



HAL
open science

Minéralisations et structuration d'une marge continentale passive : l'exemple des concrétions tubulaires du bassin subalpin (Callovien-Oxfordien)

Jean-Luc Gaidon

► **To cite this version:**

Jean-Luc Gaidon. Minéralisations et structuration d'une marge continentale passive : l'exemple des concrétions tubulaires du bassin subalpin (Callovien-Oxfordien). *Minéralogie*. Université Claude Bernard - Lyon 1, 1988. Français. NNT: . tel-02290384

HAL Id: tel-02290384

<https://theses.hal.science/tel-02290384>

Submitted on 17 Sep 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.



THESE

présentée devant
l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I
pour obtenir le titre de
Docteur de l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

par

Jean-Luc GAIDON

MINÉRALISATIONS ET STRUCTURATION
D'UNE MARGE CONTINENTALE PASSIVE :

L'EXEMPLE DES CONCRÉTIONS TUBULAIRES
DU BASSIN SUBALPIN (CALLOVIEN-OXFORDIEN)

Soutenue publiquement le 12 Février 1988 devant la commission d'examen :

Mme BOUDEULLE M.
M LEMOINE M.
M MICHEL P.
M MOINE B.
M ROUX M.
M STEINBERG M.
M TOURAY J.C.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

- . Président de l'Université
- . 1er Vice-Président Fédération Santé
- . 1er Vice-Président Fédération Sciences
- . Président du Comité de Coordination des Etudes Médicales
- . Secrétaire Général

M. le Professeur P. ZECH
 M. le Professeur L.M. PATRICOT
 M. le Professeur R. UZAN

M. le Professeur P. ZECH
 M. F. MARIANI



FEDERATION SANTE

UFR de Médecine GRANGE-BLANCHE
 UFR de Médecine ALEXIS-CARREL
 UFR de Médecine LYON-NORD
 UFR de Médecine LYON-SUD
 UFR de PHARMACIE
 UFR d'ODONTOLOGIE
 INSTITUT de TECHNIQUES DE
 READAPTATION
 Département de BIOLOGIE HUMAINE
 Département d'INNOVATION et de
 COORDINATION PEDAGOGIQUE

Directeur : Mme le Pr. H. PELLET
 Directeur : M. le Pr. EVREUX
 Directeur : Mme le Pr. A. PINET
 Directeur : M. le Pr. J. NORMAND
 Directeur : M. le Pr. C.A. BIZOLLON
 Directeur : M. le Pr. G. LABE

 Directeur : M. le Pr. M. EYSSETTE
 Directeur : M. le Pr. P.A. BRYON

 Directeur : M. le Pr. G. LLORCA

FEDERATION SCIENCES

Institut des SCIENCES de la MATIERE
 Institut des SCIENCES DE L'INGENIERIE
 ET DU DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUES
 Institut DE CHIMIE ET BIOLOGIE
 MOLECULAIRE ET CELLULAIRE
 Institut d'ANALYSE DES SYSTEMES
 BIOLOGIQUES ET SOCIO-ECONOMIQUES
 Institut DES SCIENCES DE LA TERRE,
 DE L'OCEAN, DE L'ATMOSPHERE, DE
 L'ESPACE ET DE L'ENVIRONNEMENT
 UFR des ACTIVITES PHYSIQUES ET
 SPORTIVES
 I.U.T. A
 I.U.T. B
 Département de 1er Cycle
 pluridisciplinaire Sciences
 Département de 2ème Cycle
 - Sciences de la Vie et de la Terre
 - Sciences pour l'Ingénieur
 - Sciences de l'Analyse et de la matière

Directeur : M. le Pr. E. ELBAZ
 Directeur : M. le Pr. G. FONTAINE
 Directeur : Mme VARAGNAT, Maître de Conf.
 Directeur : M. le Pr. J.M. LEGAY
 Directeur : M. le Pr. S. ELMI
 Directeur : M. le Pr. CAMY
 Directeur : M. le Pr. J. GIELLY
 Directeur : M. le Pr. J. PIVOT
 Directeur : M.P. PONCET, M. de C.
 Directeur : M. le Pr. J.P. BLANCHET
 Directeur : M. le Pr. P. BETHOUX
 Directeur : M. le Pr. J.L. VIALLE

A mes parents,
Puisse ce travail récompenser leurs années de
dévouements pendant ces longues études,

A mes frères et soeurs,
Et plus particulièrement à Marie-Claire,
Puisse t'elle trouver ici un encouragement pour les
études supérieures,

AVANT-PROPOS

Une thèse est la consécration d'une personne et d'un laboratoire, mais c'est aussi l'aboutissement de participations généreuses, collaborations et discussions avec de nombreuses autres personnes. Et si il est, fort logiquement, coutûme de les remercier dans un avant-propos, les formes en sont très diverses. Je suis, pour ma part, un adepte des remerciements personnalisés où chacun retrouverait l'attention qui lui est due, même si la liste doit être longue. Et, au fait d'ingratitude, je préfère largement celui de l'agacement par quelques lignes jugées trop longues ou inutiles...

Je tiens à remercier, en premier lieu, Monsieur le Professeur Michel et Micheline Boudeulle d'avoir accepté de me confier ce sujet délicat, en essayant toujours de répondre à mes exigences nombreuses. Qu'ils trouvent là l'expression de toute ma gratitude !

Si il est une qualité que j'apprécie particulièrement, c'est la générosité. A ce titre, Jean-Marc Lardeaux et Michel Rio se partagent largement la palme. Ils ont su m'apporter, en plus de leurs compétences, leur temps et leur soutien moral. Je leur en serai toujours reconnaissant.

Je voudrais remercier Mr Nicollet, directeur de la compagnie minière COMINCO France et Mr Palut, géologue, grâce à qui j'ai pu disposer de nombreuses données géochimiques.

Parallèlement, Nicole Guilhaumou (E.N.S.), Catherine Pierre (Paris VI) et Pascal Amieux (Université Genève), et leurs laboratoires respectifs, m'ont offert gracieusement des moyens d'investigations physico-chimiques indispensables à la bonne compréhension du sujet. Puissent mes remerciements être à la hauteur de leurs services, dans l'attente de publications communes imminentes...

Ma gratitude s'adresse également à Mme C. Durand, Raymond Szymanski et Philippe Dascotte de l'Institut Français du Pétrole qui m'a largement ouvert ses portes pour compléter mes observations de microscopie électronique conventionnelle des argiles par une étude STEM-AEM.

Plus que des collègues, j'ai trouvé de véritables amis au laboratoire et grâce à eux, j'ai pu traverser les moments les plus difficiles. Cette thèse est aussi le fruit de leur bon esprit, de leur bonne humeur et de discussions fructueuses et animées... Ma reconnaissance leur est infinie. Ils ont pour nom :

- "L'inestimable Sergio" (Martin-Calle), pionnier des concrétions, complice des campagnes de terrain, Grand-Sorcier burkinabè et "passé" aux bétons,

- Pascal (Nisio), maître incontesté des troisièmes cycles de deuxième génération, auxquels j'appartiens,
- "L'incontournable Gillou" (Trolliard), compagnon (et complice) de tous les instants, expert en réconfort et en défauts de tous genres (cristallographiques ou humains),
- Henri (Lacroix), dont je tairai volontairement le "petit nom", et Jean-Claude (Brevet), premiers spécialistes des bétons au laboratoire,
- Philippe (Grandjean), professionnel toutes catégories (rugby, billard, amincissement ionique, "arrosage et boites") et Ruben (Vera), grand génie multicarte (RX, informatique et électronique, billard, gagagogo), tous deux techniciens de chocs,
- sans oublier "Marcounet" (Vesseron), futur ingénieur ENSPM, aujourd'hui sauvé des eaux, Christian (Jardin), grand parmi les grands des Auger, et les autres...

... et enfin, une mention spéciale à Jean-Pierre (Gauthier), microscopiste "contrepétiste", qui s'est fait un devoir et un plaisir de traquer, sans relâche, mes innombrables fautes d'orthographe.

"Steve" (Rolin), autre comparse des Terres Noires, s'est souvent trouvé au carrefour de ma recherche par la similitude de nos sujets d'étude mais ses récents mois d'armée ont considérablement gêné notre collaboration.

J'aimerais aussi associer à cette longue liste les "petits" de maîtrise qui m'ont appris, à force d'années et de remises en question, la rigueur et les satisfactions de l'encadrement, Joël (Kapusta) et François (Minadakis), Vincent (Deyrieux), Eric (Giletta) et Olivier (Vidal), et les autres.

La réalisation technique de cette thèse doit beaucoup à notre redoutable équipe de secrétaires et "tuquettes" : Colette (Barresi), "Fanfounette" (Ebren), "Yasminette" (Bekhouche), Maria (Maghaeles), sans oublier celles qui passèrent, Murielle (Morel) et Anne-Marie (Coratti). La mise en forme définitive a été possible grâce à un remarquable groupe d'adjoints es graphisme et collages, "Nini" (Ramiliarisoa), "Titine" (Buatier), Marie-Claire (Gaidon) et André (Benoît). Mes remerciements s'adressent également à Valérie Poitevin qui a apporté les quelques couleurs de cette thèse.

Je ne voudrais pas oublier les services sympathiques d'autres laboratoires de Lyon (Mr Serughetti du Département de Physique des Matériaux - Nicolas, Josianne, Alain et Fabienne, et Eric Jauté pour le R5 - Mme Emery, Marc Gay et Mr Germanique pour le R6) et de Navarre (Mme Veschambre de l'Institut de Géologie de Clermont-Ferrand).

Mmes Bas et Lartaud eurent sans doute la tâche la plus discrète, mais leur gentillesse et leur efficacité a été particulièrement appréciée : l'élaboration d'une bonne bibliographie est la base de toute recherche.

Raymond (Mosnier) le bienheureux ! Appariteur de la douzième génération... Merveilleux pince-sans-rire, ami personnel de la Gouzette et figure locale de la physique que bien des gens nous envient... Un seul mot, merci !

Enfin, Gillou (Manin), maître-saucier et expert en tant d'autres choses, a eu cet extraordinaire rôle de "lièvre" pendant ces longs mois de rédaction. Seule sa passion du travail et son obstination pouvaient avoir raison de mes petits "coups de pompe".

Que tous mes parents et amis, qui ont su discerner la fatigue et le surmenage de la mauvaise humeur et du lunatisme, en soient aujourd'hui remerciés. Ils ont su m'apporter l'indispensable soutien pendant ce travail, et particulièrement pendant sa réalisation finale.



SOMMAIRE

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION

1ère PARTIE - LES CONCRETIONS ET LEUR MILIEU

I. CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	5
I.1. CADRE PALEO GEOGRAPHIQUE.....	5
I.2. CADRE STRATIGRAPHIQUE	8
I.3. CADRE STRUCTURAL.....	10
I.4. CONTEXTE GEODYNAMIQUE.....	10
1. Introduction.....	10
2. Le bassin du Sud-Est et l'évolution alpine.....	13
3. Conclusions.....	21
II. LES CONCRETIONS DANS LEUR ENCAISSANT.....	23
II.1. DEFINITION.....	23
II.2. REPARTITION DES CONCRETIONS MINERALISEES.....	26
1. Répartition géographique.....	26
2. Répartition stratigraphique des concrétions.....	30
II.3. RELATIONS GEOMETRIQUES CONCRETION-ENCAISSANT.....	31
II.4. CONCLUSIONS.....	35

2ème PARTIE - LES CONCRETIONS ET LEURS MINERALISATIONS : MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES MINERAUX.

I. STRUCTURE INTERNE DES CONCRETIONS.....	37
I.1. CAS GENERAL.....	37
II.2. STRUCTURE INTERNE PARTICULIERE.....	40
II.3. CONCLUSIONS.....	41
II. ETUDE DE LA MINERALISATION.....	41
II.1. LES CARBONATES.....	41

1. Minéralogie des carbonates.....	41
2. Chimie des carbonates.	53
3. Mode de formation des carbonates.	66
II.2. LES SULFATES DE BARYUM-STRONTIUM.	77
1. Morphologie et minéralogie.	77
2. Cristalochimie des sulfates.	79
3. Mode de formation des sulfates.....	97
II.3. LES SULFURES.....	99
1. Pétrologie et minéralogie.	99
2. Chimie des pyrites.....	110
3. Géochimie isotopique.....	116
4. Cas des nodules de marcasite.	121
5. Mode de formation des sulfures.	123
II.4. PROBLEMES DE LA DEFORMATION.....	128
1. La déformation intracristalline.	128
2. La déformation cassante.	134
II.5. CHRONOLOGIE DES PHASES MINERALES.....	134
II.6. CONCLUSIONS.....	136

3ème PARTIE - CORTEX DES CONCRETIONS ET ENCAISSANT

I. INTRODUCTION.....	137
II. DONNEES DE LA MINERALOGIE.	137
II.1. LES MINERAUX NON ARGILEUX.....	137
1. Les carbonates.	137
2. L'albite.....	138
II.2. ETUDE DES POPULATIONS ARGILEUSES.	139
1. Diffractométrie des rayons X.....	139
2. Microscopie électronique conventionnelle (CTEM) sur suspension.....	146
3. Microscopie électronique en transmission sur coupes orientées (CTEM-STEM-AEM).	150
4. Conclusions.	166
III. DONNEES DE LA GEOCHIMIE.....	167
III.1. GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES.	167
1. Données spécifiques aux marnes.	167

2. Comparaison des données marnes-concrétions.....	176
III.2. GEOCHIMIE DES TERRES RARES.	184
III.3. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE.....	187
III.4. CONCLUSIONS.	188

4ème PARTIE - MODE DE FORMATION DES CONCRETIONS

I. INTRODUCTION.....	189
II. CARACTERISTIQUES DE CONCRETIONS ET DE MINERALISATIONS LIEES A DES CIRCULATIONS DE FLUIDES DANS LES SEDIMENTS.	189
II.1. STUCTURES ACTUELLES DE PERCOLATION.....	189
1. Structures hydrothermales.....	189
2. Structures lacustres de défluidisation : Le cas de Mono Lake.....	192
II.2. CAS DES GISEMENTS SEDIMENTAIRES.....	193
1. Les gisements synsédimentaires exhalatifs (ou Sedex).	193
2. Les gisements épigénétiques de type Mississipi Valley.	198
3. Conclusions.....	199
III. ORIGINE DES FLUIDES.....	200
III.1. LES CONCRETIONS ET LE DIAPIRISME TRIASIQUE.	200
1. Répartition à grande échelle des concrétions autour du diapir de Propiac.	201
2. Microstructures de déformation des sulfates.	201
3. Zonalité chimique autour du diapir de Propiac.....	205
4. Etude comparative des inclusions fluides des minéraux.	206
5. Conclusions.....	206
III.2. FLUIDES LIES A DES NIVEAUX SOUS-COMPACTES.....	207
III.3. NAPPES D'EAUX "DOUCES" METEORIQUES.....	210
III.4. FLUIDE HYDROTHERMAL PROFOND.	210
III.5. MELANGE DE FLUIDES.	210
IV. MODELE GENETIQUE.....	210
V. IMPLICATIONS GEODYNAMIQUES.....	218

INTRODUCTION

Les concrétions et les nodules sont particulièrement fréquents dans les terrains sédimentaires les plus variés (Zaritsky, 1961 ; Pearson, 1979 et 1985 ; Mullins et al., 1979 ; Henessy et Knauth, 1985 ; Morad, 1985) et sont généralement interprétés en terme de structures de diagénèse précoce (Berner, 1968 ; Gautier, 1981 ; Pepper et al., 1985 ; Carstens, 1985). Les études réalisées autour de ces problèmes sont nombreuses, tant au plan de la minéralogie que des mécanismes de concrétionnement (Berner, 1968 et 1980 ; Tardy et Monnin, 1983), mais elles intéressent plus strictement les structures nodulaires (s.s.) et les phénomènes de cimentation.

Or, il existe au sein de la formation marneuse (à marno-calcaire) des Terres Noires (Bassin du Sud-Est de la France), et plus particulièrement dans les niveaux calloviens et oxfordiens, des structures de concrétionnement différentes, tubulaires et sécantes à la stratification, qu'il est plus difficile de rapporter à des phénomènes purement diagénétiques. Par ailleurs, leurs formes et leurs dimensions (métriques à plurimétriques) ne permettent pas facilement de les associer à une activité d'organismes fouisseurs comme cela est fréquemment invoqué pour les structures tubulaires (s.l.). A l'inverse, des analogies avec certaines structures de défluidisation lacustres actuelles sont manifestes (Cloud et Lajoie, 1980). Les minéralisations des concrétions rappellent également certaines associations typiques des gisements synsédimentaires exhalatifs, découverts dans des contextes identiques, et les zones d'affleurement sont assez proches de celles des dépôts de calamine exploités au siècle dernier dans les calcaires tithoniques (Rouvier, 1960).

Ces concrétions tubulaires sont associées à des gisements fossilifères carbonatés (Bourseau, 1977) qui possèdent une faune de taille importante et inhabituelle pour un contexte sédimentaire classique (Gaillard et al., 1985 ; Rolin, 1987) et qui étaient auparavant interprétés comme des constructions dues à des spongiaires (Artru, 1972).

A partir de 1977, d'importantes découvertes océanographiques, d'abord près des dorsales (sources chaudes, Galapagos, 21°N et 13°N sur la dorsale du Pacifique Oriental), puis dans des contextes sédimentaires variés (sources chaudes de Guaymas, sources froides et suintements

d'hydrocarbures de l'escarpement de Floride, de la Louisiane, des fosses de l'Orégon et du Japon...), ont amené à réexaminer ces curiosités sédimentaires fossiles. Les caractéristiques physico-chimiques mêmes des fluides minéralisateurs ont ouvert des horizons aux "paléohydrothermalistes" jusqu'alors inexploités.

Ce développement des études sur l'hydrothermalisme a permis une transposition, au niveau de la paléontologie et de la paléoécologie, dans les terrains mésozoïques des Alpes occidentales françaises (Mac Sotay, 1980 ; Lemoine et al., 1982 ; Gaillard et al., 1985 ; Rolin, 1987) puisque, dès lors, certaines associations faunistiques régionales pouvaient être réinterprétées, plus logiquement, en terme de faunes liées à des sources sous-marines, hydrothermales ou non, semblables à celles récemment découvertes dans les océans actuels.

La formation des Terres Noires appartient au bassin subalpin qui constitue la marge continentale passive de l'océan liguro-piémontais, affectée au Callovien et à l'Oxfordien par une tectonique synsédimentaire distensive active post rift. Le contexte géodynamique était ainsi particulièrement favorable à l'édification de minéralisations (fracturation du socle, circulation de fluides).

Les recherches relatives aux nodules barytiques des Marnes bleues de l'Aptien et de l'Albien du même bassin, menées successivement à Lyon (Pailleret, 1983 ; Hite-Prat, 1985), avaient déjà permis d'invoquer une participation hydrothermale pour leur formation. L'étude des concrétions tubulaires minéralisées a été entreprise dans cet esprit en 1984 par Martin-Calle lors de son D.E.A., aucun travail spécifique n'ayant encore été réalisé. Auparavant, ces objets représentaient seulement des sources de curiosité signalées par les auteurs (Lacroix, 1962 ; Artru, 1972 ; Habault, 1977). Son étude a constitué le point de départ de cette thèse.

L'objet de ce travail était donc :

- *de distinguer les témoins des circulations de fluides et la contribution diagénétique (précoce et/ou tardive), par une étude pétrographique, minéralogique et cristallographique fine des concrétions tubulaires et de leur encaissant marneux*
- *afin de déterminer si ces objets sont d'éventuels marqueurs d'évènements géodynamiques, dans un milieu où les indicateurs sont particulièrement peu nombreux.*

Parallèlement, une étude paléontologique et paléoécologique des gisements fossilifères de type Beauvoisin était entreprise (Rolin, 1987) afin de mettre en évidence le caractère singulier de ces associations faunistiques et son lien éventuel avec les circulations de fluides que nous nous proposons de distinguer.

Dans un premier temps, avant d'examiner les concrétions et leurs minéralisations, nous retracerons assez précisément l'évolution alpine, pour replacer ces structures dans leur contexte géodynamique.

Ensuite, l'étude proprement dite des concrétions sera abordée en plusieurs étapes, avec une approche identique à celle des métallogénistes, au cours desquelles nous préciserons :

- leur répartition et leurs relations géométriques avec l'encaissant marno-calcaire,
- la typologie de la minéralisation et ses caractéristiques, d'une part, et les conditions de formation des minéraux qui la composent, d'autre part, en fonction des différents environnements diagénétiques et hydrothermaux, d'après les données de la littérature,
- les différences et les similitudes, minéralogiques ou chimiques, entre la partie tubulaire corticale argilo-carbonatée et l'encaissant marneux.

Enfin, l'ensemble des résultats et les conclusions mises en évidence permettront de proposer un modèle de formation des concrétions, dans l'état actuel de nos connaissances et par comparaison avec des minéralisations connues, ainsi qu'un lien avec l'évolution géodynamique alpine, en général, et la tectonique salifère du Trias, en particulier.

PREMIERE PARTIE

LES CONCRETIONS ET LEUR MILIEU

I. CONTEXTE GEOLOGIQUE.

I.1. CADRE PALÉOGEOGRAPHIQUE.

La formation des Terres Noires appartient à l'épaisse série sédimentaire mésozoïque du Bassin du Sud-Est (10.000 m dans les zones les plus subsidentes), marquée par une quasi continuité dans les dépôts pendant près de 160 millions d'années (Baudrimont et Dubois, 1977). La sédimentation marine s'installe, en effet, et perdure, dans le centre du Bassin, encadrée par les seuls épisodes continentaux ou lagunaires du Trias et du Crétacé terminal (Figure 1A).

