modelling. *European Geothermal Congress EGC 2013*, 10 pp.
- Defliese W. F. and Lohmann K. C.** 2015. Non-linear mixing effects on mass-47 CO₂ clumped isotope thermometry: Patterns and implications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29, 901–909.
- Delmas J., Houel, P. and Vially R.** 2002. Paris Basin. Rapport régional d'évaluation pétrolière. *IFPEN intern report*. 172pp.
- Delmas, J., Brosse, E., and Houel, P.** 2010. Petrophysical properties of the middle jurassic carbonates in the PICOREf sector (south champagne, paris basin, france). *Oil & Gas Science and Technology Revue IFPEN*, 65(3), 405–434.
- Demars, C.** 1994. Évolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du bassin de Paris. *Thesis, INPL*, 325 pp.
- Dennis, K. J., Affek, H. P., Passey, B. H., Schrag, D. P. and Eiler, J. M.** 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7117–7131.

-
- Dennis, K.J. and Schrag, D.P.** 2010. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4110–4122.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M., Cadet, J., Crasquin, S. and Sandulescu, M.** 2000. Atlas Peri-Tethys Palaeogeographical maps. *Commission de la carte géologique du monde*.
- Doe, B.R. and Stacey, J.S.** 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.* 69, 757–776.
- Dorobek, S.L.** 1987. Petrography, geochemistry, and origin of burial diagenetic facies, Siluro- Devonian Helderberg Group (carbonate rocks)- Central Appalachians. *American Association of Petroleum Geologists* 71, 492–514.
- Douglas, P.M.J., Affek, H.P., Ivany, L.C., Houben, A.J.P., Sijp, W.P., Sluijs, A., Schouten, S. and Pagani, M.** 2014. Pronounced zonal heterogeneity in Eocene southern high-latitude sea surface temperatures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 1–6.
- Drake, H., Heim, C., Roberts, N.M.W., Zack, T., Tillberg, M., Broman, C., Ivarsson, M., Whitehouse, M.J. and Åström, M.E.** 2017. Isotopic evidence for microbial production and consumption of methane in the upper continental crust throughout the Phanerozoic eon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 470, 108–118.
- Eagle, R.A., Eiler, J.M., Tripathi, A.K., Ries, J.B., Freitas, P.S., Hiebenthal, C., Wanamaker, A.D., Taviani, M., Elliot, M., Marensi, S., Nakamura, K., Ramirez, P. and Roy, K.**, 2013. The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C - ^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences* 10, 4591–4606.
- Eiler, J. M.** 2007. ‘Clumped-isotope’ geochemistry-The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 309–327.
- Eiler, J.M. and Schauble, E.** 2004. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth’s atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4767–4777.
- Elias Bahnan, A., Gasparrini, M., Kowalewski, I. and Euzen, T.**, *in press*. New insights on the occurrence of TSR reaction in Devonian reservoirs from the West Canadian Sedimentary Basin. *IFPEN Report*, pp. 113
- Elion, P., Trouiller, A., Guillemot, D., Buschaert, S., Yven, B. and Vigneron, G.** 2005. Modèle géologique du secteur d’étude, in Collectif (Ed), Dossier 2005 Référentiel du site Meuse/Haute-Marne Tome 1. Volume 1. 713 pp.
- Emrich, K., Ehhalt, D.H. and Vogel, J.C.** 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8, 363–371.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. and Urey, H.** 1951. Carbonate-Water Isotopic Temperature. *Bulletin of The Geological Society Of America* 62, 417-426.
- Espitalie, J., Maxwell, J. R., Chenet, Y. and Marquis, F.** 1988. Aspects of hydrocarbon migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey. *Org. Geochem.* 13, 467–482.
- Essene, E.J. and Peacor, D.R.**, 1995. Clay mineral thermometry-a critical perspective. *Clays Clay Miner.* 43, 540–553.
- Fernandez, A., Tang, J. and Rosenheim, B.E.** 2014. Siderite ‘clumped’ isotope thermometry: A new paleoclimate proxy for humid continental environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 411–421.
- Ferry, J.M., Passey, B.H., Vasconcelos, C. and Eiler, J.M.**, 2011. Formation of dolomite at 40-80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology* 39, 571–574.
- Fiebig, J., Hofmann, S., Löffler, N., Lüdecke, T., Methner, K. and Wacker, U.**, 2015. Slight pressure imbalances can affect accuracy and precision of dual inlet-based clumped isotope analysis. *Isotopes Environ. Health Stud.* 1–17.

- Finnegan, S., Bergmann, K., Eiler, J.M., Jones, D.S., Fike, D.A., Eisenman, I., Hughes, N.C., Tripathi, A.K. and Fischer, W.W.**, 2011. The Magnitude and Duration of Late Ordovician–Early Silurian Glaciation. *Science* (80) 331, 903–906.
- Flügel, E.** (2004) *Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application* 976 pp. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
- Fontes, J. C. and Matray, J. M.** 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. *Chem. Geol.* 109, 149–175.
- Fouillac, C., Fouillac, A. M. and Criaud, A.** 1990. Sulphur and oxygen isotopes of dissolved sulphur species in formation waters from the Dogger geothermal aquifer, Paris Basin, France. *Appl. Geochemistry* 5, 415–427.
- Frank, T.D., Lohmann, K.C. and Meyers, W.J.** 1995. Chronostratigraphic significance of cathodoluminescence zoning in syntaxial cement: Mississippian Lake Valley Formation, New Mexico. *Sedimentary geology* 105, 29-50.
- Gallagher, K., Brown, R. and Johnson, C.** 1998. Fission track analysis and its applications to geological problems. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 26, 519–572.
- Garcia, J.-P., Dromart, G., Guillocheau, F., Allemand, P., Gaumet, F., Robin, C. and Sambet, G.** 1996. Bathonian-Callovian Paris Basin-Subalpine Basin intercorrelations along an Ardennes-Ardèche cross-section. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences.* 323, 697- 703.
- Garibaldi, C.** (2010) Détermination des températures profondes du bassin du Sud-Est de la France et relations entre anomalies thermiques, géologie et circulations hydrothermales par modélisation 3D. *Thesis Université Nice Sophia Antipolis*, 288pp.
- Garven, G. and Freeze, R.A.** 1984. Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of strata bound ore deposits. *American journal of science* 284, 1125-1174.
- Gasparrini, M., Kowalewski, I., Guichet, X. and Euzen, T.**, 2016. Diagenesis contribution to the prediction of Thermochemical Sulphate Reduction - Devonian reservoirs, Western Canada Sedimentary Basin. *Geofluids VIII*, 22-27th June, Wuhan (China).
- Gasparrini, M., Sassi, W. and Gale, J.F.W.**, 2014. Natural sealed fractures in mudrocks: a case study tied to burial history from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas, USA. *Marine and Petroleum Geology*, 55: 122-141.
- Gaulier, J. M. and Burrus, J.** 1994. Modeling present and past thermal regimes in the Paris Basin - petroleum implications. *Hydrocarb. Pet. Geol.* Fr. 25, 61–75.
- Gaumet F., Garcia J.P., Dromart G. and Sambet G.** 1996. Contrôle stratigraphique des faciès, géométries et profils de dépôt de la plate-forme carbonatée bourguignonne au Bathonien-Callovien. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 167, 409-421.
- Gaumet, F.** 1997. Fondements géologiques pour la modélisation stratigraphique des systèmes carbonatés : le Jurassique moyen de l'Angleterre à la Méditerranée. *Thèse, Université Claude Bernard, Lyon, France.*
- Gely J-P. and Hanot, F.** 2014. Le bassin parisien : un nouveau regard sur la géologie. In : *Bulletin d'information des géologues du bassin de Paris.* 9, 229pp
- Gerdes, A. and Zeh, A.** 2006. Combined U-Pb and Hf isotope LA-MC-ICP-MS analyses of detrital zircons: Comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany. *Earth Planet. Sci. Lett.* 249, 47–61
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D. and Eiler, J.M.**, 2006. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1439–1456.
- Gigoux, M., Delpech, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P. and Brigaud, B.** 2015. Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the

- intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit. *Miner. Depos.* 50, 455–463.
- Girard, J.P. and Onstott, T.C.** 1991. Application of $^{40}\text{Ar}^{39}\text{Ar}$ laser-probe and step-heating techniques to the dating of diagenetic K-feldspar overgrowths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3777–3793.
- Gleadow, A.J.W., Duddy, I.R., Green, P.F. and Lovering, J.F.** 1986. Confined fission-track lengths in apatite - a diagnostic-tool for thermal history analysis. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 94, 405–415.
- Goldstein, R. and Reynolds, J.** 1994. Systematics of Fluid Inclusions. SEPM Short Course Notes 31, 188pp
- Gonçalvès, J., Pagel, M., Violette, S., Guillocheau, F. and Robin, C.,** 2010. Fluid inclusions as constraints in a three-dimensional hydro-thermo-mechanical model of the Paris basin, France. *Basin Res.* 22, 699–716.
- Gonçalvès, J., Violette, S., Guillocheau, F., Robin, C., Pagel, M., Bruel, D., De Marsily, G. and Ledoux, E.** 2004. Contribution of a three-dimensional regional scale basin model to the study of the past fluid flow evolution and the present hydrology of the Paris basin, France. *Basin Res.* 16, 569–586.
- Goncalves, J., Violette, S., Robin, C., Pagel, M., Guillocheau, F., de Marsily, G., Bruel, D. and Ledoux, E.** 2003. 3-D modelling of salt and heat transport during the 248 My. evolution of the Paris Basin; diagenetic implications. *Bull. la Soc. Geol. Fr.* 174, 429–439.
- Götze, J.,** 2012. Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences. *Microsc. Microanal.* 18, 1270–84.
- Grauel, A.L., Hodell, D.A. and Bernasconi, S.M.,** 2016. Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* 438, 37–46.
- Green, P.F., Crowhurst, P. V and Duddy, I.R.,** 2004. Integration of AFTA and (U-Th)/He thermochronology to enhance the resolution and precision of thermal history reconstruction in the Anglesea-1 well, Otway Basin, SE Australia. *PESA East. Australas. Basins Symp.* 15
- Guettard J.E.** 1946. Mémoire et carte minéralogique sur la nature et la situation des terrains qui traversent la France et l'Angleterre, *Mém. Acad. Roy. Sci.*, 12, 363–393.
- Guichet, X., Kowalewski, I., Gasparrini, M., Euzen, T., Bachaud, P. and Maurand, N.,** 2017. H₂S risk assessment at the basin scales. *AAPG Annual Convention and Exhibition*, 2-5th April, Houston (USA). Search and Discovery Article 90291
- Guilhaumou, N. and Gaulier, J.M.** 1991. Détermination de paléotempératures dans les roches-mères du bassin de Paris : Etude d'inclusions fluides et implications pour l'histoire thermique du bassin. *Compte. R. Acad. Sci. Paris.* 42, 773-780.
- Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenber, R., Garcia, J. P., Gaulier, J. M. and Gaumet, F.** 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodin. Acta* 13, 189–245.
- Guo, W., Mosenfelder, J.L., Goddard, W., Eiler, J.M.,** 2009. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7203–7225.