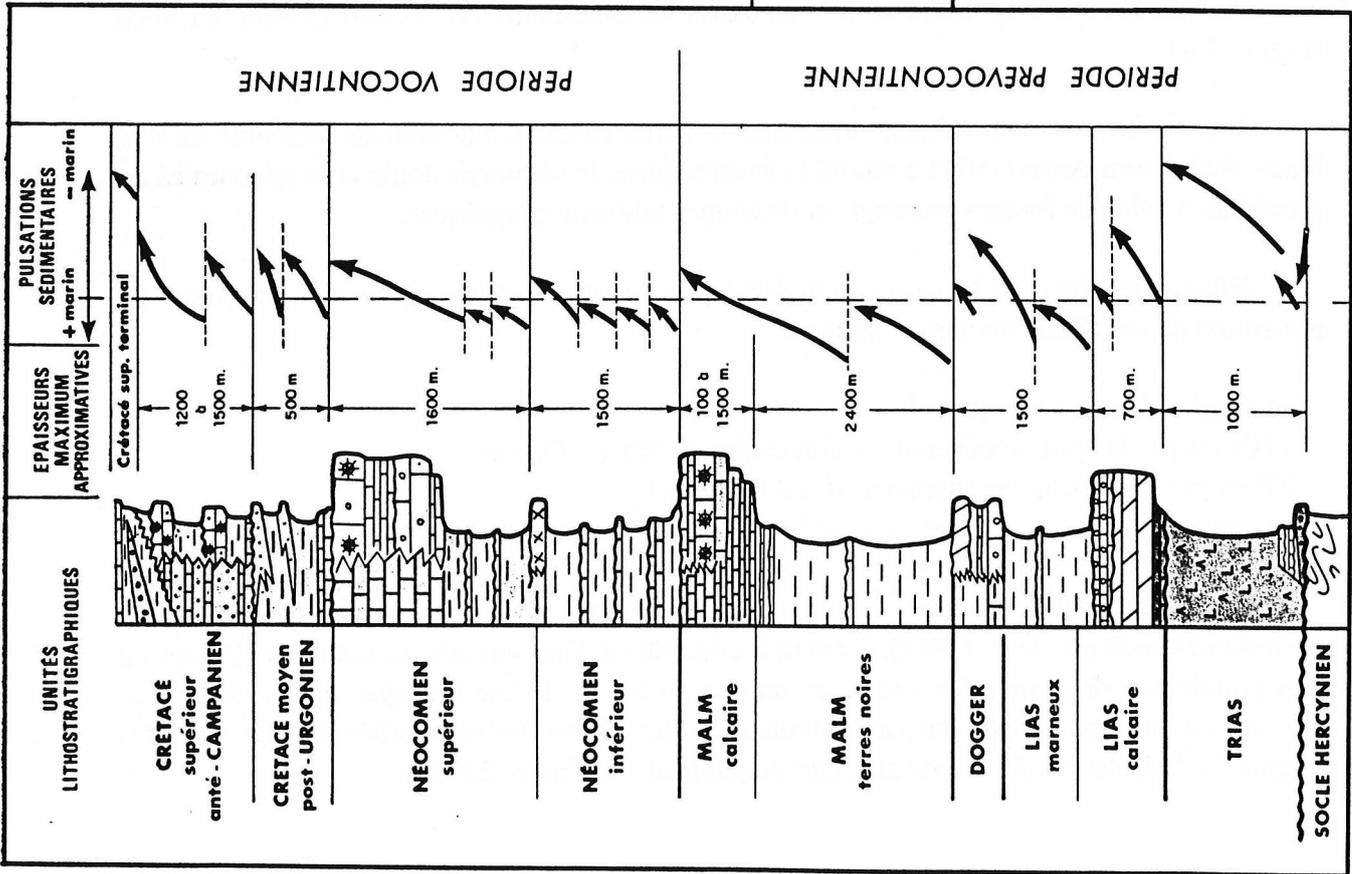
Les Terres Noires constituent un ensemble marno-calcaire, à dominante marneuse de type black-shale, dont Artru (1972) a étudié la stratigraphie, la sédimentologie et la géochimie, en procédant à l'aide de forages pétroliers et de coupes lithostratigraphiques.

Elles affleurent dans le bassin du Sud-Est dans de larges anticlinaux ou anticlinoriums. La répartition de ces affleurements est limitée :

- au Nord par le Jura méridional,
 - à l'Ouest par la bordure cévenole et ardéchoise du Massif Central,
 - à l'Est par le domaine Briançonnais des Alpes (s.s.)
- et leur extension méridionale est connue jusqu'en Camargue et en Basse Provence.

Trois principaux bassins de sédimentation, séparés par des hauts fonds à série réduite ont été individualisés par Artru (1972). Ce sont les bassins de Die-Laragne, de Gap et de Digne. La plus grande part des concrétions se situe, au sein du bassin de Die-Laragne, dans le secteur le plus subsident, à proximité des pseudobiohermes des Terres Noires étudiés par Rolin (1987) (Figure 2). L'épaisseur de la série stratigraphique peut y atteindre 2500 m.

ETAGES	COTES (m)	LITHOLOGIE	ASSISES	LITHO-STRATIGRAPHIE	
BAJOCIEN	0		Marno-calcaires prédominants	Dogger carbonaté et argileux	
	250		Plaquettes très fines et marno-calcaires noirs		
BATHONIEN	500		Marnes à gros bancs obliques (S) Bancs bio-imitiques (N)	MEMBRE INFÉRIEUR	
	750				Marnes argileuses intermédiaires
	1000				Niveaux à peigne plus carbonatés que les assises argileuses encassantes (S) Plaquettes très fines (N)
CALLOVIEN	1750		Marnes à nodules chocolat	MEMBRE SUPÉRIEUR	
	1500		Marnes à nodules blonds concrétions tubulaires horizontales		
	1750		Marno-calcaires		
OXFORDIEN	1750		MOYEN	Alternance argovienne	
			INFÉRIEUR		



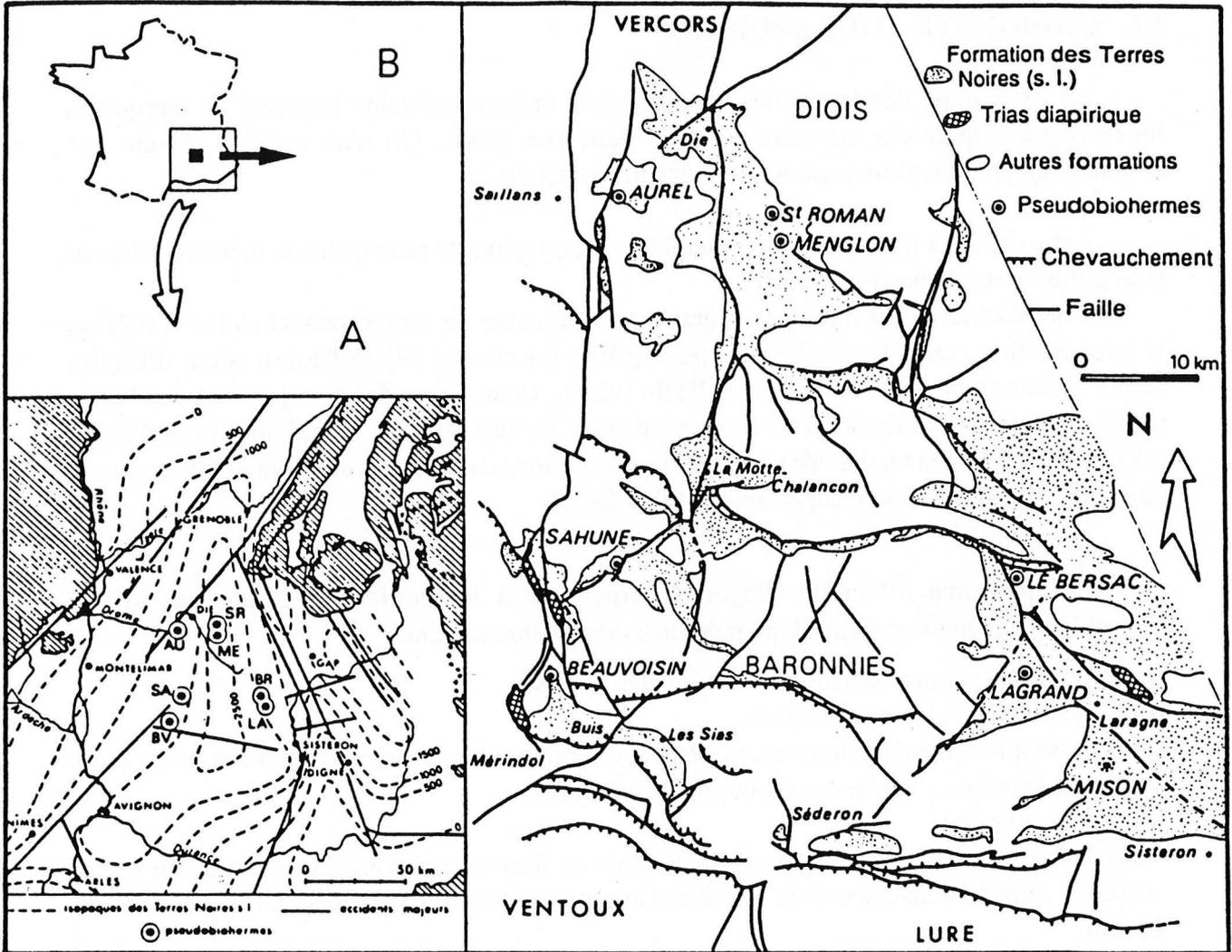


Fig. 2 : A - Localisation des pseudobiohermes dans leur contexte paléostrucural et carte d'isopaques (en m) des Terres Noires (s.l.) du Bajocien supérieur à l'Oxfordien moyen (d'après Rolin, 1987). AU - Aurel, BR - Le Bersac, BV - Beauvoisin, LA - Lagrand, ME ; - Menglon, SA - Sahune, SR - St Roman. Δ Coupe de L'Habitarelle ; \blacktriangle Coupe du Chenier. B - Affleurements des Terres Noires et cadre structural du bassin de Die - Laragne : situation géographique des différents pseudobiohermes recensés.

Fig. 1 : Schéma de la série stratigraphique mésozoïque (A) et détail de la formation des Terres Noires (B), modifié d'après Artru (1972), Baudrimont et Dubois (1977) et Rolin (1987).

I.2. CADRE STRATIGRAPHIQUE.

La monotonie des faciès des Terres Noires et leur apparente pauvreté en marqueurs biostratigraphiques ont considérablement gêné son étude. On n'en possède qu'une vue lithostratigraphique et chronostratigraphique très générale.

Artru (1972) a distingué deux ensembles stratigraphiques principaux, le membre inférieur et le membre supérieur (Figure 1B).

L'hétérochronie des limites stratigraphiques, signalée par Baudrimont et Dubois (1977) et la structuration complexe du Bassin, telle qu'elle est conçue aujourd'hui, rendent difficiles toutes tentatives de corrélation à l'échelle du Bassin. Cette coupe donne cependant une bonne représentation des faciès des Terres Noires dans le secteur d'étude, malgré une simplification qui masque parfois la réalité déconcertante des conditions d'affleurements (bancs délités plus ou moins continus, couverture superficielle d'éboulis...).

. **Le membre inférieur (Bajocien supérieur à Bathonien)** se caractérise par un ensemble relativement carbonaté qui présente la succession suivante :

- des marnes en plaquettes schisteuses à fossiles pyritisés,
- des marnes noires à posydomies,
- une assise inférieure de plaquettes, présentant en son sein les gisements fossilifères carbonatés décrits, à l'époque, comme des biohermes à spongiaires,
- des marnes noires,
- et enfin les plaquettes du niveau terminal, riches en fossiles, qui constituent le "niveau repère médian" dont la constance et le synchronisme permettent des recoupements à l'échelle du bassin.

. **Le membre supérieur (Callovien à Oxfordien moyen)** plus particulièrement marneux. Celui-ci présente la succession suivante :

- des argiles brunes,
- des plaquettes calloviennes, également marquées par la présence de gisements fossilifères carbonatés comme ceux du Bathonien,
- une épaisse série argileuse stérile, de marnes brunes, dont le sommet présente des lits de nodules "chocolats". Artru signale la présence singulière et frappante de *concrétions tubulaires sécantes* dans cette série, qu'il attribue à l'activité d'algues incrustantes (schizophycées) ou de spongiaires, sans en fournir cependant une preuve quelconque.
- des marnes à nodules blonds, en pseudo-bancs qui sont l'équivalent des séries à plaquettes plus septentrionales et orientales.

L'étude récente du rubanement de couleurs, concernant des bandes de 30 cm à 2 m, corrélées à l'échelle du bassin, a permis de mettre en évidence des cycles climatiques primaires de 100.000 ans et des cycles secondaires de 400.000 ans, apparemment liés à l'excentricité de l'orbite terrestre (Tribovillard et Ducreux, 1986 ; Tribovillard et al., 1987).

- *Minéralogie des Terres Noires.*

La *fraction argileuse* prédomine dans les marnes des Terres Noires (estimée à 65 % de la roche par Gaillard et al. (1985), à partir du pourcentage moyen en aluminium dans la roche totale). Elle se compose principalement d'un assemblage d'illite et de chlorite, auquel s'ajoutent de plus rares kaolinites et des interstratifiés irréguliers illite-smectite. Ce faciès illite-chlorite des Terres Noires correspond à un faciès de diagenèse profonde.

L'allevardite (interstratifié régulier illite-montmorillonite) est visible seulement dans les zones les plus internes de la chaîne subalpine. Elle est liée au métamorphisme alpin.

Les chlorites ont une composition nettement ferreuse et appartiennent à la classe des brunsvigites selon la définition de Leake (Artru, 1972).

L'origine des minéraux argileux a été discutée par de nombreux auteurs :

- Dunoyer de Segonzac et al. (1966) et Artru (1972) invoquent une origine détritique pour la kaolinite et la chlorite. La kaolinite proviendrait de la latéritisation de reliefs correspondant aux actuels Maures et Esterel (Artru, 1972) et Sud Provence (Awongo, 1985). Il s'agit d'un minéral secondaire qui disparaîtrait, selon eux, au cours de la diagenèse.
- La chlorite aurait également une origine alpine interne (Artru, 1972 ; Awongo, 1985). Certains auteurs, cependant, ont noté des aires de répartition anomaliques de ce minéral, superposées au fond détritique, dans une partie de la pile sédimentaire mésozoïque (Ferry et al., 1983 dans le Crétacé supérieur ; Levert et Ferry, 1987 dans l'Oxfordien et le Crétacé inférieur). *Elles pourraient correspondre à des dômes thermiques (Ferry et al., 1983) et à des lieux privilégiés de circulations de fluides.*
- L'illite est en majorité héritée selon Awongo (1985) qui reprend les idées de Millot (1964). Awongo justifie cette hypothèse par le fait que les zones de diagenèse où ce minéral se forme en grande quantité, ne sont pas atteintes. Dans le même cadre, elle fait des interstratifiés illite-smectite les produits de la dégradation des minéraux illitiques. L'étude comparative (microscopie électronique conventionnelle CTEM et analytique STEM-AEM) des fractions argileuses des concrétions et des marnes encaissantes, menée au cours de ce travail, permet de discuter ultérieurement cette hypothèse.

Une agradation des illites (selon l'indice de Kubler qui matérialise l'épaisseur des domaines cohérents de l'illite par l'aspect des pics de diffraction, c'est-à-dire la largeur du pic à mi-hauteur) a été mise en évidence par Dunoyer de Segonzac et al. (1966) puis par Artru (1972) et Barlier et al. (1974). Cette modification de l'illite leur a permis de matérialiser une évolution latérale, lié au métamorphisme alpin, superposée à l'évolution verticale de la diagenèse. La convergence des données de l'analyse minéralogique des argiles et de la réflectométrie des particules carbonées (Barlier et al., 1974) permet de définir deux domaines ayant eu une évolution thermique différente : les domaines occidentaux et orientaux, séparés par le chevauchement de Digne, sont respectivement marqués par une culmination thermique estimée en moyenne à 170°C (155-185°C) sous des pressions de quelques centaines de bars et 250°C (215-260°C) pour des pressions estimées à 700 bars (Touray et Barlier, 1974).

Les carbonates représentent une part secondaire mais néanmoins importante de la minéralogie des Terres Noires (jusqu'à 30 %). Ils sont constitués par une calcite pélagique et bioclastique. La dolomite, syngénétique à diagénétique précoce (Artru, 1965), est abondante dans le membre inférieur des Terres Noires, alors qu'elle est absente dans le membre supérieur.

Le complément de la roche est formé par du quartz cryptocristallin détritique et de l'opale, des feldspaths néoformés, des sulfures de fer avec les polymorphes marcasite et pyrite (framboïdale), des hydroxydes de fer exprimés en goethite et du gypse secondaire provenant de l'altération de la pyrite.

I.3. CADRE STRUCTURAL.

Le bassin du Sud-Est fait partie intégrante des Alpes Occidentales. Son histoire géologique et structurale en est, par conséquent, indissociable puisqu'il en constitue la marge continentale "passive". Son évolution est polyphasée. Dans la région du Diois et des Baronnies, la structure complexe résulte de l'interférence de deux directions tectoniques principales (Figure 3) :

- Les anticlinaux et chevauchements présentent une orientation E.W. Ils sont responsables des grands traits orographiques de la région et proviennent d'efforts orogéniques d'origine provençale.
- Les grands accidents, qui recoupent les plis, possèdent une direction méridienne à subméridienne. Ils sont repris par des compressions alpines (Flandrin, 1966) et sont issus, au moins en partie, des grands accidents tardihercyniens.
- Les accidents N.S. de Mérindol-Condorcet-Saillans et de Mollans-la Motte Chalancon-Die sont marqués par un jeu en décrochement et affectent le socle. (Flandrin et Weber, 1966). (Figure 4). Ces accidents majeurs ont pu avoir un rôle actif dans le découpage en blocs basculés du Sud-Est (Lemoine, 1984).

I.4. CONTEXTE GEODYNAMIQUE.

1. Introduction.

L'objet de ce paragraphe n'est pas de faire un inventaire exhaustif des modèles de l'orogénèse alpine, n'y d'en établir une synthèse : il devrait permettre au lecteur de replacer la formation des Terres-Noires au sein d'un vaste ensemble sédimentaire marqué par une

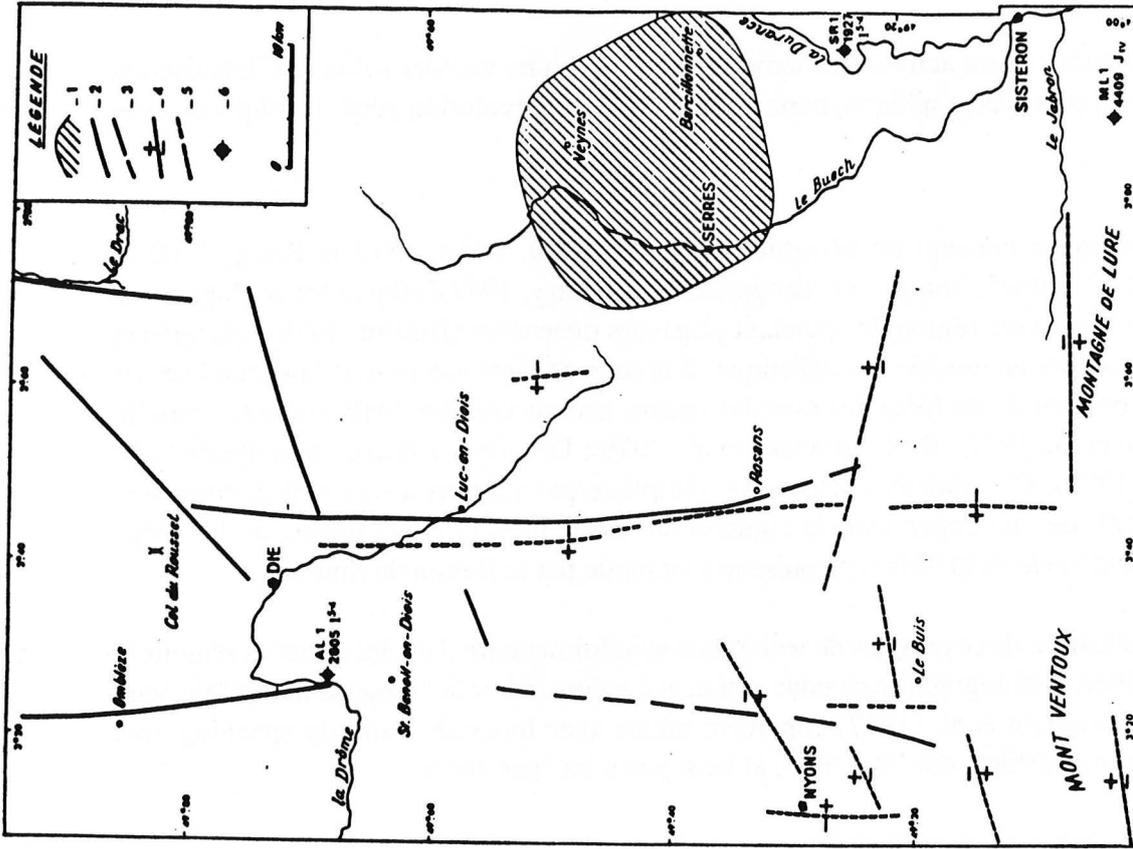


Figure 4 Carte interprétative des anomalies résiduelles du champ magnétique et du champ gravimétrique dans le Diois et les Baronnies d'après Flandrin et Weber (1966).
 1 à 3 : *Acromagnétisme*. 1 : Socle pétrographiquement différencié ; 2 : Accident de socle ; 3 : Accident probable une zone lourde (+) d'une *Gravimétrie*. 4 : Discontinuité séparant une zone légère (-) d'une zone légère (-) ; 5 : Discontinuité probable.- 6 : *Sondages*. Forage pétrolier avec profondeur et dernière formation atteinte.

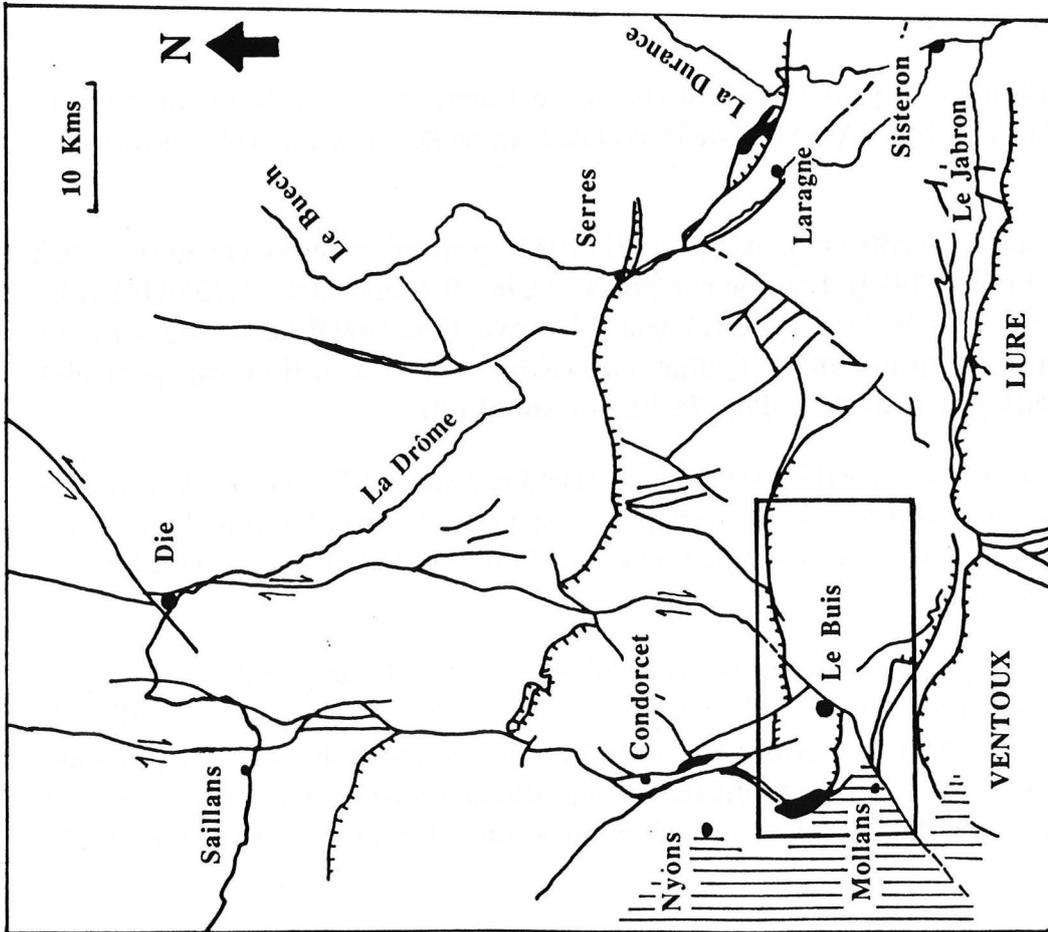


Figure 3 : Carte structurale du Diois et des Baronnies et de leur bordure, simplifiée d'après Flandrin (1966) et secteur d'étude à grande échelle.
 Hachuré : Miocène rhodanien, \blacksquare : Trias diapirique.

tectonique synsédimentaire active. Ces témoins, plus ou moins visibles selon leur localisation stratigraphique et paléogéographique, permettent de retracer l'évolution géodynamique de cette région.