- Harris, N.B. and Petter, K.** 2012. Analyzing the Thermal History of Sedimentary. *SEPM special publication* 103.
- Haszeldine, R., Samson, I.M. and Cornford, C.,** 1984. Dating diagenesis in a petroleum basin, a new fluid inclusion method. *Nature* 307, 354–357.
- Hendry, J.P.** 1993. Geological control on regional subsurface carbonate cementation: an isotopic paleohydrologic investigation of middle Jurassic limestones in Central England. In: Horbury, A.D., Robinson, A.G. (Eds.), *Diagenesis and Basin Development. AAPG Studies in Geology*, 36, 231–260.
- Henkes, G. A., Passey, B. H., Wanamaker, A. D., Grossman, E. L., Ambrose, W. G. and Carroll, M. L.** 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 307–325.

- Henkes, G. a., Passey, B.H., Grossman, E.L., Shenton, B.J., Pérez-Huerta, A. and Yancey, T.E. 2014. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 139, 362–382.
- Henkes, G., Passey, B.H., Wanamaker, A.D., Grossman, E.L., Ambrose, W.G. and Carroll, M.L. 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 307–325.
- Henri Nader, F. 2017. Advances in oil and gas exploration & production multi-scale quantitative diagenesis and impacts on heterogeneity of carbonate reservoir rocks.
- Hill, P.S., Tripathi, A.K. and Schauble, E. 2014. Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 610–652.
- Hodson, K.R., Crider, J.G. and Huntington, K.W. 2015. Temperature and composition of carbonate cements record early structural control on cementation in a nascent deformation band fault zone: Moab Fault, Utah, USA. *Tectonophysics*.
- Honlet, R., Gasparrini, M., Muchez, P., Swennen, R., John, C. (accepted). A new approach to geobarometry by combining fluid inclusion and clumped isotope thermometry in hydrothermal dolomite (Cantabrian Zone, northern Spain). *Terra Nova*, accepted
- Horita, J. 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water–CO₂ to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 129, 111–124.
- Howarth, R. and McArthur, J. 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: a robust Lowess fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *J. Geol.* 105, 441–456.
- Hu B., Radke J., Schlüter H. J., Heine F. T., Zhou L. and Bernasconi S. M. 2014. A modified procedure for gas-source isotope ratio mass spectrometry: The long- integration dual-inlet (LIDI) methodology and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 1413–1425.
- Huntington, K. W. and Lechler, A. R. 2015. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics. *Tectonophysics* 647–648, 1–20.
- Huntington, K.W., Budd, D.A., Wernicke, B.P. and Eiler, J.M. 2011. Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite. *J. Sediment. Res.* 81, 656–669.
- Huntington, K.W., Eiler, J.M., Affek, H.P., Guo, W., Bonifacie, M., Yeung, L.Y., Thiagarajan, N., Passey, B., Tripathi, A., Daëron, M. and Came, R. 2009. Methods and limitations of ‘clumped’ CO₂ isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 44, 1318–1329.
- Huntington, K.W., Wernicke, B.P. and Eiler, J.M. 2010. Influence of climate change and uplift on Colorado Plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics* 29, 125–140.
- Israelson, C., Halliday, A.N. and Buchardt, B. 1996. U-Pb dating of calcite concretions from Cambrian black shales and the Phanerozoic time scale. *Earth Planet. Sci. Lett.* 141, 153–159.
- Jahn, B. and Cuvellier, H., 1994. Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment. *Chem. Geol.* 115, 125–151.
- Jahn, B., Bertrand-Sarfati, J., Morin, N. and Mace, J. 1990. Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup. *Geology* 18, 1211–1214.
- Javaux, C. (1991) La plate-forme parisienne et bourguignonne au Bathonien terminal et au Callovien. Dynamique sédimentaire, séquentielle et diagénétique. Place et création des réservoirs potentiels. *Thèse de doctorat, Université de Dijon, France.*
- Jessop, A.M. and Majorowicz. 1994. Fluid flow and heat transfer in sedimentary basins. *The geological Society of London*, 38, 124–132

- Katz, A.** 2017. Développement du thermomètre Δ_{47} appliqué aux coccolithes : de la calibration en laboratoire à l'applicabilité au registre sédimentaire. *Thèse de doctorat, Paris Diderot*. 245pp.
- Katz, A., Bonifacie, M., Hermoso, M. and Calmels, D.** 2017. Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 208, 335–353
- Kele, S., Breitenbach, S.F.M., Capezzuoli, E., Meckler, A.N., Ziegler, M., Millan, I.M., Kluge, T., Deák, J., Hanselmann, K., John, C.M., Yan, H., Liu, Z. and Bernasconi, S.M.,** 2015. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95°C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta* 168, 172–192.
- Kelly, S.D.** 2003 Uranium incorporation in natural calcite. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1284–1287
- Kelson, J.R., Huntington, K.W., Schauer, A.J., Saenger, C. and Lechler, A.R.** 2017. Toward a universal carbonate clumped isotope calibration: Diverse synthesis and preparatory methods suggest a single temperature relationship. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 104–131.
- Kerkhof, A.M. and Hein, U.F.** 2001. Fluid inclusion petrography. *Lithos.* 55, 27–47
- Kharaka, Y.K. and Hanor, J.S.** 2007. Deep fluids in the continents: 1. Sedimentary basins. *Surf. Geol., Water, Weather, Soils*. Treatise Geochemistry 5.
- Kim, S.-T. and O'Neil, J.R.** 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3461–3475.
- Kluge, T. and John, C.M.,** 2015. Effects of brine chemistry and polymorphism on clumped isotopes revealed by laboratory precipitation of mono- and multiphase calcium carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 160, 155–168.
- Kluge, T., John, C.M., Jourdan, A.-L., Davis, S. and Crawshaw, J.,** 2015. Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250°C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta* 157, 213–227.
- Krumgalz, B.S., Pogorelsky, R. and Pitzer, K.S.,** 1996. Volumetric properties of single aqueous electrolytes from zero to saturation concentration at 298.15 K represented by Pitzer's ion-interaction equations. *J. Phys. Chem.* 25, 639–663.
- Labotka, D. M., Panno, S. V., Locke, R. A. and Freiburg, J. T.** 2015. Isotopic and geochemical characterization of fossil brines of the Cambrian Mt. Simon Sandstone and Ironton–Galesville Formation from the Illinois Basin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 342–360.
- Lacombe, O. and Obert, D.** 2000. Hérialge structural et déformation de couverture : plissement et fracturation tertiaires dans l'Ouest du bassin de Paris. *Earth and Planet. Science.* 793–798.
- Lavastre, V., Ader, M., Buschaert, S., Petit, E. and Javoy, M.** 2011. Water circulation control on carbonate- $\delta^{18}\text{O}$ records in a low permeability clay formation and surrounding limestones: The Upper Dogger–Oxfordian sequence from the eastern Paris Basin, France. *Appl. Geochemistry* 26, 818–827.
- Lécuyer, C.** 2003. Thermal evolution of Tethyan surface waters during the Middle-Late Jurassic: Evidence from $\delta^{18}\text{O}$ values of marine fish teeth. *Paleoceanography* 18, 1076.
- Li, Q., Parrish, R.R., Horstwood, M.S. and McArthur, J.M.,** 2014. U–Pb dating of cements in Mesozoic ammonites. *Chem. Geol.* 376, 76–83.
- Lloyd, M.K., Eiler, J.M. and Nabelek, P.I.,** 2017. Clumped isotope thermometry of calcite and dolomite in a contact metamorphic environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 323–344.
- Lloyd S. J., Corsetti F. A., Eagle R. A., Hagadorn J. W., Shen Y., Zhang X., Bonifacie M. and Tripathi A. K.** 2015. Evolution of neoproterozoic Wonoka–Shuram anomaly-aged carbonates: evidence from clumped isotope paleothermometry. *Precambrian Res.* 264, 179–191.
- Lloyd, S.J., Dickson, J.A.D., Scholle, P.A. and Tripathi, A.K.** 2013. Extensive, uplift-related and non-fault-controlled spar precipitation in the Permian Capitan Formation. *Sediment. Geol.* 298, 17–27.
- Lslett, G.M., Green, P.F., Duddy, I.R., Gleadow, A.J.W,** 1987. Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis. *Chem. Geol.* 65, 1–13.

- Luczaj, J.A. and Goldstein, R.H.** 2000. Diagenesis of the lower permian krider member, southwest kansas, u.s.a.: fluid-inclusion, U–Pb, and fission-track evidence for reflux dolomitization during latest permian time. *J. Sediment. Res.* 70, 762–773.
- Luetkemeyer, P.B., Kirschner, D.L., Huntington, K.W., Chester, J.S., Chester and F.M., Evans, J.P.,** 2016. Constraints on paleofluid sources using the clumped-isotope thermometry of carbonate veins from the SAFOD (San Andreas Fault Observatory at Depth) borehole. *Tectonophysics* 690, 174–189.
- Macdonald, J.M., Girard, J. and Larribau, A. E.** 2017. Testing clumped isotopes as a reservoir characterisation tool: a comparison with fluid inclusions in a dolomitised sedimentary carbonate reservoir buried to 2-4 km. *Geol. Soc. London. In press.*
- Machel, H.G.,** 1985. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation. *Geosciences Canada*, 12, 139-147
- Machel, H.G.** 1987. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. *Geology*, 15, 936-940
- Machel, H.G.** 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sedimentary geology*, 40, 143-175
- Makhous, M. and Galushkin, Y.I.** 2004. Basin analysis and modeling of the burial thermal and maturation histories in sedimentary basin. *Book Technip.* 322pp
- Makloufi, Y** 2013. Impact de la sédimentologie et de la diagenèse sur les propriétés pétrophysiques d'un réservoir carbonaté oolithique : le cas de la formation de l'Oolithe Blanche (Bathonien, Bassin de Paris, France). *Thèse Université de Dijon*, 256pp.
- Mangenot, X., Bonifacie, M., Gasparrini, M., Goetz, A., Chaduteau, C., Ader, M. and Rouchon, V.** 2017a. Coupling Δ_{47} and fluid inclusion thermometries on carbonate cements to precisely reconstruct the temperature, salinity and $\delta^{18}\text{O}$ of circulating paleowater in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 472, 44-57.
- Mangenot, X., Gasparrini, M., Rouchon, V. and Bonifacie, M.** 2017b. Basin scale thermal and fluid-flow histories revealed by carbonate clumped isotopes Δ_{47} - Middle Jurassic of the Paris Basin. *Sedimentology, In press*
- Mansy, J.L.,** 2000. Palaeozoic clay mineral sedimentation and diagenesis in the Dinant and Avesnes Basins (Belgium, France): Relationships with variscan tectonism. *Sediment. Geol.* 136, 217–238.
- Marty, B., Criaud, A. and Fouillac, C.** 1988. Low enthalpy geothermal fluids from the Paris sedimentary basin—1. Characteristics and origin of gases. *Geothermics* 17, 619–633.
- Marty, B., Torgersen, T., Meynier, V., O’Nions, R. K. and De Marsily, G.** 1993. Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. *Water Resour. Res.* 29, 1025–1035.