Abandonnant le concept de géosynclinal (Hall, 1859, Dana, 1873 et Hang, 1900 in Lliboutry, 1982) "confus", "inutile" et "dangereux" (Lliboutry, 1982), auquel les géologues ont confronté leurs synthèses régionales pendant plusieurs décennies (Boillot, 1979), les auteurs s'accordent à proposer un modèle "actualistique" à la suite de l'introduction de la tectonique des plaques et des comparaisons fécondes avec les océans actuels comme l'Atlantique (Bernoulli, 1972 ; Bourbon et al., 1977 ; De Graciansky et al., 1979 ; Lemoine, 1982) ou le golfe de Californie (Kelts, 1981). Ce modèle, parfois trop simpliste par rapport à une réalité complexe (Lemoine, 1982), permet cependant de comprendre assez bien la structuration de la marge continentale occidentale de la Téthys, représentée en partie par le Bassin du Sud-Est.

La multiplication des exemples de tectonique synsédimentaire dans les diverses régions et les différents niveaux stratigraphiques nous amènent à reconsidérer la "pseudostabilité" de cette marge passive. Bourbon et al. (1977) concluent même avec humour : "strictly speaking, this margin was neither "stable", nor "inactive", at least just a bit "passive".

Le modèle théorique comprend plusieurs stades :

- un stade de "pré-rifting" ou pré-océanique pendant lequel s'établissent les grandes plateformes avec des dépôts de carbonates. Des "tentatives" distensives ponctuent parfois le relatif calme tectonique,
- un stade de "rifting" avec paroxysme de la tectonique distensive et individualisation de blocs basculés ou horst-graben. L'essentiel de la structuration de la marge est acquis pendant cet épisode.

Ces deux stades, décrits par Lemoine (1982, 1984), peuvent correspondre au stade "rift continental" de Boillot (1979). Dans de nombreux cas, le rift continental est dédoublé et les deux fossés tectoniques évoluent différemment. **L'un avorte et constitue la future marge continentale tandis que l'autre évolue en océan. Cette situation est peut-être identique à celle qui prévalait dans le bassin subalpin.**

Le stade suivant correspond à une rupture de la croûte continentale amincie. Il s'agit d'une période d'océanisation, "drifting" ou "spreading". Pendant ce stade, généralement, l'activité des failles nées aux stades précédents se réduit et cesse. Boillot (1979) divise quant à lui cette période en trois étapes :

- une étape de type "Mer Rouge". En raison de l'étroitesse et de l'allongement de la zone de croûte océanique, les échanges avec l'océan ouvert demeurent restreints. Le milieu de sédimentation est confiné et réducteur. Une importante activité hydrothermale peut permettre, à ce stade, la formation de gîtes métallifères sulfurés, d'intérêt économique, liée à une activité volcanique et à la croûte océanique nouvellement formée. Les marges continentales sont

affectées par une forte subsidence, la distension crustale s'amplifie et il y a rotation des blocs basculés le long des failles listriques inclinées vers le nouvel océan.

- une étape de type "océan étroit". Elle provient d'un affaissement de la marge continentale. Les reliefs, formés par la rotation des blocs basculés au stade "Mer Rouge" ne vont plus jouer le rôle de barrière en direction du nouvel océan et celui-ci va être progressivement envahi par des turbidites et des sédiments hémipélagiques ou par des sédiments détritiques.
- une étape ultime de type océan Atlantique. Il y a ouverture marine franche avec toutes les implications au niveau du renouvellement des eaux et de la sédimentation que celle-ci peut engendrer. A ce moment, la marge continentale n'est plus guère affectée par les phénomènes de subsidence thermique.

Il est clair que la complexité de l'évolution d'une marge et l'absence de synchronisme entre les différentes zones peuvent paraître bien éloignées d'un modèle simple. Toutefois, les grands traits de l'évolution géodynamique alpine (et périalpine) sont facilement interprétés avec ce modèle "actualiste" (Figure 5). Il n'est donc pas surprenant de voir que, depuis la fin des années 1970, l'ensemble des auteurs s'accorde à raisonner en terme d'un tel modèle. Par conséquent, nous retracerons brièvement l'évolution géodynamique alpine (s.l.) en privilégiant les grands événements qui ont affecté les marges plutôt que le détail des séries sédimentaires afin que la formation de "Terres-Noires" trouve sa dimension alpine.

2. Le bassin du Sud-Est et l'évolution alpine.

a) *Fin du primaire - Début Secondaire : Une période transitoire.*

La fin des temps paléozoïques voit la formation du super-continent qu'était la Pangée grâce à une série de phases compressives.

Ensuite, le rifting continental (à petite échelle) permet la fracturation de la Pangée au Trias (Dewey et Burke, 1974 ; Sawkins, 1982). La lithosphère continentale une fois endommagée par le rifting demeure faible et susceptible de rifting ultérieur (Dewey et Burke, 1974).

Dans les zones alpines externes la période transitoire du "pré-rift" se traduit par des phases distensives successives, plus ou moins marquées selon leur localisation géographique et stratigraphique. Outre la première phase distensive autunienne (Debrand-Passard, p 583 in Debrand-Passard et al., 1984) ou fin du primaire (s. l.) (Lemoine, 1982), les premières manifestations tectoniques sont généralement rapportées au Norien. En effet, de nombreux auteurs signalent dans différentes régions des phénomènes d'instabilité. Ainsi, Debrand-Passard et al. parlent d'une distension NS dans la partie méridionale, avec rejeu des failles vellaves (NW-SE) et cévenoles (NNE-SSW). Cette étape de l'évolution géodynamique alpine correspond à un stade de dépôt de carbonates de plateforme. La variation des taux de subsidence, les intercalations détritiques (Mégard-Galli, 1972 in Lemoine, 1982), ainsi que le volcanisme localisé (i.e. Pelvoux) sont autant de témoins de la tectonique synsédimentaire dans les zones les plus internes des Alpes externes (Lemoine, 1982 ; Dumont et al., 1984). Ils

signalent également des filons clastiques et des failles synsédimentaires dans les Hauptdolomites de l'unité prépiémontaise de Rochebrune.

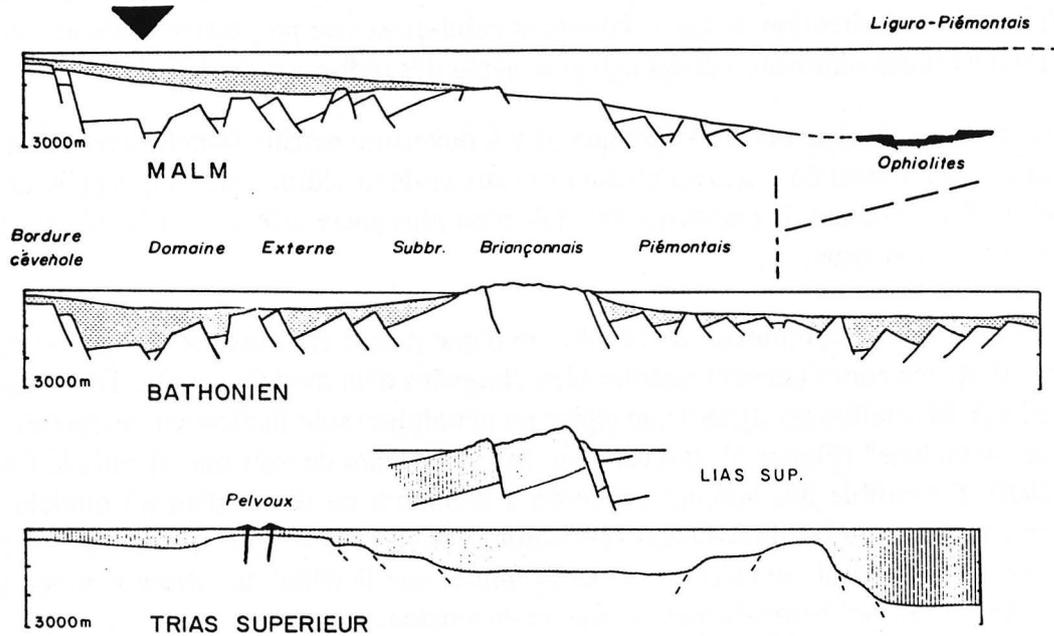


Fig. 5 : Représentation schématique de trois étapes majeures de la naissance et de l'évolution de la marge continentale européenne, d'après Lemoine (1984). Les schémas correspondent en gros à la transversale de Briançon, où le domaine valaisan n'existe pas. Sur la coupe inférieure (fin de la période pré-rifting), où le grisé représente les carbonates de plate-forme du Trias moyen et supérieur, on a suggéré l'existence d'une certaine distension responsable des variations d'épaisseur, donc de subsidence, des carbonates de plate-forme. La coupe médiane représente schématiquement l'état à la fin du rifting (grisé : sédiments du Lias-Bajocien, principalement synrift). Le "motif" bloc basculé a été délibérément privilégié. La coupe supérieure (Malm) représente l'état de choses après la subsidence de la marge, pendant l'expansion océanique. Les sédiments post-rift (Bathonien-Callovien à Tithonique) sont en grisé. A l'échelle du dessin, ils sont trop minces pour pouvoir être représentés sur la moitié droite (orientale) de la coupe. Sur les deux coupes inférieures, une partie de l'autre marge continentale (apulo-adriatique) a été représentée, en choisissant arbitrairement le cas des Alpes méridionales (Canavese, région de Lugano, bassin lombard). ▼ : Position relative du secteur d'étude.

Si quelques auteurs seulement notent des essais distensifs avortés plus précocement, au Carnien (Bourbon et al., 1977 ; Caron, 1977), tous s'accordent, cependant, à penser qu'il n'y a pas, au Trias, de témoin d'une quelconque océanisation. Cette évidence est malgré tout discutée, comme nous le verrons plus tard.

Dans le bassin subalpin, la période anté-liasique se résume en deux grandes étapes (Baudrimont et Dubois, 1977; Debrand-Passard in Debrand-Passard et al., 1984) :

- à la fin du primaire, émergence et pénélplanation des reliefs hercyniens.

- au Trias, début de l'invasion marine. Sur les bordures du Bassin, le Trias présente la trilogie classique - Budsandtein gréseux - Muschelkalk calcaire et Keuper argilo-évaporitique, tandis que se développe, au centre du Bassin, le terme argilo-évaporitique, avec des épaisseurs considérables de halite, anhydrite, argile-anhydrite-salifère et dolomitique, et dolomite.

La structuration du bassin au Trias, qui préfigurera celle du Mésozoïque, montre un contrôle majeur des failles tardihercyniennes NE-SW (Cévenoles) et E-W, et des failles NW-SE .

b) La période distensive.

Pendant la phase de rifting, la marge continentale acquiert l'essentiel de sa structuration. Cette phase est, selon la majorité des auteurs, comprise entre le Lias et le Jurassique moyen. Certains auteurs, cependant, datent le rifting du Trias moyen et supérieur sur la base d'arguments volcaniques et non tectonosédimentaires (Rocci et al., 1980).

L'étirement crustal du bloc continental Europe-Afrique produit des failles normales avec subsidence en coin ("wedge subsidence") dans la partie supérieure de la croûte (Bourbon et al., 1977 ; Lombardo et Pognante, 1982), ainsi qu'un phénomène de déformation ductile de la croûte amincie à des niveaux profonds (Batt, 1976 et 1981, d'Argénio et Alvarez, 1980 in Lombardo et Pognante, 1982). Cette tectonique en horst-graben individualise de petits bassins déca-kilométriques formés de blocs crustaux basculés, limités par des failles normales, listriques NE-SW à NS, (pendage E) inclinées vers le nouvel océan (Lemoine, 1982 ; Lemoine et al., 1981).

Ainsi, différents domaines paléographiques résultent de la naissance d'une topographie très différenciée (sous marine à émergée) et se mettent en place pendant cette période appelée parfois "the upper-liasic paleogeographic revolution" (Bourbon et al., 1977). Chaque domaine paléogéographique possède alors son propre jeu de subsidence (Bodeur, 1976 ; Lemoine, 1982).

Dans le détail, le rifting correspond à une suite de grandes phases distensives.

- A l'Hettangien : Le déplacement W-E de l'Afrique provoque une distension. Il semblerait que la structuration de la marge soit plus importante à l'Ouest qu'à l'Est puisque la bordure vivaro-cévenole acquiert, dès l'Hettangien, une structuration très complexe. Toutefois les zones plus internes des Alpes externes montrent aussi une activité tectono-synsédimentaire (Dumont, 1984, dans le domaine prépiémontais ; Dumont et al., 1984, même zone, unité de Rochebrune).

- Limite Hettangien-Sinémurien : Une seconde phase distensive paroxismale (distension ESE-WNW évoluant NNE-SSW) prend le relais. Cette distension représente une phase majeure du rifting téthysien dans les zones prépiémontaises (Dumont, 1984). Il semble donc qu'il y ait eu un déplacement de l'intensité de l'activité tectonique de l'Ouest vers l'Est (ou des zones externes vers les zones internes des Alpes externes) de l'Hettangien au Sinémurien, selon une rotation horaire des contraintes.

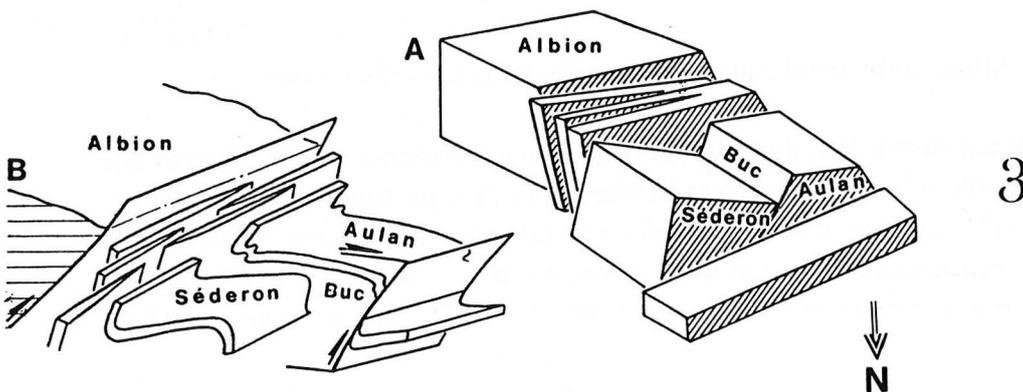
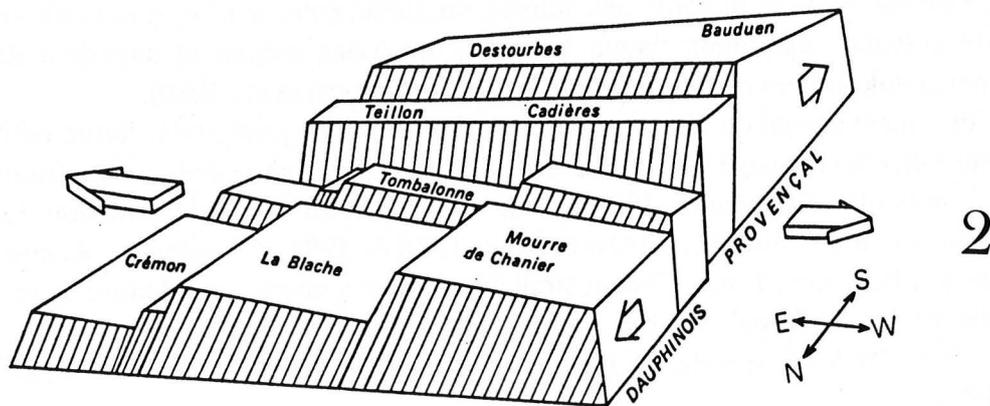
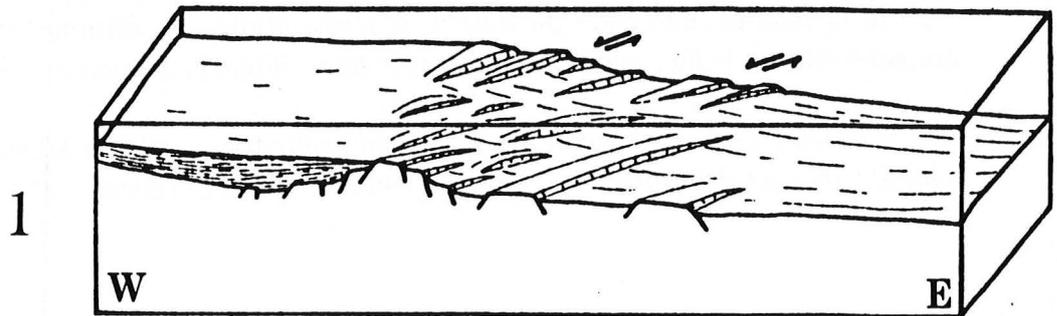


Fig. 6 : Typologie de la tectonique distensive. 1 : Dans le Briançonnais (d'après Bourbon et al., 1977) ; 2 et 3 : Dans les chaînes subalpines. Reconstitution de la structure de la marge (2) à l'Oxfordien supérieur au niveau de l'arc de Castellane (d'après Roux et Atrops, sous presse), (3) au Crétacé inférieur aux confins des Baronnies (d'après de Gracianski et al., 1987), avant (A) et après (B) la compression alpine.

Le Bassin subalpin possède alors une orientation grossièrement NE-SW qu'il conserve pendant tout le Jurassique. Les différentes phases distensives provoquent un élargissement de la partie centrale. Cette période correspond au dépôt dans les zones centrales de sédiments marins pélagiques.

La fin du Lias et le début de Dogger marquent une période de différenciation importante entre les zones subsidentes et les zones peu subsidentes avec émergence du domaine Briançonnais (Caron, 1977 ; Debrand-Passard et al., 1984).

La fin du rifting (s.l.) n'est pas synchrone dans tout le bassin, mais il y a persistance, au Dogger, des phases distensives.

Elles appartiennent ou non, selon les auteurs, au rifting (s.s). Cet ensemble de phases distensives semble paroxysmal. Pour Dumont et al. (1984), elles peuvent être polyphasées du Domérien-Toarcien, Aalénien, jusqu'à la fin du Jurassique moyen. Elles marquent la fin du rifting dans les zones prépiémontaises mais leurs manifestations sont indirectes avec des apports détritiques seulement (érosion du bord interne du Briançonnais). Sur la base d'indices bathymétriques, Caron (1977) suppose, à son tour, que la distension était plus active au Dogger. Debrand-Passard et al. (1984), considèrent qu'une phase bathonienne majeure est responsable de l'apparition des ophiolites (donc de l'océanisation). Il s'agit, en fait, selon lui, d'une conjugaison de deux distensions, l'une ESE-WNW et l'autre E-W. La rotation horaire des contraintes, au début du rifting, s'inverse donc et la fin du rifting est caractérisée par une rotation antihoraire des contraintes.

A cette époque, l'amincissement crustal aurait atteint son maximum et la croûte continentale aurait été affectée par des circulations thermales (Debrand-Passard et al., 1984).

Bien que le rifting se caractérise par la prédominance des structures en extension, l'existence d'une composante en décrochement ou en coulissage est signalée (Lemoine, 1982 ; Dumont et al., 1984 ; Arnaud et al., 1978) et parfois appelée "strike-slip movement" (Figure 6) (Ohnenstetter et al., 1977 ; Bourbon et al., 1977 ; Lemoine et al., 1981 ; Lombardo et Pognante, 1982).

Ce type de tectonique synsédimentaire produit des failles transverses discrètes (Lemoine et al., 1981) et un système de failles mineures en échelons (Illis, 1981). Elle induit le déplacement et la déformation de blocs en rubans (ou ribbon-block) (Bourbon et al., 1977), ainsi que la formation de plis de compression synsédimentaire (Bourbon et al., 1977 ; 1982 ; Arnaud et al., 1978). C'est au cours du rifting que l'instabilité gravitaire du Trias se met en place, guidée par les structures tectoniques préexistantes (Arnaud et al., 1978 ; Mascle et al., 1986 ; De Gracianski et al., 1986) (Figure 7).

Ce style tectonique remet en question le concept de dorsale unique trop simpliste (e.g. dorsale dauphinoise : Arnaud et al., 1978) au profit de structurations plus complexes en bassins déca-kilométriques.

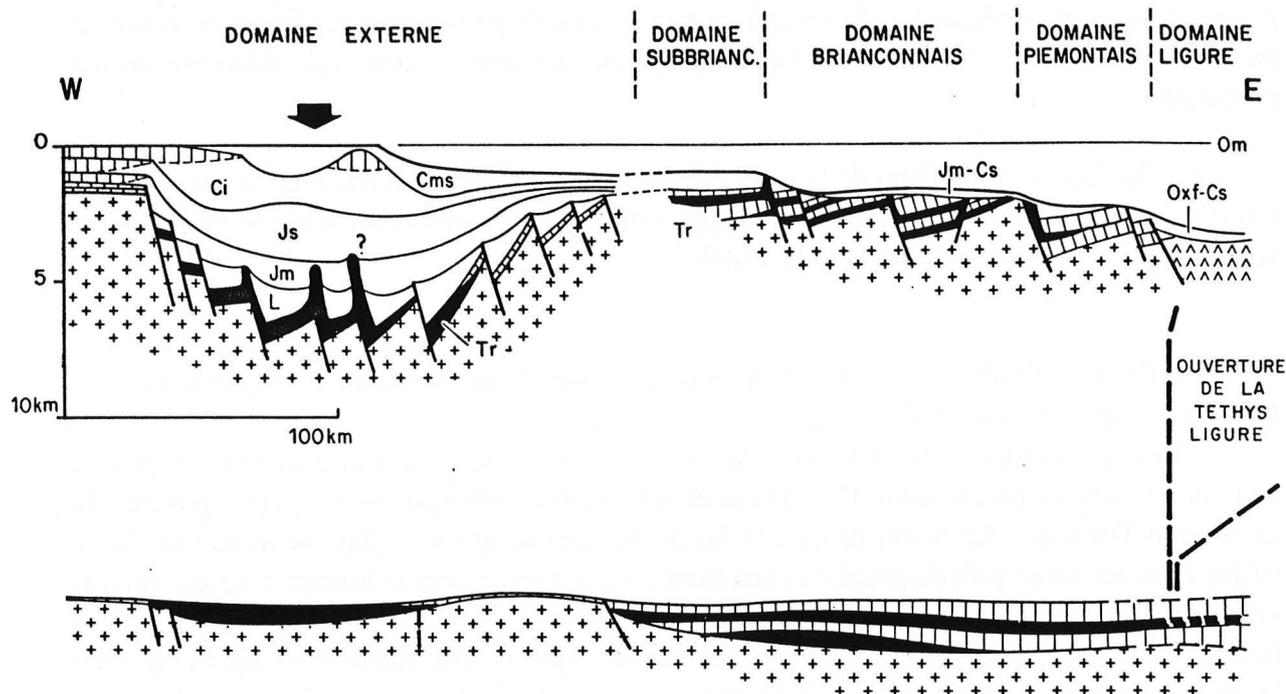


Fig. 7 : Etat d'avancement du diapirisme triasique de la marge alpine au début du Sénonien (Coupe Privas - Die Bourg d'Oisans - Briançon) d'après Mascle et al. (1986). Tr : Trias, L : Lias, Jm : Dogger; Js : Malm, Oxf. Cr : Oxfordien - Crétacé supérieur, Ci : Crétacé inférieur, Cms : Gargasien-Sénonien inférieur. La flèche représente la position approximative du secteur d'étude.

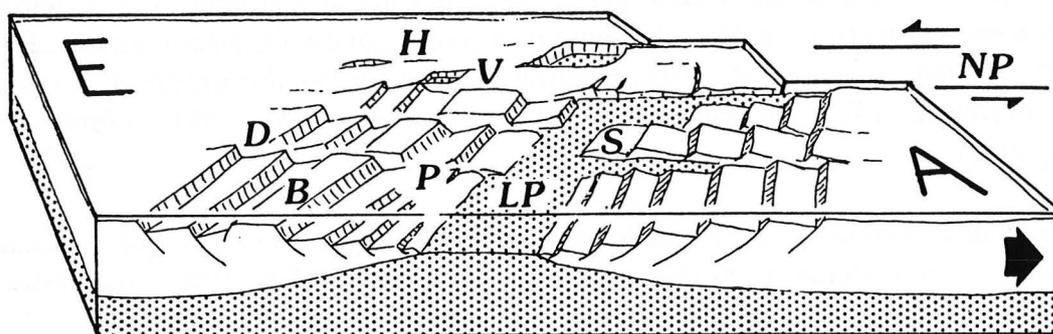


Fig. 8 : Typologie et expansion du domaine océanique liguro-piémontais (LP) au Malm d'après Lemoine (1984) ; fonctionnement d'une zone de décrochement dans le secteur valaisan (zone transformante nord-pennique : NP), avec ouvertures localisées (pull-apart) permettant la remontée de matériel d'origine mantellique, sous forme de diapirs de serpentinites, ou d'intrusions et d'épanchements volcaniques. H, Helvétique ; D, Dauphinois ; Val : Valaisan ; B, Briançonnais ; P, Piémontais ; LP, Liguro-Piémontais ; S, hypothétiques "lanières" de croûte continentale, situées entre deux "lanières" ophiolitiques, pouvant représenter des blocs intermédiaires de type Sesia ou Margna (Grisons, Suisse orientale). L'échelle verticale a été considérablement exagérée. Pointillé : manteau et croûte océanique.

Selon Baudrimont et Dubois (1977) et Debrand-Passard et al (1984), la sédimentation dans le Bassin Subalpin va évoluer, au cours de cette grande période distensive intracontinentale Lias-Dogger, d'un pôle évaporitique triasique à un pôle carbonaté (Lias calcaire). Ceci correspond à l'installation d'une grande plate-forme avec une sédimentation de milieu ouvert à tout le Bassin. On note des communications vers le bassin Souabe par la Savoie et le bassin piémontais par le Pelvoux et le Mercantour. Il s'agit d'un mégacycle transgressif. La poursuite de l'ouverture du Bassin amène l'installation d'une sédimentation marneuse (Lias marneux-Dogger) qui correspond à un passage de la subsidence en distension à une subsidence thermique. Elle représente une mégaséquence régressive avec des faciès de milieu marin largement ouvert dans le centre du Bassin et des faciès marins restreints, lagunaires ou continentaux en périphérie.

L'étape distensive bathonienne apparaît être une étape fondamentale pour la structuration du Bassin subalpin, avec une tectonique synsédimentaire active, même si l'essentiel des témoins de la tectonique est plus à l'Est. Elle correspond à la fermeture du bassin, liée à la reprise de l'influence des bordures hautes. Ceci amène une sédimentation calcaire qui représente l'évolution vers un milieu marin restreint lagunaire.

- Le spreading (océanisation) et le problème de datation.

Les ophiolites sont classiquement reconnues par les géologues alpins comme des restes d'une lithosphère océanique (croûte océanique et manteau supérieur). Elles témoignent, par conséquent, dans les Alpes Occidentales, de l'ouverture de l'Océan liguro-piémontais, diverticule de la Téthys. En fait, le premier substrat océanique entre la marge européenne et apulienne (Africaine) ne correspond pas à une réelle croûte océanique car il contient principalement un terme ultramafique (serpentinite), avec de plus rares gabbros (Tricart et al., 1983 ; Dumont et al., 1984).

Les modalités de l'apparition du premier fond océanique de la Téthys ligure correspondraient à la création de "protrusions" ou diapirs de serpentinites (Bonatti, 1976 in Lombardo et Pognante, 1982 ; Tricart et al., 1983 ; Dumont et al., 1984 ; Weissert et Bernoulli, 1985) en condition distensive et/ou décrochante (Figure 8).

La présence de failles et de brèches localisées rappelle beaucoup les failles transformantes des océans actuels, notamment atlantique (Lagabrielle, 1981 ; Tricart et al., 1983 ; Lemoine, 1982 ; Lombardo et Pognante, 1982 ; Gianelli et Principi, 1977 ; Lemoine, 1977 ; Lemoine, 1980) et les failles normales de rift (Barret et Spooner, 1977 in Lombardo et Pognante, 1982).

L'océan liguro-piémontais, à ce stade d'océan embryonnaire formé en expansion intracontinentale, est semblable au golfe de Californie ou à la Mer Rouge mais s'en différencie par l'absence de magmatisme alcalin avant le stade océanique (Lombardo et Pognante, 1982).

Cette évolution précoce, en condition transformante, du segment ligure de la Téthys était très probablement gouvernée par le déplacement décrochant senestre de la plaque apulienne et de l'Afrique contre l'Europe ("left lateral strike-slip relative movement" : Tricart et Lemoine, 1983).

Si la plupart des auteurs sont en accord en ce qui concerne le contexte tectonique et les modalités de mise en place du premier fond océanique, il n'en est pas de même pour la chronologie des faits. Il semble même qu'il y ait une apparente contradiction :

- Dans la majorité des cas, les âges invoqués s'étalent du Dogger au Malm. Ces datations sont en parfait accord avec les modèles décrits antérieurement, où la fin du rifting n'est pas synchrone partout et se superpose à l'expansion océanique.
- Rocci et al. (1980), Carpena (1983-1985) et Carpena et al. (1984) proposent, quant à eux, une datation nettement plus ancienne de la première croûte océanique. Il est intéressant de remarquer que, dans les deux cas, les arguments qui sont à la base de leur datation ne sont pas relatifs à des témoins tectono-sédimentaires comme pour la plupart des auteurs. Rocci et al. se sont intéressés au volcanisme, Carpena et ses co-auteurs aux traces de fission dans des zircons de séries ophiolitiques.

d) Affaissement de la marge et comportement du bassin subalpin.

Le stade océanique suivant, de type "océan étroit", est marqué par l'affaissement de la marge continentale. Ce dernier est daté du Dogger supérieur-Malm inférieur (Bourbon et al., 1977 ; Bourbon, 1980 ; Lemoine et al., 1981 ; Lemoine, 1982 ; Debrand-Passard et al., 1984). *Le Callovien-Oxfordien est donc une période de grande crise tectonique qui a provoqué l'effondrement du Briançonnais et le développement de la sédimentation pélagique connue dans le Bassin subalpin.*

Le cycle sédimentaire, qui comprend la formation des Terres Noires, présente une analogie avec le cycle Lias-Dogger. On retrouve, en effet, un terme marneux (Terres-Noires) lié à un épisode marin franc et un terme sommital calcaire lié à une fermeture du bassin et à l'installation d'un épisode marin plus restreint.

La présence d'olistolites et de slumps au sein des Terres-Noires (Artru, 1972 ; Baudrimont et Dubois, 1977), en bordure des dorsales dauphinoise et durancienne, indique une morphologie sous-marine différenciée, donc une structuration importante. Dans l'ensemble cependant, il est difficile de trouver des indices d'une tectonique cassante synsédimentaire dans la formation des Terres-Noires et dès le Callovien (Baudrimont et Dubois, 1977), contrairement à la période Lias-Dogger. La structuration en blocs basculés, avec subsidence différentielle, de cette dernière tend à s'effacer au profit d'une subsidence contrastée entre le bassin et ses bordures où l'accumulation reste faible (Debrand-Passard et al., 1984). Les variations d'épaisseur et de faciès, l'existence de lacunes et de pertes d'origine structurale liées à des paléofailles ou paléoflexures (Bourbon, 1980 ; Debrand-Passard et al., 1984) sont des témoins de cette structuration qui correspond davantage à une déformation d'ensemble du bâti marqué par un affaissement général du bassin.

Pendant le Jurassique supérieur, le Bassin subalpin se comble tout en gardant son orientation NE-SW. Au Crétacé inférieur, la translation W-E de l'Espagne induit des changements d'orientation dont les plus importants sont en Provence. Elle provoque sa nette structuration WNW-ESE et son soulèvement (Debrand-Passard et al., 1984). Cette polarité

isopique Est-Ouest caractérise la période dite vocontienne selon Baudrimont et Dubois (1977), par opposition à la période "prévocontienne", structurée NE-SW.

e) Fin de l'évolution alpine : Fermeture-Collision.

L'histoire ultérieure correspond à la période orogénique proprement dite, c'est-à-dire à la fermeture du Bassin liguro-piémontais par subduction, obduction puis collision continentale, conduisant à l'édification de la chaîne alpine. C'est lors de ces processus orogéniques que se mettent en place les grandes nappes dans la chaîne et que se développe le métamorphisme de haute pression et basse température (éclogites et schistes bleus) (Dal Piaz et al., 1972 ; Lardeaux et al., 1982).

Pendant ces phases tectoniques alpines, le diapirisme de Trias, largement initié pendant les phases de rifting, est réactivé.

3. Conclusions.

Les résultats de l'évolution géodynamique alpine présentent un grand intérêt dans le cadre de cette étude des concrétions, puisqu'il est possible de mettre en évidence quelques points fondamentaux :

- La structuration mésozoïque est déjà nettement initiée au Trias et les accidents profonds NE-SW (Cévenols) et E-W tardi-hercyniens correspondent à des structures tectoniques majeures pendant toute l'évolution alpine et subalpine du fait de leurs rejeux continuels et des zones de perméabilité et de drains qu'elles ont représentées.
- **La tectonique synsédimentaire distensive (\pm décrochante) est active et détermine une structuration complexe en une mosaïque de petits sous-bassins déca-kilométriques.**
- Le diapirisme de Trias possède une histoire polyphasé, d'abord lié à l'ouverture du bassin et réactivé pendant les phases orogéniques compressives.
- La période bathonienne (début de dépôt du faciès des Terres Noires) est marqué par un amincissement crustal maximum. **La subsidence est relayée par une subsidence thermique et la croûte continentale aurait été affectée par de nombreuses circulations thermales.**
- L'ensemble Callovien-Oxfordien correspond à une grande crise tectonique, au cours de laquelle le Briançonnais s'effondre.

La sédimentation détritique et pélagique des Terres Noires se met donc en place dans le bassin à une époque de grande instabilité tectonique où les circulations thermales sont favorisées par l'établissement d'anomalies thermiques et un réseau de failles majeures de socles et de failles secondaires très imbriquées.

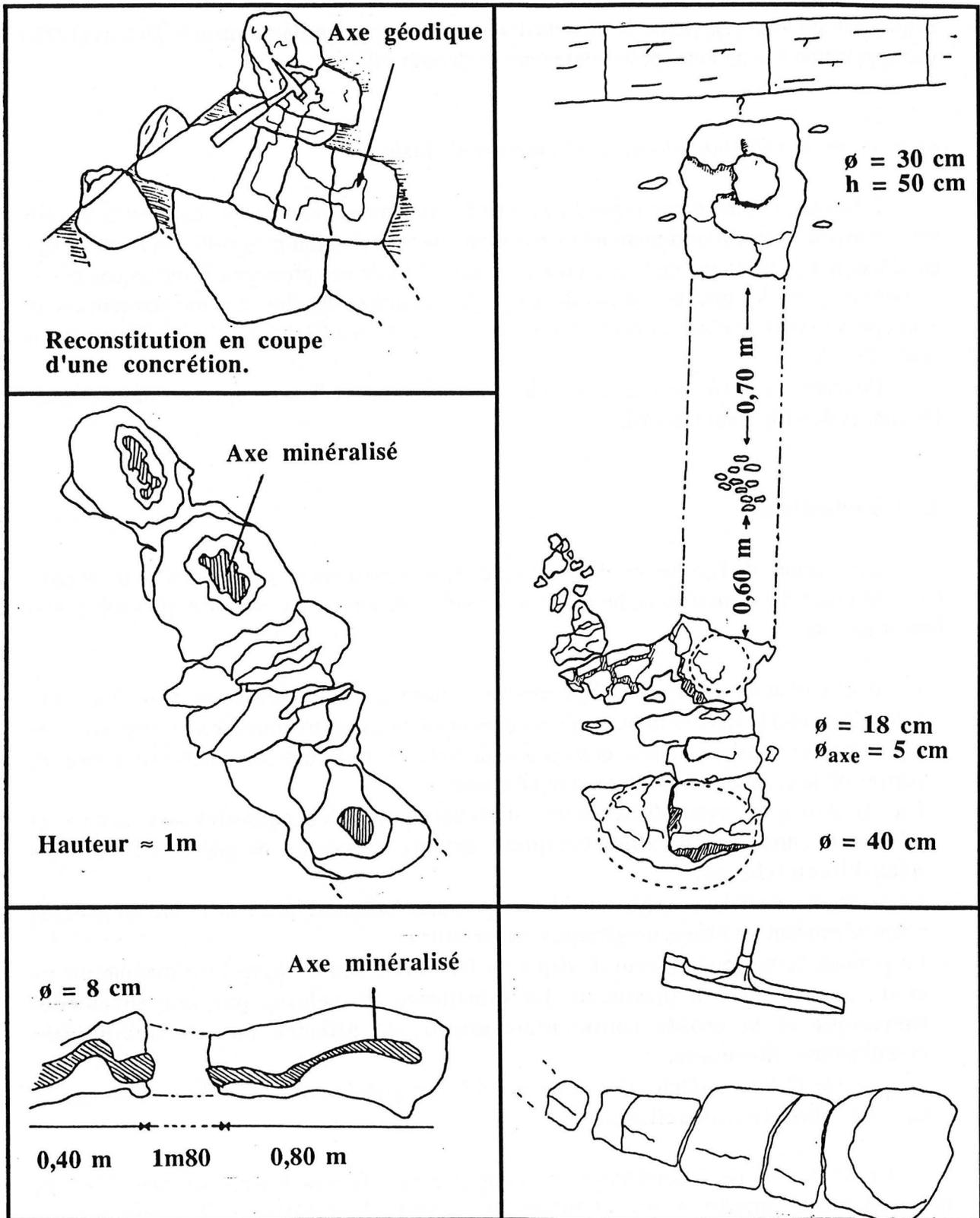


Fig. 9 : Diverses morphologies de concrétions d'après cette étude et les notes de terrain de Martin-Calle. Les tiretés correspondent à l'enracinement des concrétions dans les marnes encaissantes et les traits interrompus au prolongement supposé entre deux parties de la concrétion (partie manquante, probablement à cause de l'érosion).

II. LES CONCRETIONS DANS LEUR ENCAISSANT.

II.1. DEFINITION.

L'éventail morphologique des concrétions est particulièrement large, mais ce terme ne s'applique pas ici à la morphologie strictement noduleuse, sauf dans le cas d'amas de nodules sub-jointifs. L'ubiquité des nodules dans tout environnement marneux, et leur lien avec la diagenèse précoce, contrastent avec la singularité des concrétions minéralisées des Terres Noires.

Martin-Calle (1984) a distingué trois grands types de concrétions comprenant cinq catégories :

- Un type **A** à forme tubulaire massive, de diamètre supérieur à 10 cm, sans lien direct avec des nodules.
- Un type **B** montrant une association intime concrétion-nodules avec abondance de la pyrite. Ce type comprend une catégorie colonnaire, enchassée dans une enveloppe noduleuse et une catégorie plus grossièrement stratifiée.
- Un type **C** incluant tous les autres pointements calcaires, des concrétions en rognons, plus ou moins discontinues, aux lentilles de nodules plus ou moins jointifs. La présence d'hydrocarbures liquides est parfois notable au cœur des nodules.

Cette systématique de morphologie s'est révélée trop "rigide" par rapport aux concrétions ultérieurement échantillonnées et nous avons été amené à abandonner cette terminologie au cours des prospections communes. Elle permet en tout cas de bien comprendre la grande variété morphologique mais la meilleure définition reste la plus vague : "*les concrétions calcaires recouvrent un large éventail morphologique allant d'un ensemble colonnaire à un axe minéralisé jusqu'à une nuée pluridécimétrique de nodules*" (Gaidon et al., 1985a). Tous les intermédiaires sont, en effet, possibles. La figure 9 et les photos 1 à 4 montrent une série de concrétions qui illustrent cette variété.

Un certain nombre de petites concrétions (diamètre généralement inférieur à 10 cm), souvent très allongées, possèdent une morphologie mimétique de celle des terriers d'organismes fousseurs. Leur géométrie est fréquemment complexe. Cependant, l'absence d'arguments en faveur d'une origine biologique, si ce n'est cette convergence morphologique, interdit toutes conclusions rapides.

Photo 1 : Concrétion tubulaire massive échantillonnée à Mison (Collection S. Martin-Calle).

Photo 2 : Concrétion tubulaire rognoneuse échantillonnée dans la marnière des Preyrauds (anticlinal de Buis-les-Baronnies).

Photo 3 : Concrétion massive discontinue échantillonnée à Lazer évoquant un empilement d'assiettes dans sa partie basse. Noter la pénétration des marnes dans la concrétion (Collection S. Martin-Calle).

Photo 4 : Grande concrétion rognoneuse, très tortueuse, échantillonnée dans la marnière des Preyrauds (anticlinal de Buis-les-Baronnies). Noter la pénétration (?) des bancs calcaires, non affectée par la compaction différentielle.

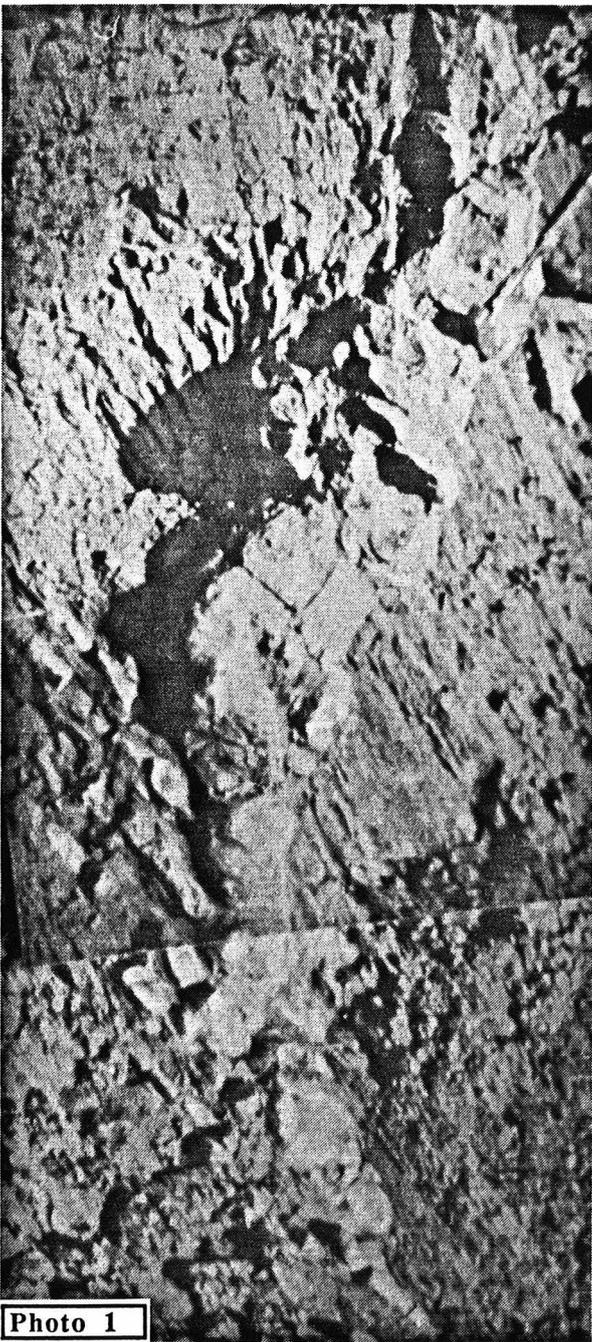


Photo 1



Photo 2



Photo 3

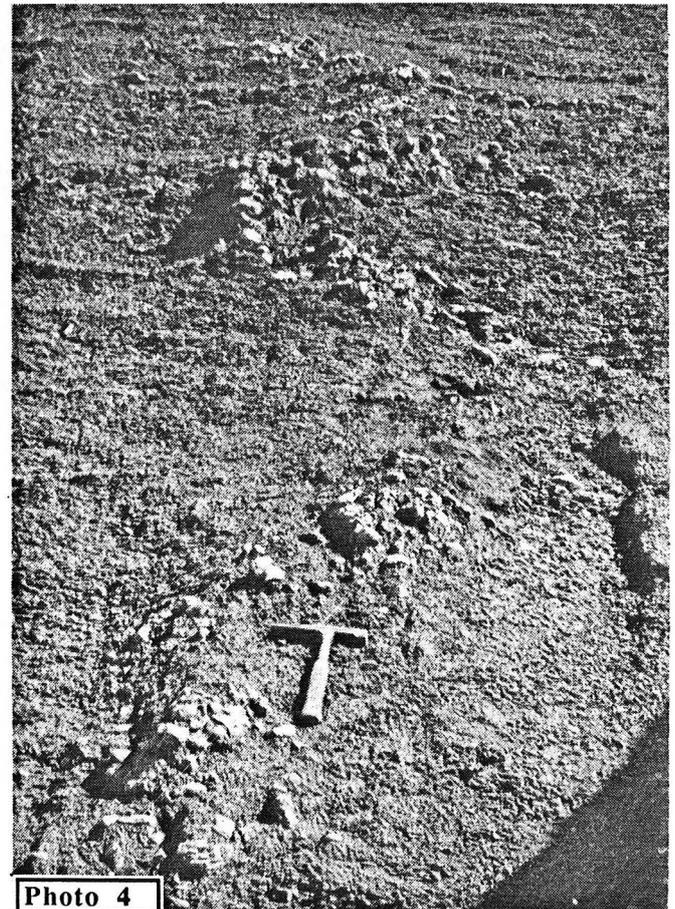


Photo 4

II.2. REPARTITION DES CONCRETIONS MINERALISEES.