- Masclé, A., Bertrand, G. and Lamiroux, C.** 1994. Exploration for and production of oil and gas in France: a review of the habitat, present activity, and expected developments. In: *Masclé, A. (Ed.), Exploration and Petroleum Geology of France. Springer-Verlag, pp. 3–27. Eur. Ass. Petroleum Geoscient.*
- Matray J. M., Meunier, A., Thomas, M. and Fontes, J.C.** 1989. The Triassic and Dogger formation waters from the Paris Basin: History and diagenetic effects upon the reservoirs. *Soc. Nat. Elf-Aquitaine – internal report.* 13, 484-504.
- Matray, J. M. and Fontes, J. C.** 1990. Origin of the Oil-Field Brines in the Paris Basin. *Geology*, 18, 501-504.
- Matray, J. M., Lambert, M. and Fontes, J. C.** 1994. Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Middle Jurassic aquifer of the Paris Basin, France. *Appl. Geochemistry* 9, 297–309.
- McConnaughey, T.A.** 1989. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: 1. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 151–16
- McCrea, J. M.** 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 849

-
- Mcneil, B. and Morris, E.** 1992. The preparation of double-polished fluid inclusion wafers from friable, water-sensitive material. *Mineralogical Magazine*, 56 120-122.
- Meckler, A.N., Ziegler, M., Millán, M.I., Breitenbach, S.M and Bernasconi, S.M.** 2014. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 1705–1715.
- Mégnién, C.** 1979. Hydrogéologie du centre du bassin de Paris : contribution à l'étude de quelques aquifères principaux. *Intern report, Éditions du B.R.G.M.*
- Ménétrier, C., Élie, M., Martinez, L. and Le, A.** 2005. Estimation of the maximum burial palaeotemperature for Toarcian and Callovo-Oxfordian samples in the central part of the Paris Basin using organic markers. *Comptes Rendus Geosci.* 337, 1323–1330.
- Menjoz, A. and M. Lambert.** 1991. Hydrodynamique des aquifères profonds et incidence des effets de densité, *Hydrogéologie*, 4, 311–320.
- Methner, K., Mulch, A., Fiebig, J., Wacker, U., Gerdes, A., Graham, S.A. and Chamberlain, C.P.** 2016. Rapid Middle Eocene temperature change in western North America. *Earth Planet. Sci. Lett.* 450, 132–139.
- Meunier, A., Lanson, B. and Velde, B.,** 2004. Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from Charente (France). *Clay Miner.* 39, 317–332.
- Millán, M.I., Machel, H. and Bernasconi, S.M.,** 2016. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids in the upper Devonian Nisku formation (Alberta, Canada) with clumped isotopes. *J. Sediment. Res.* 86, 107–112.
- Millán, M.I., Machel, H. and Bernasconi, S.M.,** 2016. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids on the Upper Devonian Nisku Formation (Alberta, Canada) with clumped isotopes. *J. Sediment. Res.* 86, 107–112.
- Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Philippe, N., Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Philippe, N. and Sanjuan, B.** 2011. Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology*, 283, 226-241.
- Monticone, B., Duval, M., Knispel, R., Wojciak, P. and Dubille, M. H.** 2011. Shale Oil Potential of the Paris Basin, France. *AAPG Int. Conf. Exhib.* 10384.
- Moore, C.** 2001. Carbonate reservoirs: porosity, evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework. In: *Development in Sedimentology* v.55. 460pp.
- Morse, J.W. and Mckenzie, F.T.** 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. in: *Development in Sedimentology*, v48. 760pp
- Müller, I.A., Fernandez, A. Radke, J., Dijk, J.V., Bowen, D., Schwieters J. and Bernasconi, S.M.** 2017. Carbonate clumped isotope analyses with the long-integration dual-inlet (LIDI) workflow: scratching at the lower sample weight boundaries. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 31, 1057–1066.
- Murrell, G.R., Sobel, E.R., Carrapa, B. and Andriessen, P.** 2009. Calibration and comparison of etching techniques for apatite fission-track thermochronology. *Thermochronological methods from palaeotemperature constraints to landsc. evol. model.* 324, 73–85.
- Nielsen, S.B., Clausen, O.R. and McGregor, E.** 2017. Basin%Ro: A vitrinite reflectance model derived from basin and laboratory data. *Basin Res.* 29, 515–536.
- O'Neil J. R., Clayton R. N. and Mayeda T. K.** 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.
- O'Neil, J.R.** 1969. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61, 3461–3475.
- Pagel, M., Barbarant J., Beaufort, D., Gautheron, C. and Pironon, J.** 2014. Bassins sédimentaires - les marqueurs de leur histoire thermique. Collection géosphères. 226pp.
- Passey, B.H. and Henkes, G.** 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223–236.

- Passey, B.H., Levin, N.E., Cerling, T.E, Brown, F.H and Eiler, J.M.** 2010. High temperature environments of human evolution in East Africa based on bond reordering in paleosol carbonates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 11245-11249
- Perrodon, A. and Zabek, J.** 1991. Paris Basin. In: *Inter. Cratonic Basins*, Mem. Am. Ass. Pet. Geol. 51, 633–679.
- Petersen, S. V. and Schrag, D.P.** 2014. Clumped isotope measurements of small carbonate samples using a high-efficiency dual-reservoir technique. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 2371–2381.
- Petersen, S. V., Winkelstern, I.Z., Lohmann, K.C. and Meyer, K.W.** 2016. The effects of Porapak trap temperature on $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Δ_{47} values in preparing samples for clumped isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30, 199–208.
- Picard, S., Garcia, J. P., Lécuyer, C., Sheppard, S. M. F., Cappetta, H. and Emig, C. C.** (1998) $\delta^{18}\text{O}$ values of coexisting brachiopods and fish: Temperature differences and estimates of paleo-water depths. *Geology*. 26, 975–978.
- Pinti, D. L. and Marty, B.** 1995. Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: Implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 3389–3404.
- Pinti, D. L., Marty, B. and Andrews, J. N.** 1997. Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology*. 25, 111–114.
- Pisapia, C., Deschamps, P., Battani, A., Buschaert, S., Guihou, A., Hamelin, B., Brulhet, J., Méditerranéen, E., Arbois, D., Monnet, J. and Malabry, C.** 2017. U/Pb dating of geodic calcite: new insights on Western Europe major tectonic events and associated diagenetic fluids. *Journal of the geological Society. In press*
- Pomerol C.** 1989. Naissance et développement de la Géologie du Bassin Parisien au cours des XVIIe et XIXe siècles, *Bull. Inf. Géol. Bass. Paris*, 26, 9–20.
- Pomerol, C.** 1978. Evolution paléogéographique et structurale du Bassin de Paris, du Précambrien à l'actuel, en relation avec les régions avoisinantes. *Geol. Mijnbouw*, 57(4), 533–543.
- Poulet M. and Espitalie, J.** 1987. Hydrocarbon migration in the Paris Basin. In: *B. Doligez (ed), Migration of hydrocarbons in sedimentary basins, Technip ed.*, 131-171.
- Price, G.D. and Passey, B.H.** 2013. Dynamic polar climates in a greenhouse world: Evidence from clumped isotope thermometry of early cretaceous belemnites. *Geology* 41, 923–926.
- Purser B.H.** 1989. Plateformes carbonatées : exemple du Jurassique Moyen du Bassin de Paris. Dynamique et méthodes d'étude des bassins sédimentaires. In: *Association des sédimentologues français. Ed. Technip*, pp.145-163.
- Purser, B. H.** 1975. Sédimentation et diagenèse précoce des séries carbonatées du Jurassique moyen de Bourgogne. *Thèse d'état, Orsay*, 450 p.
- Rasbury, E.T. and Cole, J.M.** 2009. Directly dating geologic events: U-Pb dating of carbonates. *Rev. Geophys.* 47, 1–27.
- Rasbury, E.T., Hanson, G.N., Meyers, W.J., Saller, H.** 1997. Dating of the time of sedimentation using U-Pb ages for paleosol calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1525–1529.
- Rasbury, E.T., Ward, W.B., Hemming, N.G., Li, H., Dickson, J.D., Hanson, G.N. and Major, R.P.** 2004. Concurrent U–Pb age and seawater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ value of a marine cement. *Earth Planet. Sci. Lett.* 221, 355–371.
- Rasmussen, B.** 2005. Radiometric dating of sedimentary rocks: The application of diagenetic xenotime geochronology. *Earth-Science Rev.* 68, 197–243.
- Reeder, R.J.** 2000. Uranyl incorporation into calcite and aragonite: XAFS and luminescence studies. *Enviro. Sci. Technol.* 34, 638-644
- Ring, U. and Gerdes, A.** 2016. Kinematics of the Alpenrhein-Bodensee graben system in the Central Alps: Oligocene/Miocene transtension due to formation of the Western Alps arc. *Tectonics* 35, 1367–1391.

-
- Roberts, N.M.W. and Walker, R.J.** 2016. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: Absolute timing of rift-related fault events on the northeast Atlantic margin. *Geology* 44, 531–534.
- Roberts, N.W., Rasbury, E.T., Parrish, R.R., Smith, C.J. and Horstwood, M.S.A.** 2017. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology. Technical Reports : Methods Geochemistry, Geophysics, Geosystems. *In press*.
- Robin, C.** 1997 – Mesure stratigraphique de la déformation – application à l'évolution Jurassique du bassin de Paris. PhD thesis. Université de Rennes, 275pp.
- Roedder, E.** 1990. Fluid inclusion analysis – prologue and epilogue. *Geoch. Cosmo. Acta.* 54, 495-507.
- Roedder, E. and Bodnar, R.** 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth Planet.*, 8, 263–301.
- Rohling, E. J.** 2013. Oxygen Isotope Composition of Seawater. *Encycl. Quat. Sci.* 2, 915–922.
- Ronald, J.,** 2011. The relationship between salinity, dissolution temperatures of halite, and volume fraction of the vapour phase in the binary H₂O-NaCl system, *European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI)*, 34–35.
- Rosenbaum J. and Sheppard S. M.** 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1147–1150
- Saenger, C., Affek, H.P., Felis, T., Thiagarajan, N., Lough, J.M. and Holcomb, M.** 2012. Carbonate clumped isotope variability in shallow water corals: Temperature dependence and growth-related vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 99, 224–242.
- Santrock J., Studley S. A. and Hayes J. M.** 1985. Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide. *Anal. Chem.* 57, 1444-1448.
- Schauble, E., Ghosh, P. and Eiler, J.M.** 2006. Preferential formation of ¹³C–¹⁸O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2510–2529.
- Schauer, A.J., Kelson, J., Saenger, C. and Huntington, K.W.** 2016. Choice of ¹⁷O correction affects clumped isotope (Δ_{47}) values of CO₂ measured with mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30, 2607–2616.
- Searl, A.** 1989. Saddle dolomite: a new view of its nature and origin. *Mineral. Mag.* 53, 547–555.
- Sena, C., John, C. and Jourdan, A.** 2014. Dolomitization of lower Cretaceous peritidal carbonates by modified seawater: constraints from clumped isotopic paleothermometry, elemental chemistry, and strontium isotopes. *J. Sediment. Res.* 84, 552–566.