1. REPARTITION GEOGRAPHIQUE.

a) A l'échelle du bassin.

Une première prospection, à l'échelle du Bassin du Sud-Est, arbitrairement limitée à une zone occidentale du Bassin, à l'Ouest d'une ligne N.S. (Devoluy - Vallée de la Durance), menée par Y. Rolin et S. Martin-Calle (en 1984) a permis de mettre en évidence des zones plus ou moins bien délimitées, caractérisées par une grande abondance de concrétions.

Il faut cependant signaler, à la lueur de toutes les campagnes de terrains effectuées postérieurement, que les aires de répartitions qui découlent des différentes prospections ne se veulent pas exhaustives parce que l'échantillonnage est strictement lié aux conditions d'affleurement qui dépendent elles-mêmes largement des conditions climatiques. En effet, une saison de pluies peut raviner et modifier la tranche superficielle des marnières et amener à l'affleurement des objets dans une zone réputée stérile et vice versa. Malgré cette restriction, la répartition décrite ici (Figure 10) garde un caractère significatif.

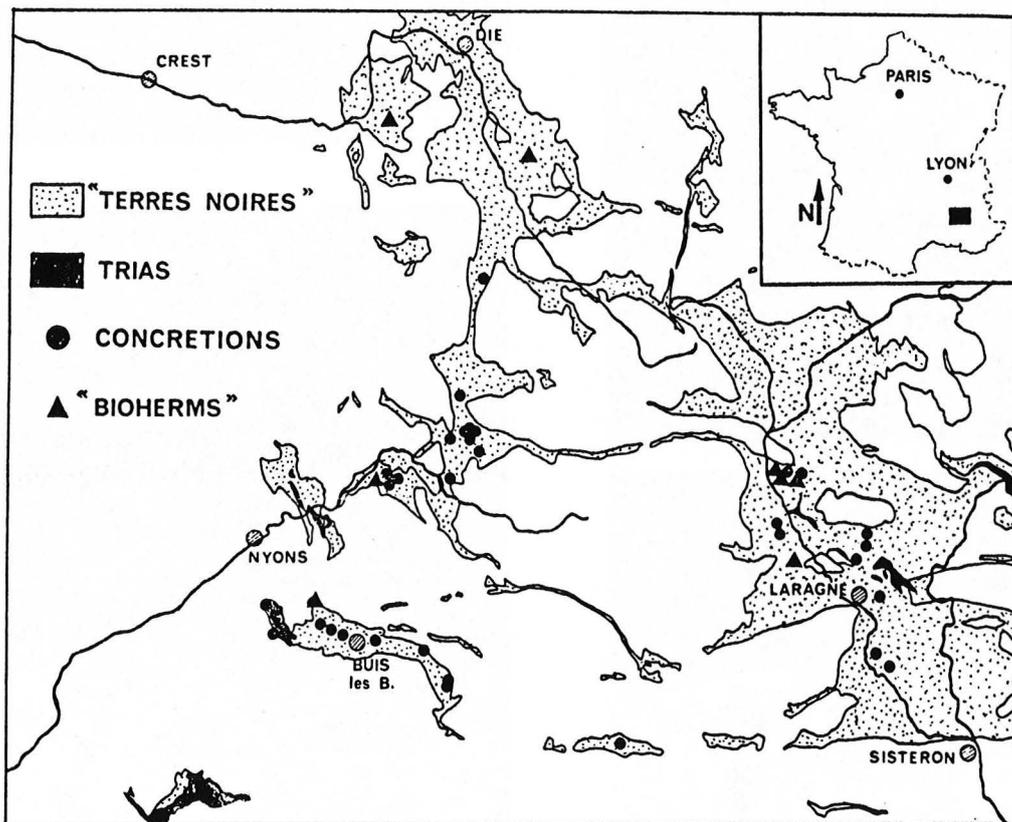


Fig. 10 : Répartition géographique des concrétions à l'échelle du bassin du Sud-Est (complétée après Martin-Calle, 1984). Les affleurements de Terres Noires les plus occidentaux correspondent à la limite Est des chaînes subalpines et la bordure Sud du secteur matérialise l'axe Ventoux-Lure. Noter la bonne concordance entre les zones à concrétions, pseudo-biohermes et diapirs, dans le secteur méridional.

Si tous les secteurs géographiques étudiés recèlent des concrétions, trois zones en sont particulièrement riches. Elles se répartissent de la manière suivante :

- Une aire orientale plus ou moins centrée sur Laragne, la vallée du Buech entre Serres et Sisteron.
- Une aire médio-occidentale qui suit les vallées de l'Aygue et de l'Oule, au Nord-Est de Nyons.
- Une aire sud-occidentale qui correspond à l'anticlinal de Buis-les-Baronnies.

A l'inverse, la partie la plus septentrionale du Bassin (Diois) est nettement plus pauvre en concrétions.

Ces différentes aires de répartitions montrent un certain nombre de caractères communs :

- Une fracturation importante, avec des failles majeures affectant le socle et tout un système de failles secondaires,
- Des témoins d'une tectonique salifère oligocène (Emre, 1977 ; Perthuisot et Guilhaumou, 1983) exprimés par des diapirs et des remontées de Trias évaporitique le long de failles et de chevauchements,
- La présence des gisements fossilifères récemment attribués à une activité biologique hydrothermale (cas de Beauvoisin, anticlinal de Buis-les-Baronnies : Gaillard et al., 1985 ; Rolin, 1987).

Ces zones s'inscrivent dans un périmètre qui correspond grossièrement au bassin de Die-Laragne, défini par Artru (1972) où le rubanement de couleurs étudié par Tribovillard et al. (1987) est discernable.

Dans le cadre de l'étude des concrétions minéralisées et du phénomène de concrétionnement proprement dit, nous nous sommes limités à la région de Buis-les-Baronnies pour différentes raisons :

- L'anticlinal de Buis-les-Baronnies est bien délimité géographiquement.
- Sa situation éloignée des zones alpines (s.s.) permet de minimiser l'influence du métamorphisme alpin, qui pourrait avoir masqué les mécanismes primaires.
- Il correspond à une zone très fracturée où interfèrent les deux grands types de structures NS ou NE-SW (accidents de socle) et EW (proximité de l'axe chevauchant Ventoux-Lure) des chaînes subalpines.
- Il est bordé à l'Est par le diapir triasique de Propiac.

Cette sélection devait permettre d'étudier conjointement le contrôle structural des minéralisations, à relativement grande échelle, et les liens avec le diapirisme triasique, parallèlement à une étude approfondie de la faune des accidents carbonatés de Beauvoisin, effectuée par Rolin (1987).

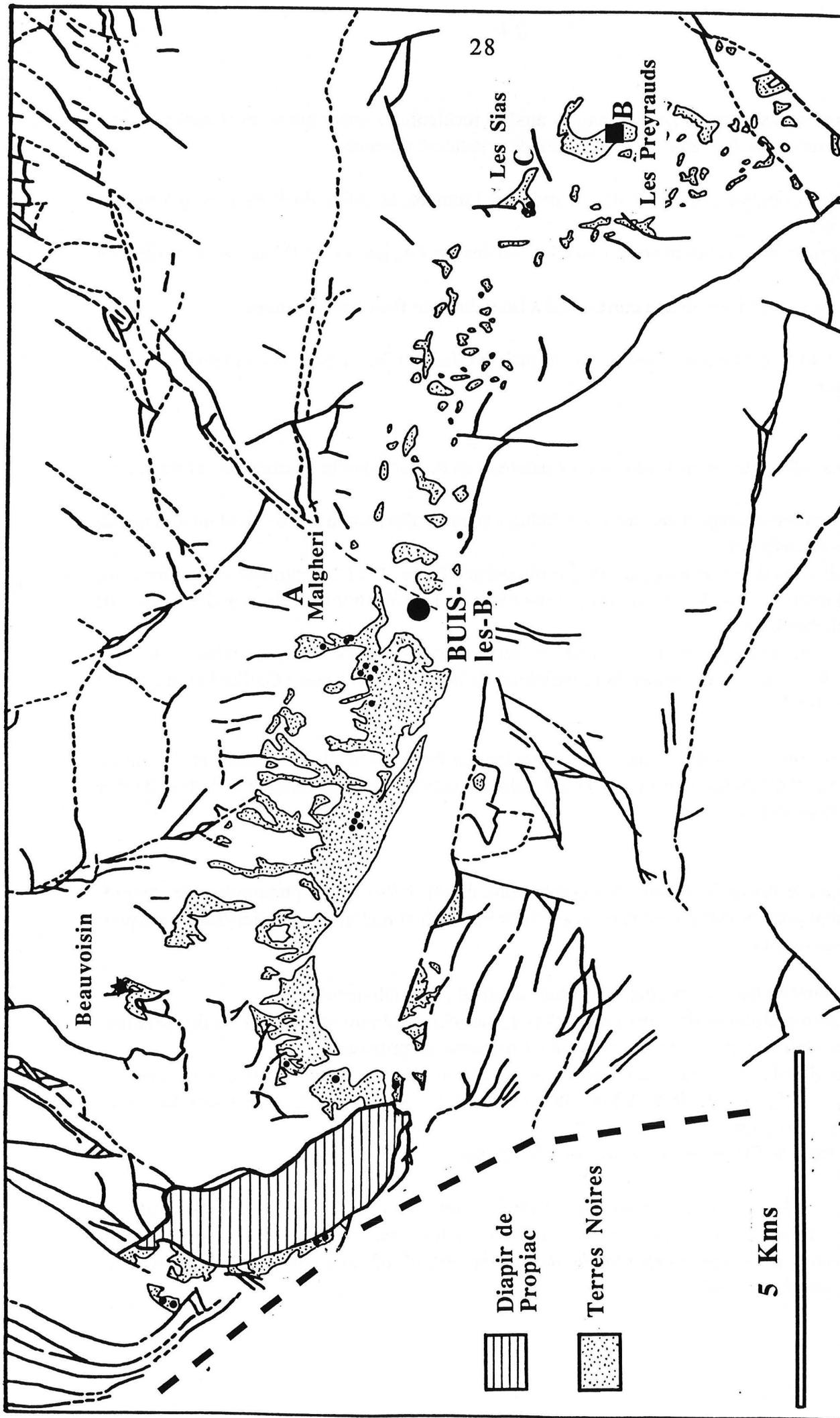


Figure 11 : Répartition géographique des concrétions (●) à l'échelle de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies dans la trame structurale reconstituée à partir des cartes au 50.000^{ème} de Nyons et de Vaison-la-Romaine (sous presse). A, B et C : localisation des coupes de la figure 12. ■ : Marnière des Preyrauds, forte concentration en concrétions (répartition stratigraphique de détail dans la figure 12). ★ : Pseudo-biohermes de Beauvoisin. Gros tireté : limite occidentale des chaînes subalpines.

b) A l'échelle de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies.

Deux points paraissaient intéressant à vérifier, à l'échelle de l'anticlinal de Buis les Baronnies :

- Existe-t-il une répartition particulière autour du diapir de Propiac ?

La réponse à cette question devrait permettre de préciser les liens avec le diapirisme de Trias évaporitique. Autrement dit, les concrétions et le diapir sont-ils les expressions différentes d'un même phénomène général (éventuelle anomalie thermique...), ou encore, les concrétions représentent-elles, au même titre que les minéralisations filoniennes discordantes le résultat des circulations des fluides péri-diapiriques ?

- Existe-t-il un contrôle structural visible ?

Ainsi, il serait possible d'appréhender le mode de genèse par l'examen de la répartition des concrétions, à grande échelle. En effet, une hypothèse de formation par diffusion ionique simple, en diagénèse précoce, ne nécessite pas le même type de discontinuités et de drains indispensables dans le cas d'une formation induite par percolation, comme dans le cas de l'hydrothermalisme ou de la remobilisation des fluides du bassin.

Le résultat des campagnes de terrain est porté sur la carte de la figure 11. Bien que la dissymétrie des affleurements en périphérie du diapir de Propiac gêne considérablement l'investigation, *la répartition des concrétions ne semble pas affectée par la présence du diapir*. Il n'existe aucune variation significative de la taille et de la densité de répartition selon ce critère. Si les fluides péri-diapiriques étaient responsables de la formation des concrétions, il semble probable que, comme dans les cas des minéralisations filoniennes rayonnantes, il y ait l'empreinte d'une zonalité, même minime.

Cette zonalité s'exprime peut-être à plus petite échelle ; dans ce cas, elle pourrait affecter une grande partie de l'anticlinal et expliquer la grande densité de concrétions, qui justifia le choix de l'étude de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies.

Il faut signaler qu'il existe plusieurs pointements salifères, entre le diapir proprement dit et Buis-les-Baronnies, décrits par les auteurs des cartes géologiques anciennes (Michel-Levy, 1897). Ces pointements, de taille plus réduite ont été récemment étudiés (Desmaison, 1985 ; Desmaison et al., 1988) et représentent vraisemblablement des pulsions triasiques distales du diapir proprement dit.

En résumé, *la présence du diapir ne détermine pas une répartition particulière des concrétions décelable par la seule cartographie de détail*. Son influence n'est pourtant pas inexistante comme nous pourrions le voir dans les chapitres suivants.

L'ampleur de l'étude des concrétions ne permettait pas une analyse détaillée de la fracturation dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. La trace des accidents majeurs et mineurs, nettement visible dans les calcaires des terrains sus-jacents, s'estompe et disparaît dans les

Terres Noires, plus particulièrement dans le membre supérieur très marneux. Les données cartographiques de la littérature se sont alors avérées indispensables et le bénéfice des minutes de la carte au 50.000^{ème} de Vaison-la-Romaine (Monnier, sous presse) a permis de reconstituer la trame structurale de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies (Figure 11).

Cette trame montre une fracturation très importante mais rares sont les discontinuités que les cartographes ont suivies dans les Terres Noires.

Une analyse rapide de la répartition des concrétions ne laisse apparaître aucune logique véritable. Si un contrôle structural a existé, comme nous l'imaginons, il était régi par des failles synsédimentaires, puisque le bassin montre une fracturation intense pendant la sédimentation des Terres Noires. Celles-ci nourrissaient probablement toute une série de failles mineures qui ont été scellées et rendue invisibles du fait de la plasticité des sédiments même. Rolin (1987) a en effet montré le jeu synsédimentaire de l'accident Mollans-La Motte Chalancon-Die qui découpe l'anticlinal du Buis, à Buis-les-Baronnies.

Les concrétions sont réparties le plus souvent selon des directions qui reproduisent fidèlement les limites d'affleurements des Terres Noires, au sein de l'anticlinal. Cette disposition peut évoquer un contrôle stratigraphique.

II.2. REPARTITION STRATIGRAPHIQUE DES CONCRETIONS.

La prospection à l'échelle du Bassin a permis de mettre en évidence le caractère extrêmement rare des concrétions dans le membre inférieur (Martin-Calle, 1984). L'étude de la répartition stratigraphique a donc été focalisée dans le membre supérieur, bien représenté dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. Plusieurs coupes lithostratigraphiques ont été levées en différents points de la zone d'étude, grâce au concours de S. Martin-Calle. Ces coupes répondaient à un triple objectif :

- Situer précisément les concrétions dans la colonne stratigraphique, en portant un intérêt particulier aux relations cortex-encaissant,
- Etablir des corrélations stratigraphiques à l'échelle de l'anticlinal,
- Mettre en évidence les marques de la tectonique synsédimentaire et/ou d'éventuelles discontinuités mineures ayant joué le rôle de drains .

Ces coupes ont été effectuées dans les ravins du Jonchier et de Malgheri au Nord-Ouest de Buis-les Baronnies (Coupe A) et dans les marnières des Preyrauds (Coupe B) et des Sias (Coupe C). De son côté, Rolin (1987) propose une tentative de corrélation entre Beauvoisin et les Sias. Les résultats sont présentés Figure 12.

L'examen de ces résultats amène plusieurs remarques :

- Des pointements calcaires sont reportés un peu partout dans le membre supérieur des Terres Noires.
- Les concrétions les plus massives et les plus spectaculaires sont situées préférentiellement dans les niveaux de marnes stériles (plusieurs centaines de mètres) qui constituent la base du membre supérieur (Callovien à Oxfordien basal). Ce niveau contient les véritables "tuyaux" discordants qui attirèrent l'attention d'Artru (1972) par leur taille et leur couleur sombre. L'absence de bancs calcaires et de repères stratigraphiques a empêché toute localisation stratigraphique précise dans le cas de marnières isolées. Ce niveau n'est pas représenté dans les coupes pour cette raison et compte tenu de son épaisseur importante.
- Les concrétions des parties sommitales à alternance marne-calcaire sont plus souvent agencées en rognons. Elles peuvent être également très abondantes (coupe des Preyrauds) et très minéralisées. Leur extension verticale à l'affleurement peut atteindre plusieurs mètres.
- Certains niveaux des parties sommitales sont nettement plus riches en concrétions, mais ce caractère n'est pas systématique et interdit toute extrapolation.

L'analyse des coupes a permis de mettre en évidence des séquences stratigraphiques différentes, à très courte distance, qui ne peuvent être expliquées que par la présence de failles synsédimentaires, à rejet mineur. *Celles-ci semblent matérialiser, comme cela est décrit dans la partie précédente, la structuration synsédimentaire qui préexistait au Callovien-Oxfordien.*

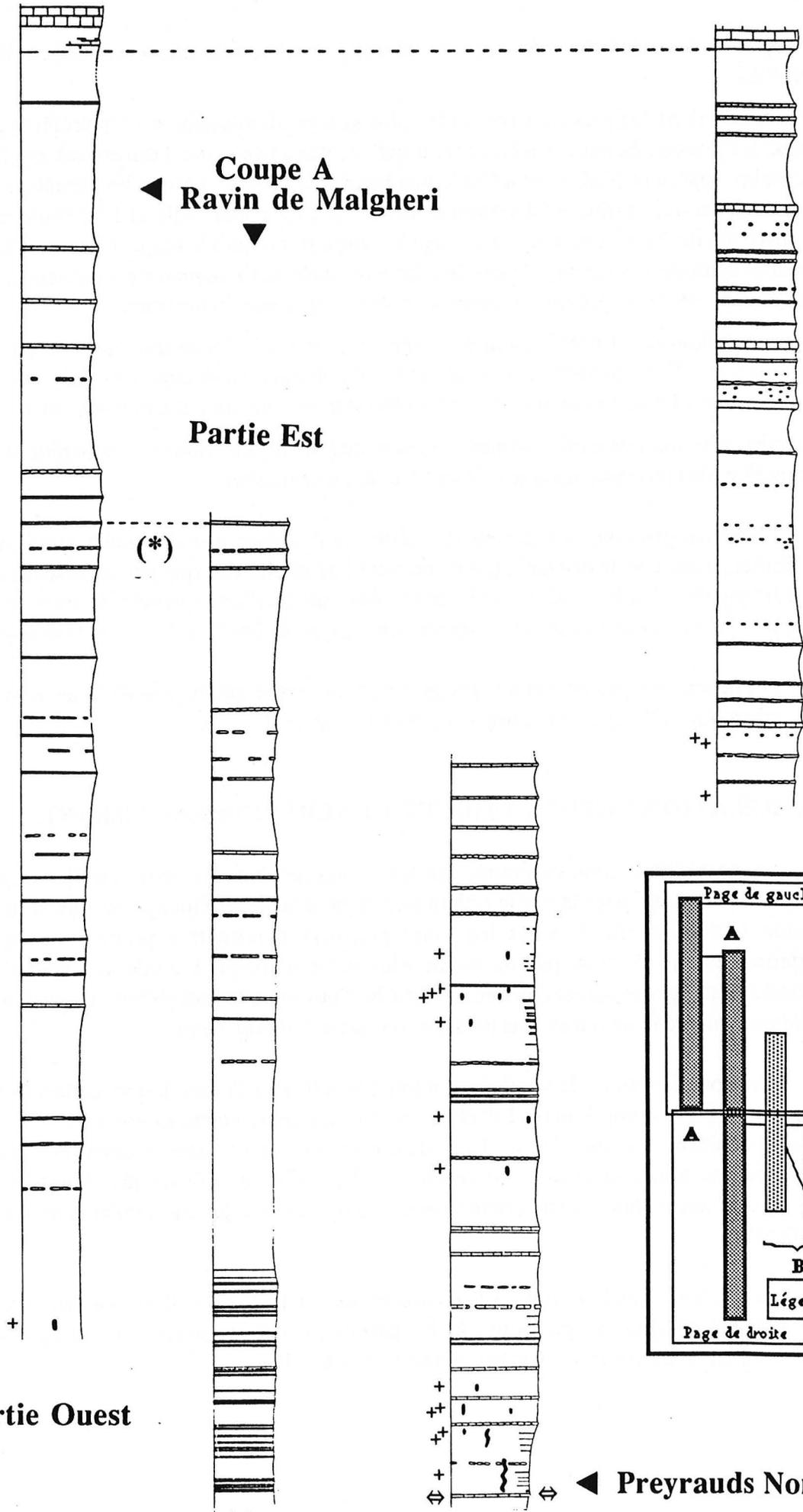
Les différentes prospections ont permis d'étudier les relations géométriques entre le corps de la concrétion et l'encaissant marneux et calcaire, quand il existe.

II.3. RELATIONS GEOMETRIQUES CONCRETION-ENCAISSANT.

Les concrétions sont, en grande majorité, incluses dans les marnes et dans les marnes seulement, au moins pour la partie affleurante ou accessible. Il faut ajouter que si les marnes possèdent un débit facile dans les vingt premiers centimètres proches de la surface d'affleurement, il n'est pas de même plus profondément. L'étude des concrétions en profondeur est, par conséquent, nettement limitée. Souvent, elles possèdent une continuité dans l'encaissant marneux qu'il n'est pas possible, de suivre intégralement.

Elles sont sécantes à la stratification (ou à la schistosité) avec laquelle elles forment un angle très variable, compris entre 15° et 85° dans le cas des concrétions étudiées. Au sein d'une même concrétion, l'inclinaison de l'axe d'allongement peut varier souvent et donner à la concrétion une allure tortueuse. Par contre, il est possible de trouver des diverticules de la concrétion et des nodules périphériques dont la géométrie est grossièrement concordante à la stratification.

Les limites entre le cortex et l'encaissant sont nettes. Mais il est parfois difficile de distinguer les nodules périphériques et les parties plus rognoneuses du cortex d'avec les amandes marneuses, si ce n'est par leur dureté et leur toucher.