- Shackleton, N.** 1967. Oxygen isotope analyses and pleistocene temperatures re-assessed. *Nature*, 580, 15-17.
- Sharp, Z.D. and Kirschner, D.L.** 1994. Quartz-calcite oxygen isotope thermometry: A calibration based on natural isotopic variations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4491–4501.
- Shenton, B.J., Grossman, E.L., Passey, B.H., Henkes, G. a., Becker, T.P., Laya, J.C., Perez-Huerta, A., Becker, S.P. and Lawson, M.** 2015. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization. *Geol. Soc. Am. Bull.*
- Sibley, D.F. and Gregg, J.M.** 1987. Classification of dolomite rock textures. *J. Sed. Geol.*, 57, 967-975.
- Siman-Tov, S., Affek, H.P., Matthews, A., Aharonov, E. and Reches, Z.** 2016. Shear heating and clumped isotope reordering in carbonate faults. *Earth Planet. Sci. Lett.* 445, 136–145.
- Smith, P.E., Farquhar, R.M. and Hancock, R.G.** 1991. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 105, 474–491.
- Snell, K. E., Thrasher, B. L., Eiler, J. M., Koch, P. L., Sloan, L. C. and Tabor, N. J.** 2013. Hot summers in the Bighorn Basin during the early Paleogene. *Geology*, 41, 55–58.
- Spencer, C. and Kim, S.T.** 2015. Carbonate clumped isotope paleothermometry: a review of recent advances in CO₂ gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosci. J.* 19, 357–374.

- Spooner, P.T., Guo, W., Robinson, L.F., Thiagarajan, N., Hendry, K.R., Rosenheim, B.E. and Leng, M.J., 2016. Clumped isotope composition of cold-water corals: A role for vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 179, 123–141.
- Spötl, C. 1996. Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris Basin, France. *Comptes Rendus Geosci.* 30, 1-13
- Spötl, C. and Pitman, J.K. 1998. Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial-diagenetic concept, *IAS Special Publication* 26, 437-460.
- Środoń, J., 2009. Quantification of illite and smectite and their layer charges in sandstones and shales from shallow burial depth. *Clay Miner.* 44, 421–434.
- Stolper, D.A. and Eiler, J.M. 2015. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *Am. J. Sci.* 315, 363–411.
- Stueber, A. M. and Walter, L. M. 1994. Glacial recharge and paleohydrologic flow systems in the Illinois Basin: evidence from chemistry of Ordovician carbonate (Galena) formation waters. *Geol. Soc. Am. Bull.* 106, 1430–1439.
- Sturchio, N.C. 1998. Tetravalent uranium in calcite. *Science*, 281, 971-973
- Swart, P. K., Cantrell, D. L., Arienzo, M. M., and Murray, S. T. 2016. Evidence for high temperature and ¹⁸O-enriched fluids in the Arab-D of the Ghawar Field, Saudi Arabia. *Sedimentology*, 63, 1739–1752
- Tang, J., Dietzel, M., Fernandez, A., Tripathi, A.K. and Rosenheim, B.E. 2014. Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 134, 120–136.
- Tarutani, T., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. 1969. The effect of polymorphism and Mg substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 987–996.
- Terra F. and Wasserburg G.J 1972a. U–Th–Pb systematics in lunar highland samples from the Luna 20 and Apollo 16 missions. *Earth and Planetary Science Letters* 17: 36–51.
- Thiagarajan, N., Adkins, J. and Eiler, J. 2011. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4416–4425.
- Thomson J. J. 1913. Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 89, 1-20.
- Tissot, B., Durant, B., Espitalie, J. and Combaz, A. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 58, p499-506.
- Tobin, R.C. and Claxton, B.L. 2000. Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: A new calibration of old techniques. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 84, 1647–1665.
- Tremolières, P. 1981. Mécanismes de la déformation en zones de plate-forme. Méthode et application au Bassin de Paris. *Revue Institut Français du Pétrole*, 30, 743-777.
- Tripathi, A.K., Eagle, R.A., Thiagarajan, N., Gagnon, A.C., Bauch, H., Halloran, P.R. and Eiler, J.M. 2010. ¹³C-¹⁸O isotope signatures and ‘clumped isotope’ thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5697–5717.
- Tripathi, A.K., Hill, P.S., Eagle, R.A., Mosenfelder, J.L., Tang, J., Schauble, E.A., Eiler, J.M., Zeebe, R.E., Uchikawa, J., Coplen, T.B., Ries, J.B. and Henry, D. 2015. Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 166, 344–371.
- Tucker, M.E. and Wright, V.P. 1990. Carbonate sedimentology. *Blackwell, Oxford*, 482 pp. University of Cologne, Germany, 332p.
- Urey, H. C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 4, 562–581.

- Urey, H. C., Lowenstam, H. A., Epstein, S. and Mckinney, C. R. 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin*. 62, 399-416.
- Uriarte, J. 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du Bassin de Paris. *PhD thesis, Université de Genève*, 146 pp.
- Van Hinsbergen, D.J., de Groot L.V., van Schaik, S.J., Spakman W., Bijl, P.K., Sluijs, A., Langereis, C.G. and Brinkhuis, H. 2015. A paleolatitude calculator for paleoclimate studies (model version 2.0). *Plos one*, 10(6),
- Veizer, J. Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P. and Buhl, D. 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 59–88.
- Vincent, B., Emmanuel, L., Houel, P. and Loreau, J.-P. 2007. Geodynamic control on carbonate diagenesis: Petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). *Sediment. Geol.* 197, 267–289
- Violette, S. and Gonçalves, J. 2003. Fluid Transfer Modelling of the Paris Basin. *Comptes Rendus - Geosci.* 81–88.