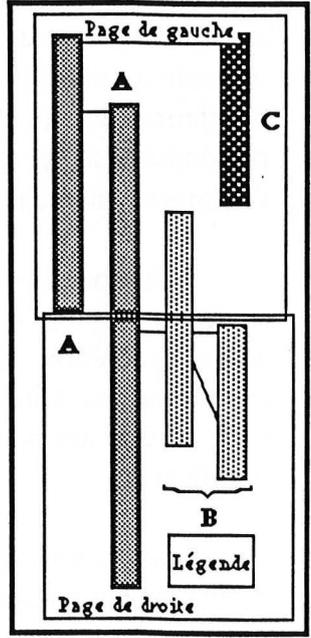
Partie Ouest

Coupe A
Ravin de Malgheri

Partie Est

(*)

Preyrauds Nord



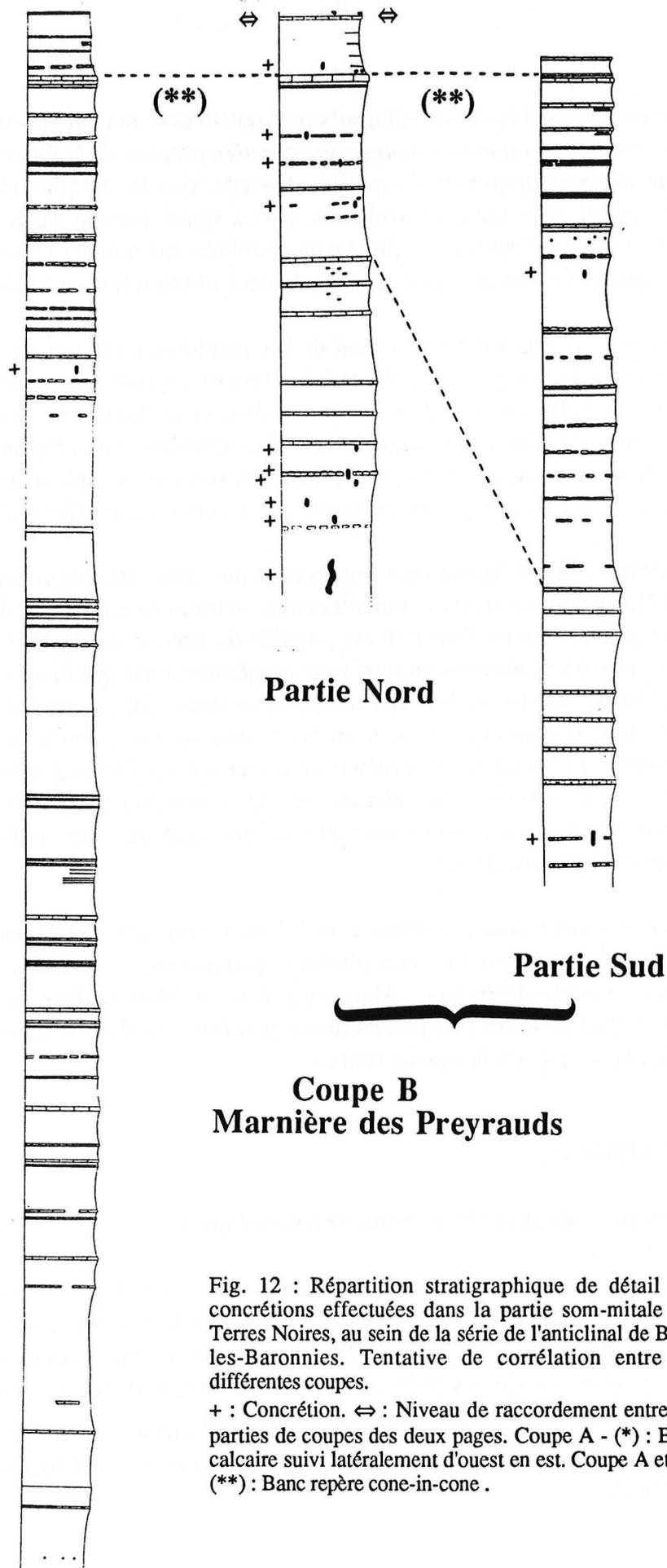


Fig. 12 : Répartition stratigraphique de détail des concrétions effectuées dans la partie som-mitale des Terres Noires, au sein de la série de l'anticlinal de Buisles-Baronnies. Tentative de corrélation entre les différentes coupes.

+ : Concrétion. ⇔ : Niveau de raccordement entre les parties de coupes des deux pages. Coupe A - (*) : Banc calcaire suivi latéralement d'ouest en est. Coupe A et B - (**): Banc repère cone-in-cone .

Les marnes entourent le corps argilocarbonaté qu'elles moulent et pénètrent dans certains cas (photo 3). *Ce mode de relation témoigne du caractère précoce de la formation du cortex et du phénomène de compaction différentielle ultérieure*, que la morphologie tortueuse des concrétions de grande taille confirme d'ailleurs. Il faut signaler le cas d'une petite concrétion subsphérique ($\varnothing = 0,4$ m) disposée au dessus d'un petit banc calcaire qui présente une courbure sous le corps massif. Ce cas de figure peut également s'interpréter en terme de compaction différentielle.

Selon le caractère plus ou moins massif de la concrétion, les bancs proximaux sont plus ou moins affectés par la compaction différentielle. En effet, quand les concrétions sont plutôt compactes, elles ne subissent pas de véritable torsion, et les bancs, comme les marnes, se moulent au cortex. A l'inverse, dans le cas des grandes concrétions peu massives, particulièrement tortueuses, les différentes parties en rognons semblent jouer les unes par rapport aux autres lors de la compaction, sans que leur entourage soit affecté (Photo 4).

Les concrétions sont fréquemment situées dans des zones stériles en bancs calcaires ou coincées dans l'intervalle marneux d'une alternance marno-calcaire, entre deux bancs, sans relation apparente avec l'un ou l'autre. Il est possible de trouver différents cas de figures où cortex et bancs calcaires se trouvent en proximité immédiate, mais une discontinuité des bancs masque en fait toute relation entre les deux entités carbonatées. Quand une concrétion se trouve à un niveau stratigraphique équivalent à un banc, celui-ci est presque systématiquement inexistant au contact du cortex. Ceci permet d'envisager que l'édification du cortex induit une remobilisation et une migration du calcium vers la concrétion (auréole métrique). Cette interprétation reste limitée à certains cas parce que ceci peut également matérialiser un artéfact lié à l'état de l'affleurement (banc délité).

Dans le cas des très grandes concrétions noduleuses à rognoneuses du sommet des Terres Noires, le corps carbonaté peut traverser plusieurs petits niveaux de miches plus ou moins jointives en quasi-continuité (Photo 4). Mais généralement, l'état de dégradation de la masse rognoneuse et des miches délitées ne permet pas de préciser s'il existe un réel contact entre les deux entités calcaires et quel est le type de contact.

II.4. CONCLUSIONS.

L'étude des concrétions in situ a permis de préciser que :

- Certaines petites concrétions possèdent effectivement une morphologie mimétique des terriers d'organismes fouisseurs, mais la plupart des objets, cependant, a vraisemblablement requis un tout autre mécanisme de formation puisque leurs formes sont particulièrement complexes et variées. Les dimensions parfois phénoménales des édifices corroborent cette hypothèse.
- Les grandes concrétions tubulaires (type A selon Martin-Calle, 1984) évoquent des cheminées hydrothermales ou des structures de percolation actuelles (Cloud et Lajoie, 1980 ; Kulm et al., 1986).

- Les concrétions se répartissent préférentiellement dans des zones intensément fracturées (Figure 13), marquées par une tectonique salifère et un rubanement de couleur des marnes. Elles sont associées aux gisements fossilifères carbonatés présentant une faune exhubérante, proche de celle des événements hydrothermaux actuels (Gaillard et al., 1985 ; Rolin, 1987).

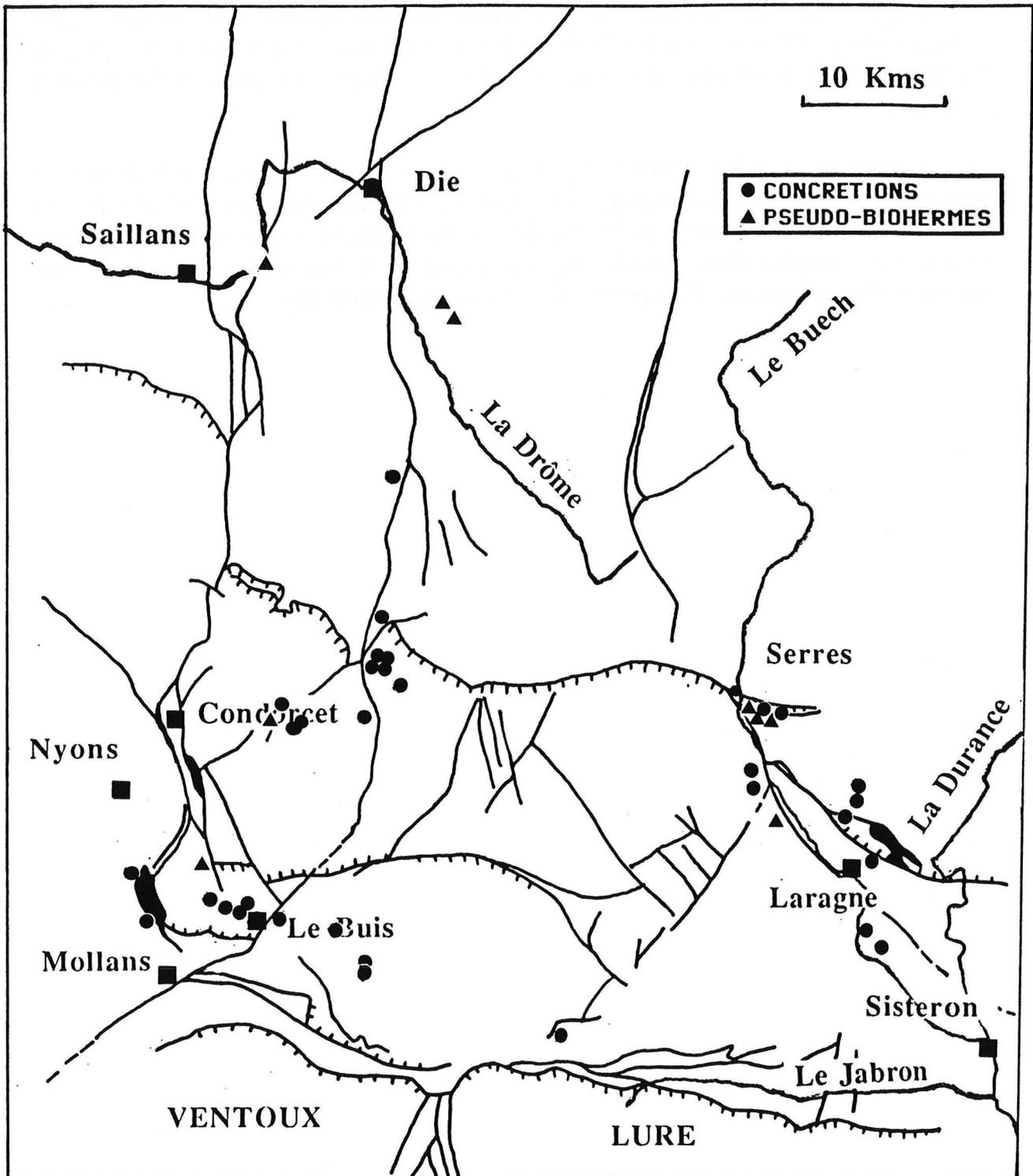


Fig. 13 : Répartition des concrétions et des pseudo-biohermes par rapport aux grandes structures subalpines.

- La répartition des concrétions ne semble pas affectée par la présence des diapirs triasiques. Elle reproduit parfois fidèlement les limites d'affleurements des Terres Noires comme dans le cas du niveau des marnes stériles riches en grandes concrétions "tubulaires". Il existe donc des niveaux stratigraphiques préférentiellement affectés par le phénomène de concrétionnement.
- Les concrétions des niveaux stratigraphiques les plus récents sont nettement plus rognoneuses. Elles mettent en évidence le caractère précoce des structures grâce au phénomène de compaction différentielle qui peut expliquer, en partie, la morphologie tortueuse.

L'étude des relations entre le cortex argilo-carbonaté et le banc, quand il existe à proximité, est restée très incomplète. Il n'a pas été possible de mettre en évidence de réels contacts entre les concrétions et les bancs calcaires. Par contre, cette étude a permis de déceler l'existence probable d'une auréole métrique autour de la concrétion, marquée par une remobilisation du calcium qui a empêché la formation du banc calcaire.

DEUXIEME PARTIE

LES CONCRETIONS ET LEURS
MINERALISATIONS :
MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE
DES MINERAUX

I. STRUCTURE INTERNE DES CONCRETIONS.

I.1. CAS GENERAL.

En coupe perpendiculaire, les concrétions montrent une organisation concentrique axée, assez nettement reproductible à l'échelle du Bassin du Sud-Est. De l'extérieur vers l'intérieur, cette organisation peut être schématisée de la manière suivante (Figure 14 et Photo 5) :

- **Une partie corticale argilo-carbonatée** composée principalement de micrite et de microsparite avec de plus rares calcites et dolomites. La fraction argileuse comprend un assemblage d'illite, de chlorite, de kaolinite et d'interstratifiés illite-smectite. Le reste de la roche se compose de nombreux cristaux automorphes de feldspath, à composition d'albite (diffraction des RX), de microcristaux de quartz et de pyrite. Cet assemblage minéral est très semblable à celui des marnes encaissantes, seules diffèrent les quantités respectives des minéraux. Une comparaison détaillée entre le cortex et l'encaissant marneux sera abordée ultérieurement.
- **Une frange pyriteuse** à bordure nette du côté interne et diffuse près du cortex.
- **Une frange millimétrique** de calcite palissadique, qui présente des extrémités caractéristiques en "dents de chien" du côté de l'axe central.
- **Une zone centrale** composée principalement de sulfates (exprimés sous divers habitus) et de carbonates (calcite, strontianite et ankérite en selles). De plus rares cristaux de quartz sont parfois mis en évidence dans les vides et les géodes qui restent au sein de cette zone.

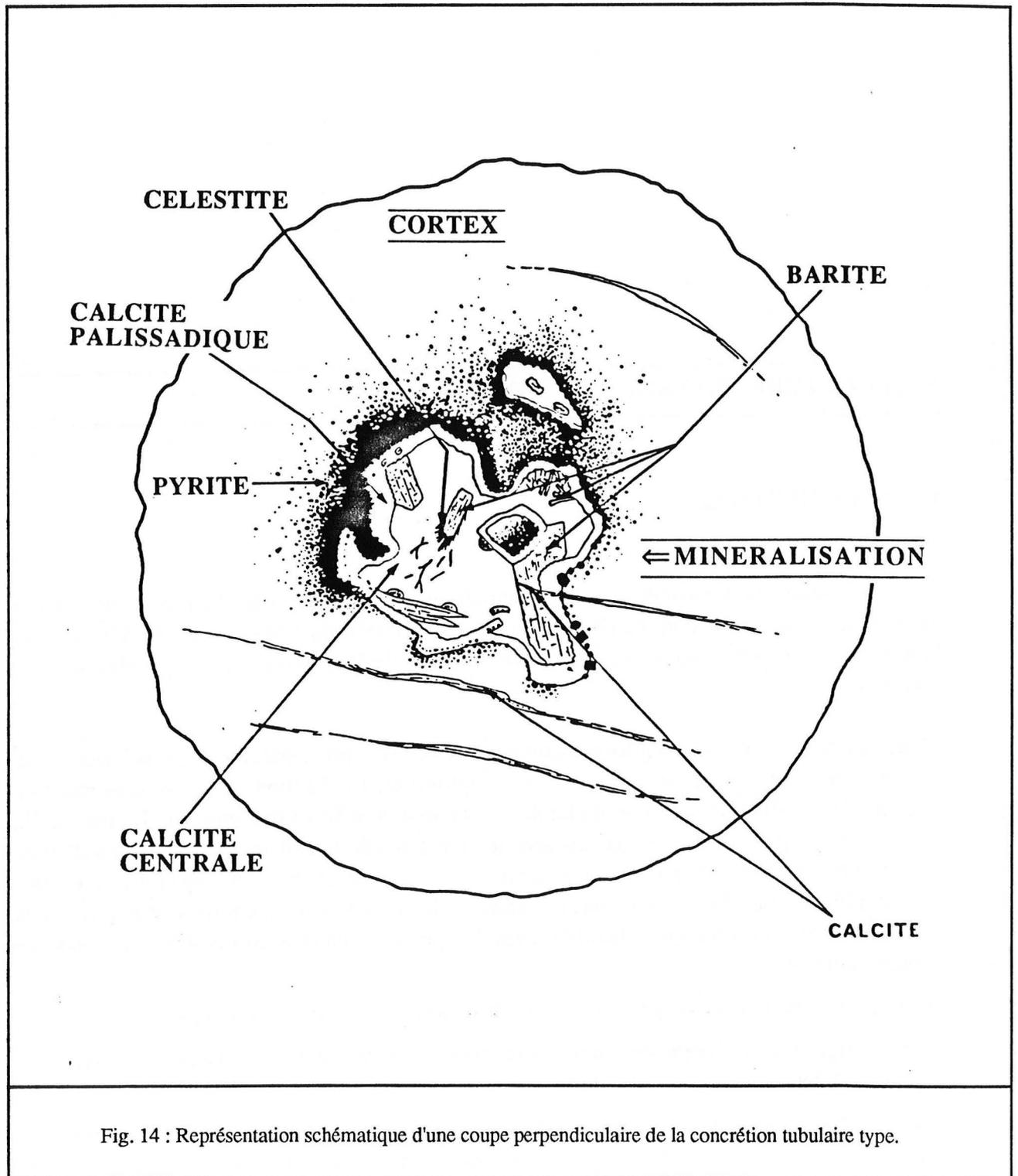


Fig. 14 : Représentation schématique d'une coupe perpendiculaire de la concrétion tubulaire type.

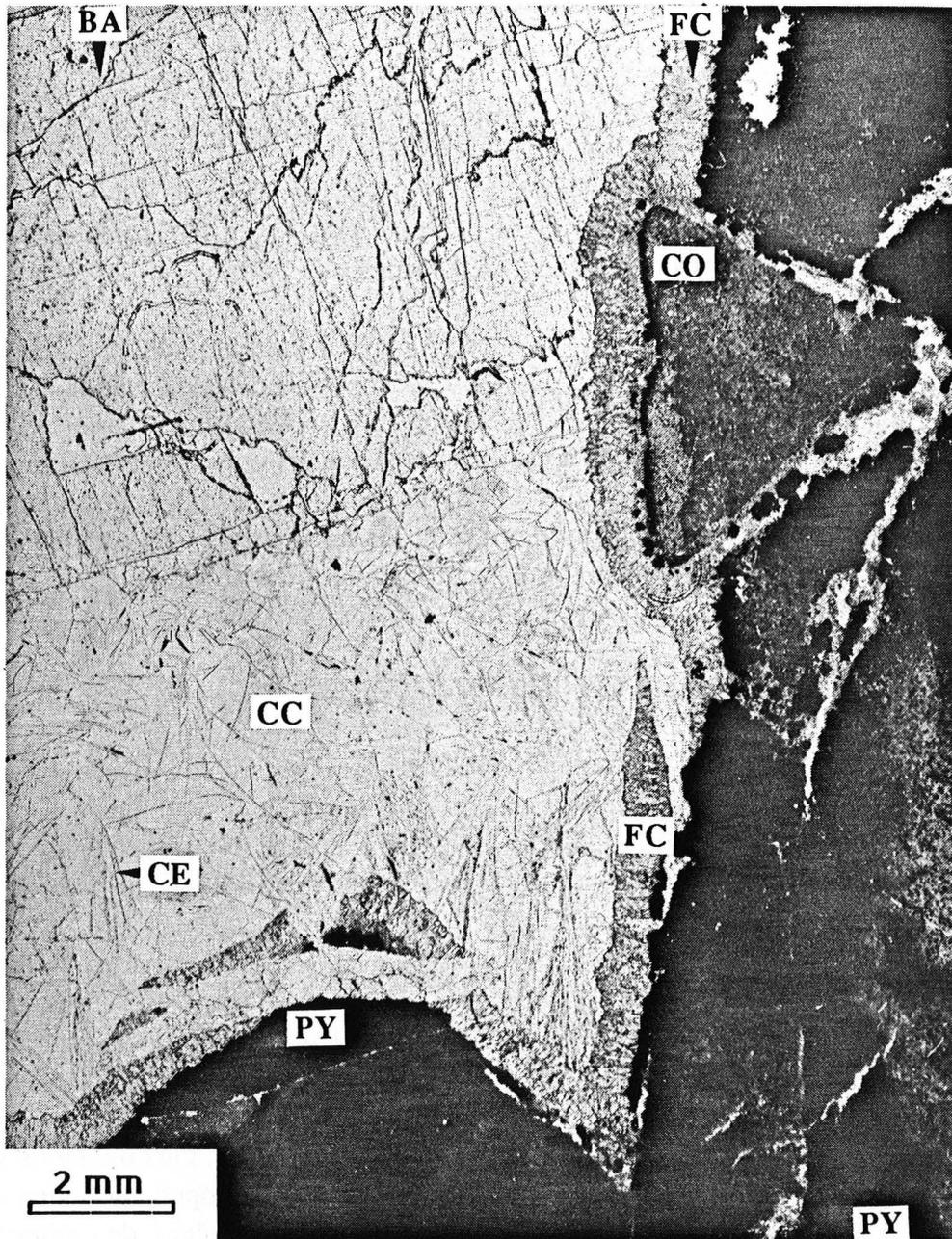


Photo 5 : Coupe perpendiculaire d'une concrétion (BU2, Buis-les-Baronnies) illustrant la concrétion tubulaire type. -BA : Barite - PY : Pyrite - FC : Frange calcitique - CC : Calcite centrale. - CE : Lamelles de Célestite. - CO : Cortex argilo-carbonaté.

Cette organisation concentrique idéale est simplifiée. Elle masque en fait une réalité beaucoup plus complexe liée à des phénomènes contemporains ou ultérieurs, de déformation et d'altération, mais elle est bien exprimée dans les concrétions très massives.

En coupe longitudinale, la forme cylindrique de la partie centrale minéralisée est souvent marquée par des étranglements, des noeuds et des ventres, avec des poches géodiques, dont l'orientation sinueuse (Photo 6) oblique nettement par rapport à la direction moyenne de l'axe et de l'allongement de la concrétion. Dans l'état actuel des connaissances, aucune succession verticale logique des minéraux n'a été identifiée.

Toutes les phases minérales qui composent la minéralisation proprement dite ne sont pas, cependant, toujours simultanément présentes. Il existe en effet des concrétions dépourvues de sulfures (à carbonates seuls ou carbonates et sulfates). A l'inverse, certaines concrétions contiennent presque exclusivement de la pyrite et constituent parfois de réels amas pyriteux. D'une manière générale, les concrétions avec un axe bien défini sont celles qui présentent l'association minéralogique la plus complète et les concrétions très noduleuses sont plus souvent monominérales ou avec une variété minéralogique plus réduite.

II.2. STRUCTURE INTERNE PARTICULIERE.

Certaines concrétions montrent au sein du cortex une auréole rougeâtre péri-axiale qui peut atteindre la moitié du volume du cortex. C'est le cas de concrétions échantillonnées à Châteauneuf d'Oz près de Gap. Il n'existe alors pas de sulfures mais cette auréole rougeâtre correspond à une plus grande richesse en fer, sous forme d'oxydes ou d'oxyhydroxydes.

Il faut noter également l'existence de concrétions présentant une structure interne tout à fait singulière (Photo 7). D'apparence fortement massive, ces concrétions, situées au sommet de la coupe stratigraphique de la partie droite de la marnière des Preyrauds (marnière droite), ressemblent plus à des blocs carbonatés qu'à de réels tuyaux (Figure 9). Une section laisse apparaître des agrégats de nodules ou de "galets micritiques" à contour net (arrondi ou aigu), de teinte gris clair, marqués par des fentes ou des réseaux septariens, plus ou moins strictement limités à leur surface propre. Ceux-ci sont cimentés par une enveloppe micritique légèrement plus foncée présentant elle-même des zones plus ou moins homogènes, de limites floues, qui dessinent des structures en "cheveux". L'ensemble est également cimenté par une micrite beaucoup plus sombre, presque noire. Dans le détail, ces structures d'effilochage sont en fait des fentes au sein desquelles de la sparite a précipité, perpendiculairement à l'allongement, en quasi contemporanéité de la microfracturation.

Cette structure interne peut s'expliquer de la manière suivante :

- individualisation précoce de nodules micritiques centimétriques en grappes au sein du sédiment, très près de l'interface eau-sédiment,
- cimentation micritique

- "brêchification" précoce (rupture de la cohésion des gels), avant une réelle lithification de l'ensemble, et recristallisation contemporaine orientée de sparite dessinant ces structures d'effilochage.
- compaction différentielle induisant des fentes, dans les galets micritiques précoces, plus compétents que la matrice micritique.

Ces structures témoignent clairement d'une instabilité du fond au moment de leur formation. Ailleurs, de nombreuses concrétions présentent aussi un caractère bréchique (Photo 8) mais ces structures d'effilochage sont absentes. Elles restent cependant plutôt localisées et rares. L'ensemble des concrétions, même si la déformation est évidente, garde une structure interne plus homogène, de sorte qu'il n'est pas toujours possible de déceler le caractère diagénétique très précoce de l'édification du cortex et de la minéralisation.

II.3. CONCLUSIONS.

La direction axiale moyenne de la concrétion par rapport à la stratification, l'obliquité de son axe minéralisé par rapport à la direction axiale moyenne et la présence d'étranglements évoquent le **cheminement d'un fluide sous pression au sein d'une matrice encore plastique.**

L'**organisation concentrique de la concrétion** proprement dite, c'est-à-dire du cortex argilo-carbonaté (soulignée parfois par la présence d'une auréole ferreuse) et de la minéralisation (pyrite, calcite palissadique, partie centrale composée principalement de calcite ferromanganésifère et de sulfates de baryum-strontium), rappelle sensiblement les **zonations des fumeurs** liées à la percolation des fluides dans les événements hydrothermaux.

Certaines structures internes particulières (structure d'effilochage) témoignent d'une part de la **précocité (au moins pour partie) de l'entité carbonatée** par rapport à la minéralisation et d'autre part de l'**instabilité qui régnait sur le fond océanique au moment de l'édification du cortex.**

II. ETUDE DE LA MINÉRALISATION.

II.1. LES CARBONATES.

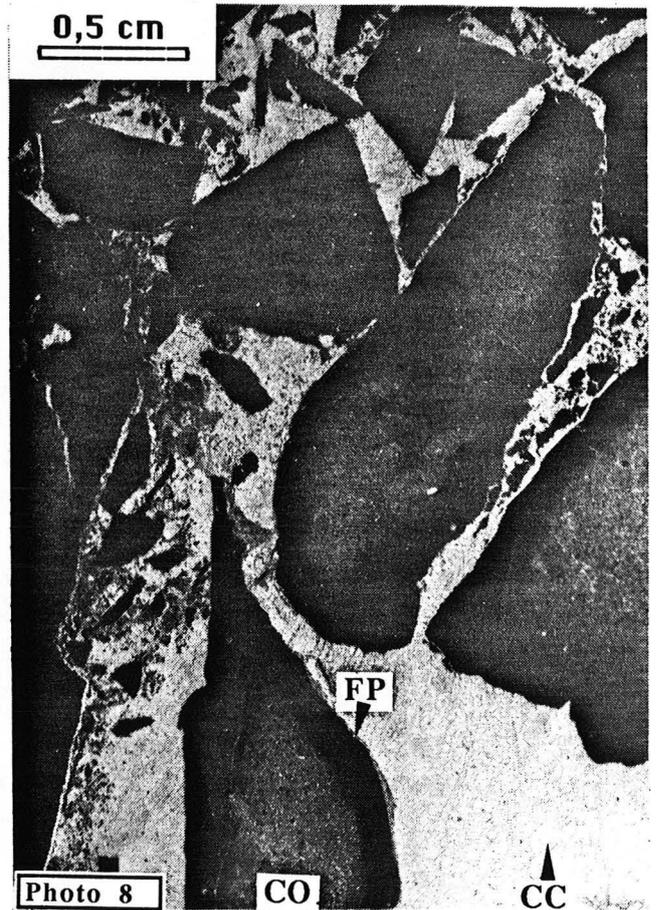
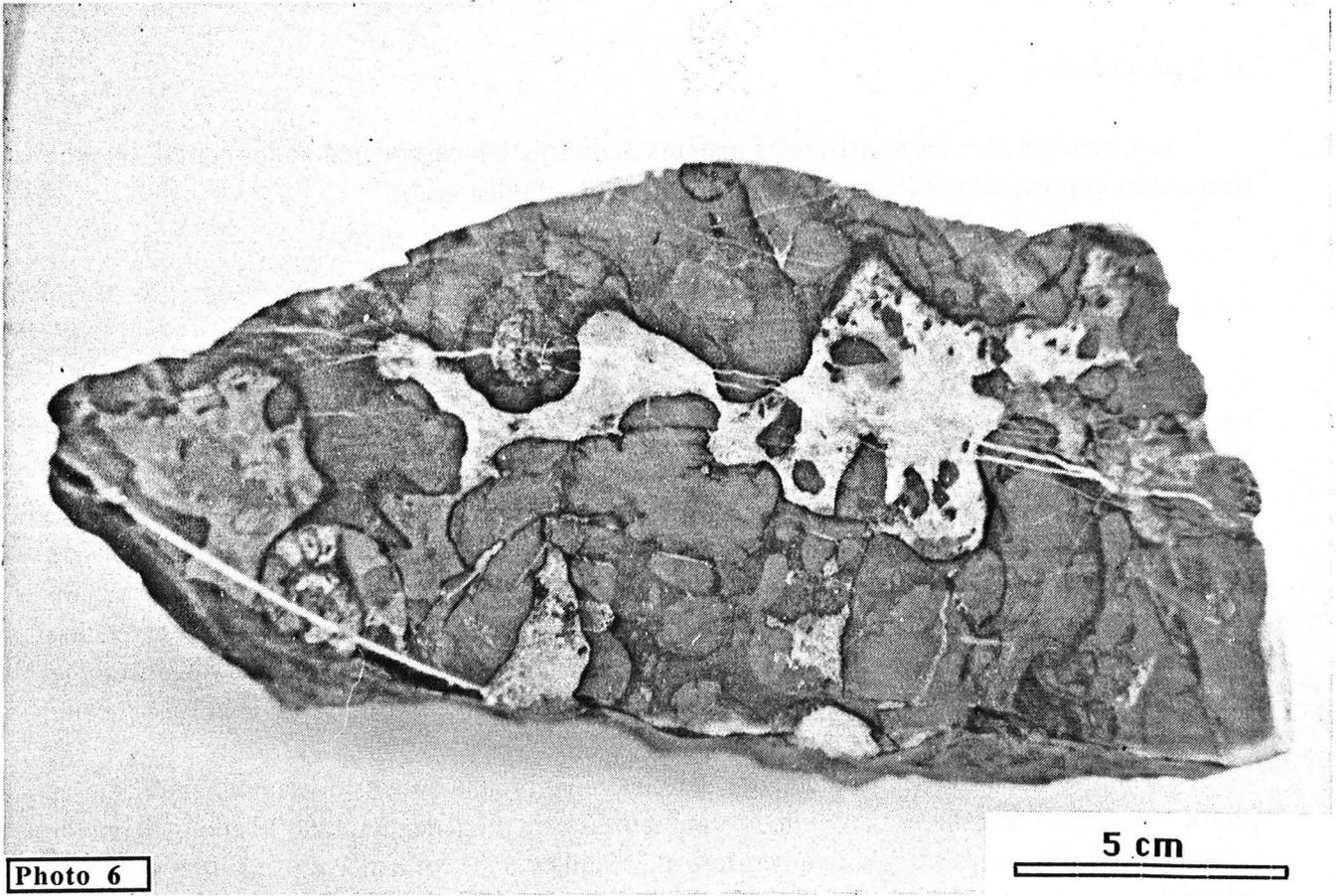
1. Minéralogie des carbonates.

L'examen macroscopique et microscopique permet assez facilement de reconnaître les carbonates, selon des critères purement morphologiques et optiques. Trois familles de carbonates (calcite, dolomite et strontianite) sont visibles.

Photo 6 : Coupe longitudinale d'une partie de la concrétion PB1, échantillonnée près du diapir de Propiac. L'axe central possède une géométrie complexe, marquée par des étranglements et des variations fréquentes d'orientation. La texture anisotrope du cortex est formée de galets arrondis ou anguleux, qu'on retrouve dans la partie axiale calcitique. Noter la présence de fentes tardives et d'ammonites déformées.

Photo 7 : Organisation interne particulière de la concrétion PY2, échantillonnée au sommet de la marnière des Preyrauds (Coupe C, Figure 12). Structure "en cheveux" délimitant des galets plus ou moins anguleux septarisés (Lame mince) (description, voir texte).

Photo 8 : Structure interne bréchique d'une concrétion. FP : Frange pyriteuse - CC : Calcite centrale - CO : Cortex argilo-carbonaté (lame mince).



a) Les calcites.

Les calcites sont les constituants majeurs de la fraction carbonatée ; elles sont aussi plus fréquentes et présentent différents habitus et différents chimismes.

- La frange calcitique.

Quand la partie centrale de la concrétion reste vide, la frange calcitique apparaît, en observation macroscopique, sous forme d'un tapissage calcitique avec des faces en "dents de chien".

En lames minces, elle se compose d'un assemblage de cristaux allongés en "éventails" étroits, de taille millimétrique dans la direction d'allongement, inférieurs à une centaine de microns en largeur, et dessinant une frange palissadique (Photo 9). Les limites entre les cristaux sont nettes mais irrégulières de sorte qu'ils ne correspondent pas toujours à des cônes parfaits. Certains cristaux s'étalent, par contre, plus largement latéralement en sphérolites. L'ensemble dessine une frange palissadique centripète qui entoure la frange pyriteuse ou le cortex si cette frange est absente.

La calcite de la frange se caractérise par une teinte brunâtre et des niveaux de polarisation plutôt ternes. Les cristaux montrent une extinction assez homogène, parallèle à l'allongement du cristal c'est-à-dire perpendiculaire au cortex, qui résulte d'une croissance dans la direction c du minéral.

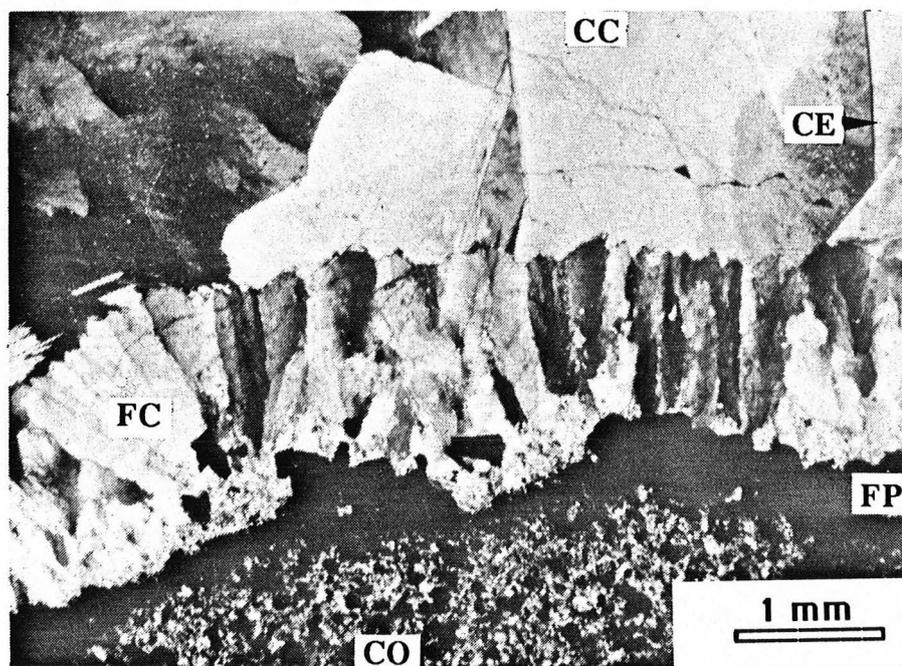


Photo 9 : Frange calcitique palissadique (FC) avec des terminaisons en scalénoèdres et une bordure microcristalline, du côté de la frange pyriteuse (FP) - CC : Calcite centrale - CE : Lamelles de célestite - CO : Cortex. (Lame mince, lumière polarisée analysée).

La calcite présente parfois des traces de déformations qui se matérialisent par des extinctions roulantes, des mâcles et des clivages courbes, ou des recristallisations.

La frange palissadique peut s'épaissir et cimenter des parties bréchifiées du cortex, plus ou moins pyriteux. Dans la plupart des cas, elle ne présente plus le même aspect et ressemble à une mosaïque de petits cristaux de calcite polyédrique de taille inférieure à 100 μm , faiblement désorientés les uns par rapport aux autres.

Cette frange n'est cependant pas toujours aussi bien développée ; elle peut être absente ou s'exprimer sous forme de petits cristallites "avortés" en bordure du cortex. Quand les cristaux sont bien développés, la calcite exprime ces faces rhomboédriques nettes en "dents de chien", caractéristiques d'une croissance géodique en solution.

Dans le détail, la frange palissadique montre une structure fine. En bordure du cortex ou de la frange pyriteuse, la calcite se trouve sous forme de cristallites de très petites tailles (micrométriques) semblables à des "germes" de cristallisation. De l'extérieur vers l'intérieur, ces microcristaux prennent une taille de plus en plus grande, jusqu'à former des petits grains de calcite polyédriques (100 μm) sur lesquels s'appuient les sphérulites proprement dits. Ce type de morphologie est observé lors d'une croissance rapide à partir de solutions très sursaturées. La structure fine de la frange calcitique peut, à première vue, s'exprimer en terme d'une évolution de la sursaturation de la solution pendant la croissance. Quand la frange calcitique et le cortex sont en contact direct, il existe un réel passage entre les deux entités carbonatées.

L'étude par cathodoluminescence réalisée par P. Amieux à Genève (voir Annexe) fait apparaître deux "structures de luminescence" au sein des cristaux de la frange :

- parallèle aux limites internes du cortex (Photo 10) selon les plans cristallographiques basaux. Celle-ci exprime une zonation chimique des éléments traces Mn^{2+} et/ou Mg^{2+} (Martin-Calle, 1984), liée probablement à une évolution du fluide nourricier pendant une croissance rapide en solution.
- ou indépendante de ces limites dessinant une structure en "choux-fleur" (Photo 11). Ces structures sont proches de celles décrites dans certains hardgrounds (Amieux, 1987 ; communication personnelle) et pourraient impliquer l'intervention d'une activité bactérienne.

- La calcite centrale.

Ce second type de calcite représente à lui seul plus de 90 % de la fraction carbonatée, étant donné les faibles volumes de calcite palissadique, de dolomite et de strontianite.

L'observation macroscopique montre un assemblage polycristallin assez massif, sans direction particulière de croissance. Les cristaux possèdent des teintes plutôt sombres et parfois même complètement noire avec un éclat charbonneux.

En lames minces, ils se présentent aussi bien sous forme de sphérulites largement ouverts en éventail (Photo 12) que de mosaïques de cristaux millimétriques à plurimillimétriques, aux li-

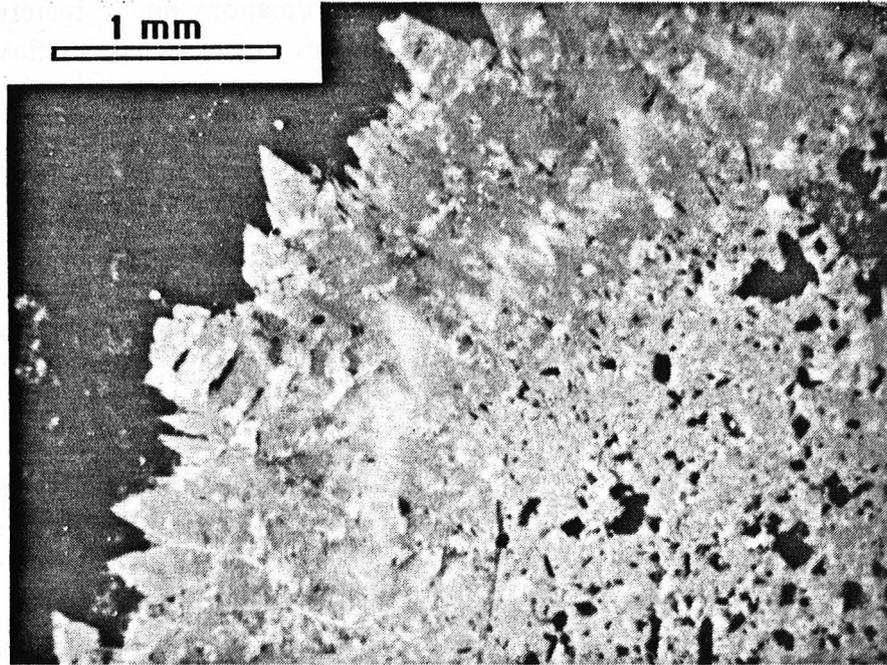


Photo 10 : Structure de la calcite palissadique en cathodoluminescence. Les alternances de teintes s'organisent parallèlement aux limites des cristallites, soulignant les plans basaux de la calcite.

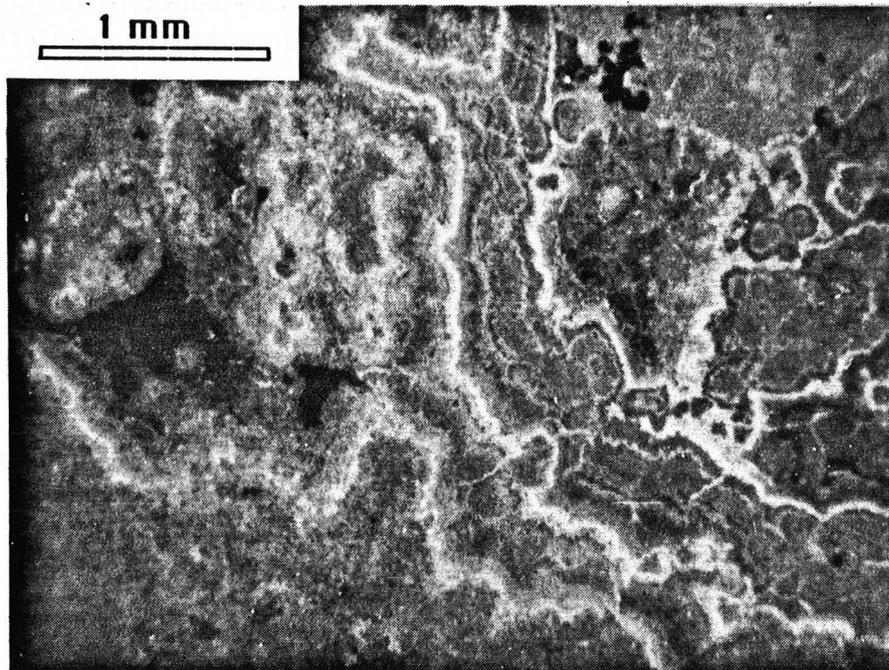


Photo 11 : Structure en "choux-fleurs" de la calcite palissadique en cathodoluminescence proche de celles des hardgrounds pour lesquelles une intervention bactérienne est reconnue (Amieux, communication personnelle).

mites régulières, parfois indentées, avec des figures de point triple, attestant d'une croissance plus lente, en équilibre.

Il est classique d'observer un phénomène de "clouding" à la surface des cristaux, préférentiellement situé près des discontinuités (joint de grain, macle et clivage). L'évolution de la morphologie, en fonction des étapes de croissance (Photo 13), se visualise par des lignes d'inclusions qui soulignent, au départ, des faces à vitesse de croissance rapide. Celles-ci se résorbent progressivement et disparaissent au profit des faces à vitesse de croissance lente qui limitent les cristaux polyédriques.

La croissance des calcites centrales est par ailleurs nettement dépendante des sulfates qui en contrôlent la précipitation. C'est le cas notamment des assemblages intimes entre ce minéral et les lames de célestite (Photo 14).

Les assemblages polycristallins de calcite centrale ne présentent pas d'orientation préférentielle. Les teintes de polarisation sont nettement plus claires que celles de la frange palissadique, avec des colorations du 3^{ème} ordre parfois assez vives. Elles peuvent néanmoins prendre des teintes peu nuancées.

Des mâcles polysynthétiques et des clivages courbes sont fréquents et attestent, ainsi que des phénomènes de recristallisation, d'une réponse à la déformation parfois intense. L'aspect relatif à la déformation de ces minéraux sera abordé ultérieurement.

Le contact entre les deux types de calcite précédemment décrits est tranché, mais il peut exister une continuité optique de l'extinction (Photo 15) entre les deux calcites qui suggère une croissance orientée de la calcite centrale sur la frange palissadique.

En résumé, ces deux types majeurs de calcite se différencient par leurs vitesses de croissance : La calcite de la frange se caractérise par une croissance rapide tandis que la calcite centrale montre une croissance lente.

- Les autres types de calcite.

Il est possible de distinguer une deuxième génération de calcite centrale, au vue des relations géométriques et morphologiques entre les minéraux. Seule une teinte un peu moins élevée dans le domaine de polarisation du 3^{ème} ordre permet de faire la distinction entre les deux calcites. Fréquemment, cette calcite est l'équivalent d'une calcite de remplissage de fentes tardives du cortex qu'elle prolonge dans la partie centrale. Il existe un certain nombre de calcites tardives qui s'expriment principalement dans de petites fractures.