- Violette, S., Collin, P. Y., Lagneau, V., Aubertin, F., Makhloufi, Y., Charton, R. and Bergerat, F. 2016. Reactive transport modelling of carbonate cementation in a deep saline aquifer, the Middle Jurassic Oolithe Blanche Formation, Paris Basin, France. *Comptes Rendus - Geosci.* 348, 540–549.
- Vityk, M. O., Bodnar, R. and Schmidt, C. 1994. Fluid inclusions tectonothermobarometers : relation between pressure-temperature history and reequilibration morphology during crustal thickening. *Geology*, 22, 731–734.
- Wacker, U., Fiebig, J., Tödter, J., Schöne, B.R., Bahr, A., Friedrich, O., Tütken, T., Gischler, E. and Joachimski, M.M. 2014. Empirical calibration of the clumped isotope paleothermometer using calcites of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 141, 127–144.
- Walgenwitz, F., Pagel, M., Meyer, A. and Maluski, H. 1990. Thermo-chronological approach to reservoir diagenesis in the Offshore Angola basin: a fluid inclusion, ^{40}Ar - ^{39}Ar and K-Ar investigation. *AAPG bulletin*, 74, 547-563
- Wang, Z., Schauble, E. and Eiler, J.M. 2004. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4779–4797.
- Watkins, J.M. and Hunt, J.D. 2015. A process-based model for non-equilibrium clumped isotope effects in carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 432, 152–165.
- Watkins, J.M., Nielsen, L.C., Ryerson, F.J. and DePaolo, D. J. 2013. The influence of kinetics on the oxygen isotope composition of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* 375, 349–360.
- Watts, A.B. and Ryan, W.B.F. 1976. Flexure of the lithosphere and continental margin basins. *Tectonophysics* 36, 25–44.
- Weaver, C.E. 1956. A Discussion on the Origin of Clay Minerals in Sedimentary Rocks. *Clays Clay Miner.* 5, 159–173.
- Wei, H. F., Ledoux, E. and De Marsily, G. 1990. Regional modelling of groundwater flow and salt and environmental tracer transport in deep aquifers in the Paris Basin. *J. Hydrol.* 120, 341–358.
- Wendebourg, J. and Lamiroux, C. 2002. Estimating the ultimate recoverable reserves of the Paris basin, France. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 57, pp. 621-62
- Wetherill, G.W. 1966. Discordant uranium-lead ages, *Eos. Trans. AGU*, 37, 320-326
- Williams, S.H., Burden, E.T. and Mukhopadhyay, P.K. 1998. Thermal maturity and burial history of Paleozoic rocks in western Newfoundland. *Can. J. Earth Sci.* 35, 1307–1322.
- Willner, A.P., Massonne, H.J., Barr, S.M. and White, C.E. 2013. Very Low- to Low-grade Metamorphic Processes Related to the Collisional Assembly of Avalonia in SE Cape Breton Island (Nova Scotia, Canada). *J. Petrol.* 54, 1849–1874.

- Wilson, T. P. and Long, D. T.** 1993. Geochemistry and isotope chemistry of CaNaCl brines in Silurian strata, Michigan Basin, U.S.A. *Appl. Geochemistry*, 8, 507–524.
- Winkelstern, I.Z. and Lohmann, K.C.** 2016. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry. *Geology* 44, 467–470.
- Winkelstern, I.Z., Kaczmarek, S.E., Lohmann, K.C., Humphrey, J.D.,** 2016. Calibration of dolomite clumped isotope thermometry. *Chem. Geol.* 443, 32–38.
- Worden R.H. Smalley, P.O.C., Cross, M.M.** 2000. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal of sedimentary research.* 70, 1210-1221
- Worden, R. H. and Matray, J. M.** 1995. Cross formational flow in the Paris Basin. *Basin Res.* 7, 53–66.
- Worden, R. H., Benshatwan, M. S., Potts, G. J. and Elgarmadi, S. M.** 2015. Basin-scale fluid movement patterns revealed by veins: Wessex Basin, UK. *Geofluids*, 165-179.
- Worden, R. H., Coleman, M. L. and Matray, J. M.** 1999. Basin scale evolution of formation waters: a diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2513–2528.
- Wust, R.A.J., Nassichuk, B.R., Brezovski, R., Hackley, P.C. and Willment, N.,** 2013. Vitrinite reflectance versus pyrolysis T_{max} data: Assessing thermal maturity in shale plays with special reference to the Duvernay shale play of the Western Canadian Sedimentary Basin, Alberta, Canada. *SPE Unconv. Resour. Conf. Exhib. Pacific* 1–11.
- Wygrala, B.,** 1986. Integrated study of an oil field in the Southern Po Basin, northern Italy. *PhD thesis.* 235pp
- Zaarur, S., Affek, H.P. and Brandon, M.T.** 2013. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* 382, 47–57.
- Zeebe, R.E.** 2007. An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 8, 1–7.
- Zheng, Y.F.,** 2011. On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochem. J.* 45, 341–354.
- Ziegler, P.A.** 1988. Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys—a visual presentation of a series of paleogeographic paleotectonic maps. *Mem Am Assoc Pet Geol* 43, 164–196
- Ziegler, P.A.** 1990. Geological Atlas of western and central Europe. In: *Sheel international petroleum 2nd Ed. Geological society, London, publishing house, Bath*, 239pp.
- Zieliński, M.,** 2011. Reconstruction of thermal history of the Ahnet and Mouydir basins (southern Algeria). *PhD thesis. Adam Mickiewicz University.* 105pp.