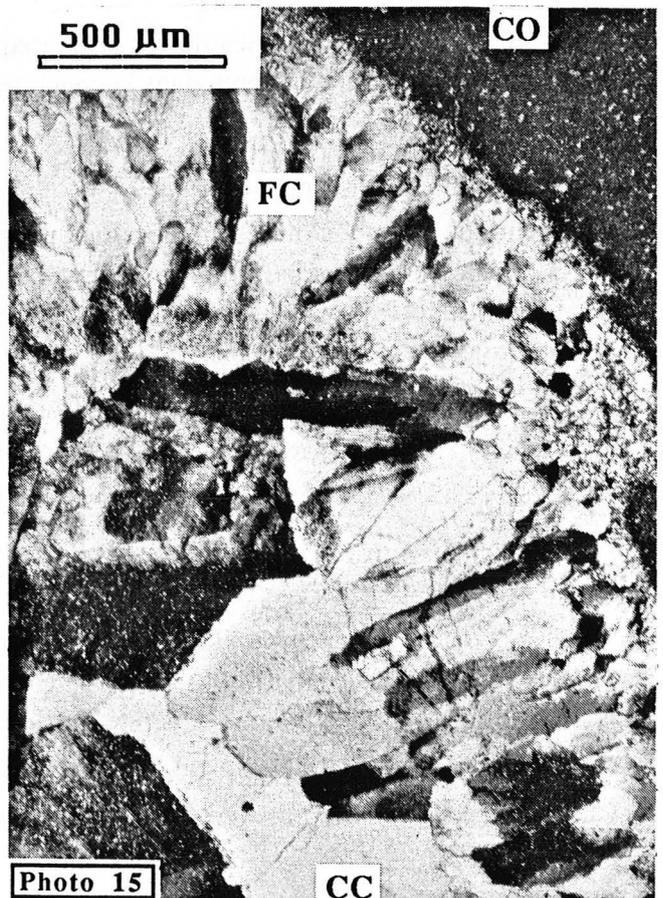
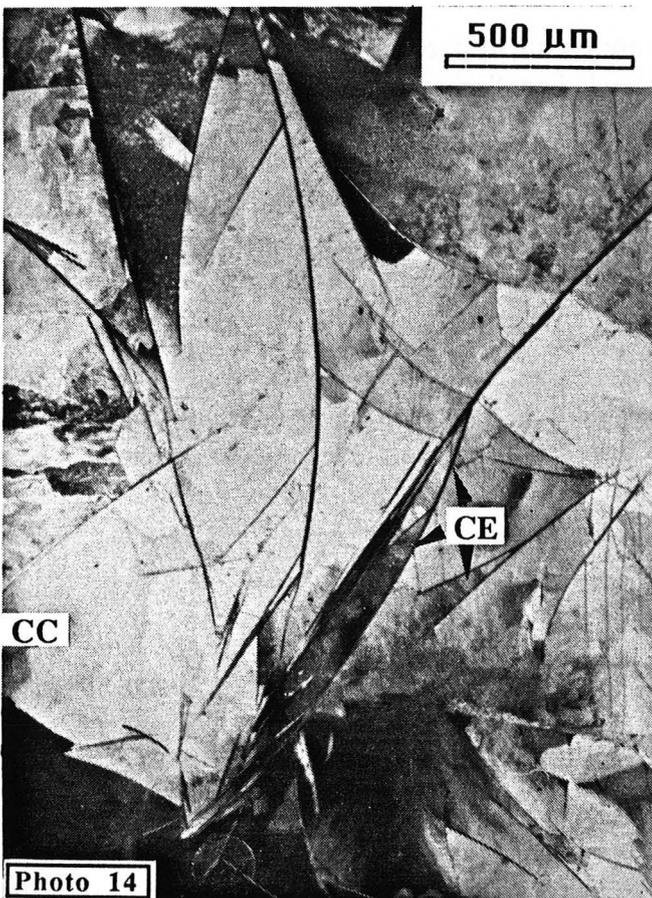
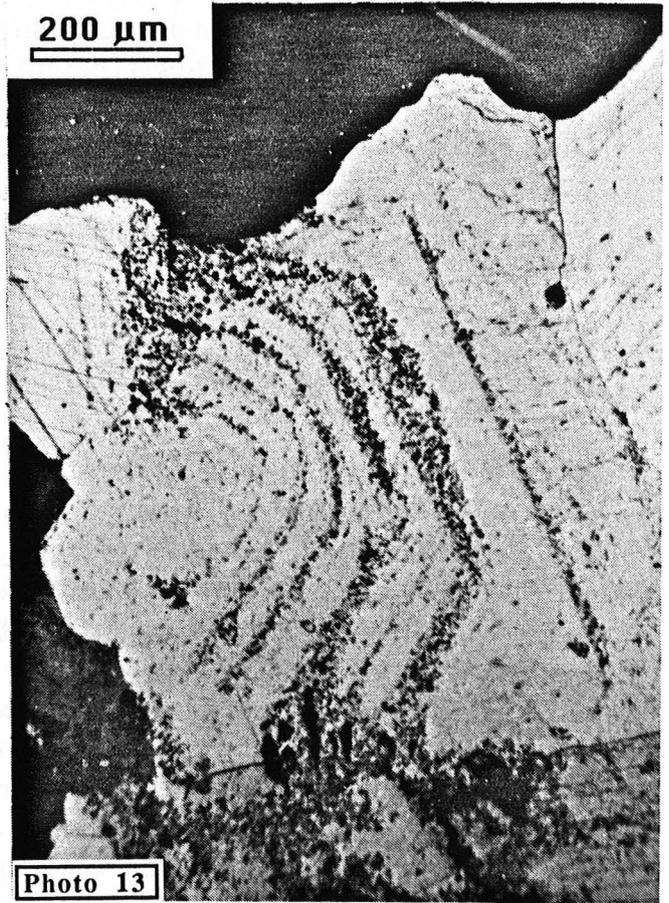
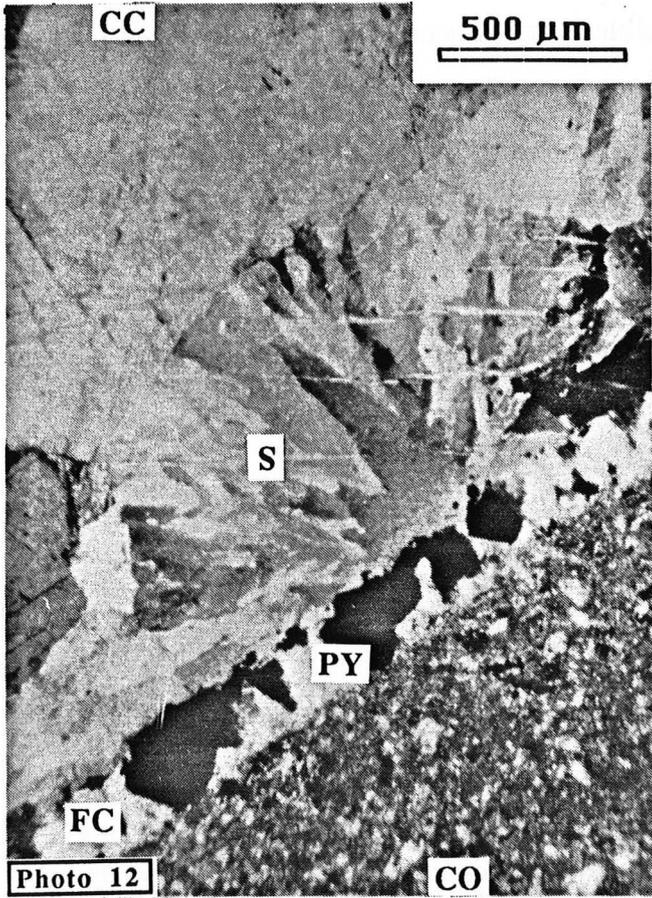
Un autre type de calcite tardive est discernable à la limite des joints de grains des sulfates, où se forment des microcristaux de pyrite (cf. infra). Les cristallites ont ici une très petite taille de l'ordre du micron et semblent être liés, comme la pyrite, à la déstabilisation des sulfates. Ce

Photo 12 : Sphérulites de calcite centrale (S), largement ouvert en éventail, coexistant avec des cristaux de calcite centrale (CC) exprimant des formes d'équilibres. De petites fractures affectent les sphérulites sans atteindre la calcite centrale CC. PY : Pyrite, FC : Frange palissadique réduite, CO : Cortex (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 13: Différentes étapes de croissance de la calcite centrale soulignées par des alignements d'inclusions. Au départ, le grand écart à la sursaturation permet l'établissement de formes subsphériques, suivi d'une croissance des faces rapides qui se résorbent progressivement pour laisser les formes d'équilibres (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 14: Assemblage intime de calcite centrale (CC) et de lamelles courbes de célestite (CE). La croissance de la calcite est contrôlée par les baguettes de célestite (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 15: Continuité optique entre la calcite palissadique (FC) et la calcite centrale (CC). La bordure du cortex (CO) est soulignée par une zone intermédiaire formée des grains de sparite et de calcite (lame mince, lumière polarisée analysée).



phénomène de déstabilisation est parfois très visible et des gros cristaux de barite (s.l.) sont presque complètement épigénisés (Photo 16).

Enfin, les grands cristaux de pyrite situés en bordure du cortex abritent des zones protégées où croissent, en ombre de pression, des calcites très pures. Celles-ci montrent une morphologie palissadique, perpendiculaire aux limites du support. Ces franges n'excèdent jamais une centaine de microns.

Deux autres types mineurs de carbonates sont présents dans le cortège minéralogique.

b) L'ankérite ou dolomite ferreuse (en selles).

L'ankérite (ou dolomite ferreuse) est présente dans certaines concrétions. Macroscopiquement, elle est facilement reconnaissable par ses formes en selles et sa couleur légèrement rosée. L'altération lui donne une teinte rouille homogène typique.

En lames minces, ses clivages et ses faces légèrement courbes, son extinction ondulante rappellent les caractéristiques des dolomites en selles ("saddle dolomite"), décrites par Radke et Mathis (1980). Cette similarité est par ailleurs confirmée par la présence de formes complètes de selles dans les vides de concrétions ou dans les septarias des nodules du sommet des "Terres Noires". Ses teintes de polarisation sont toujours grises à brunâtres et les faces et clivages courbes sont soulignés par une couleur rouille.

Ces carbonates mixtes de fer et de magnésium prennent une importance variable et se trouvent en position différente dans la concrétion selon le lieu d'échantillonnage :

- En effet, dans les concrétions périadiapiriques, ils sont abondants et sont intimement liés avec une matrice de sulfates qui les découpent parfois (Photo 17). Ils sont alors présents sous forme de rhomboèdres isolés, parfois tronqués ou arrondis, et partiellement épigénisés par une calcite (ou une strontianite). Leur taille n'excède pas une centaine de microns. Il est possible de trouver des zones où les rhomboèdres cristallisent à partir d'une nucléation hétérogène sur les calcites ou le cortex (Photo 17).
- Par contre, dans les concrétions plus éloignées des diapirs, ils remplissent des fractures qui affectent à la fois les sulfates et les carbonates majeurs. Leur morphologie est également rhomboédrique et ils sont fréquemment associés à des oxydes ou des hydroxydes de fer.

Plus rarement, quelques cas particuliers sont possibles :

- On les trouve en grandes plages millimétriques, en contact avec des calcites et des sulfates dans la partie centrale (Photo 18). Il s'agit cependant, dans l'état actuel des recherches, d'un cas unique provenant d'une concrétion échantillonnée au Col d'Espréau vers Gap.
- Ce minéral est également mis en évidence, au sein d'un cristal centimétrique de barite complètement déstabilisé, en association complexe avec des calcites et des célestites.

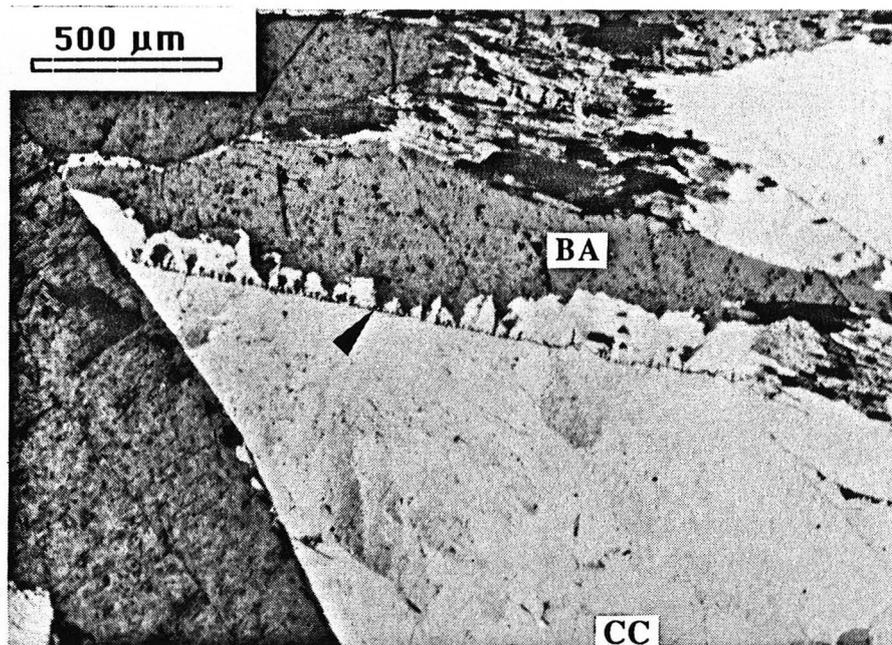


Photo 16: Epigénie de la barite (BA) par la calcite centrale (CC). Noter les figures de déformation aux joints de grains de la barite.

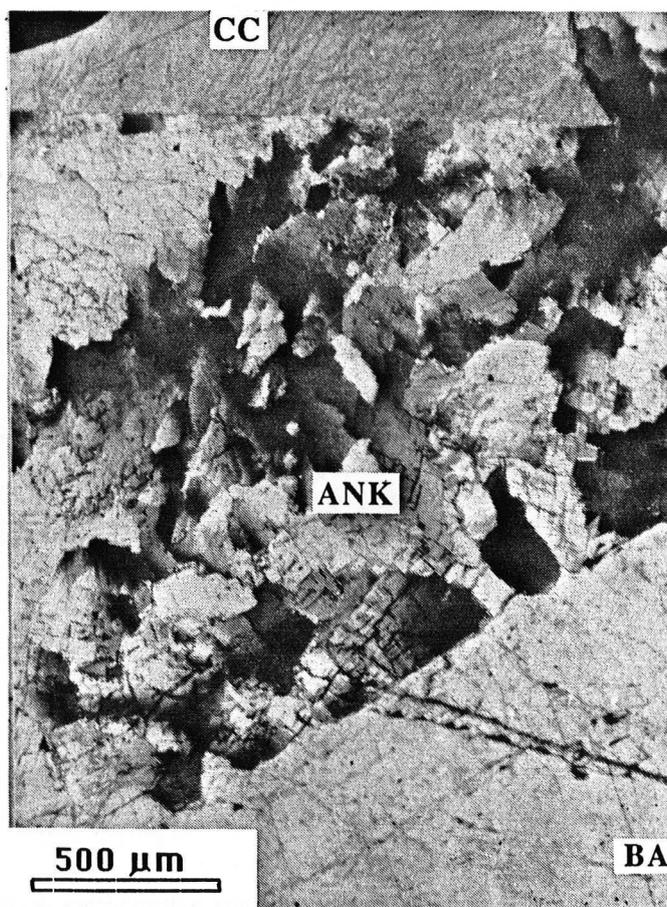
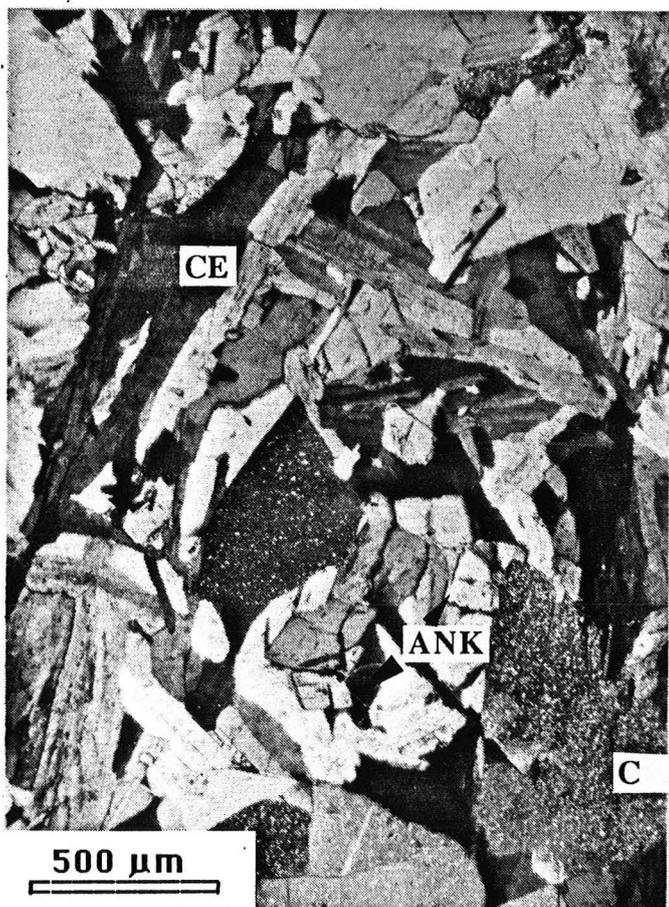


Photo 17: Cristaux d'ankérite (ANK) au sein de célestite (CE) et carbonatée dans une concrétion péri-diapirique. Noter la nucléation de l'ankérite sur la calcite (C).

Photo 18: Grandes plages d'ankérite (ANK) en contact avec la barite (BA) et la calcite centrale (CC) dans une concrétion du Col d'Espréau (vers Gap).

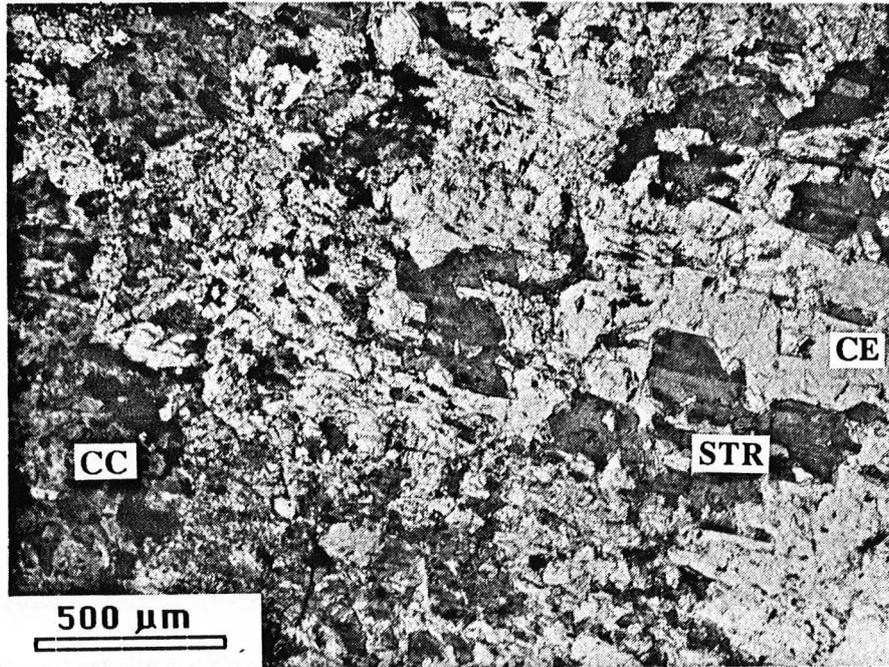


Photo 19 : Stontianite (STR) xénomorphe et relictuelle au sein d'une matrice complexe de célestite (CE) et de calcite (CC) dans une concrétion péri-diapirique.

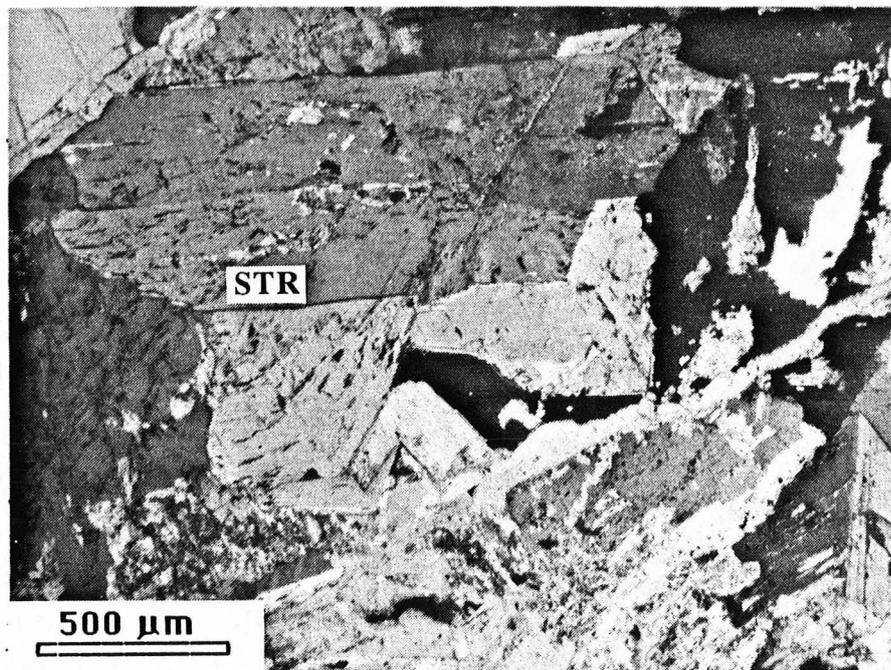


Photo 20 : Cristaux automorphes de stontianite (STR) en liaison avec des zones de circulations de fluides exprimées par des filonnets.

Dans tous les cas, l'ankérite est liée aux circulations tardives de fluides.

c) La strontianite.

Elle est, quant à elle, beaucoup plus rare et se présente sous deux habitus bien distincts : Le plus fréquent se trouve dans les vides des concrétions et des nodules du sommet des Terres Noires. Macroscopiquement, il correspond à un assemblage globulaire fibreux, à structure radiale, de cristaux millimétriques, semblables à ceux décrits par Dietrich (1960) et Mitchell et Pharr (1961). Chaque cristal possède des faces bien exprimées typiques d'une croissance géodique, qui donne à l'assemblage une morphologie "hérisson".

Quand la strontianite est visible en lames minces, dans de très rares cas, elle est xénomorphe et intimement imbriquée avec une célestite relictuelle (Photo 19). Elle résulte alors certainement de son altération ou de son épigénie (Deer et al., 1967).

Dans certains cas, elle développe des cristaux millimétriques (Photo 20) très automorphes montrant en lames minces un habitus hexagonal ou allongé selon l'axe c. Elle est elle-même parfois partiellement épigénisée par une calcite. Elle présente alors des macles simples, à deux individus, selon (110). Dans ce cas, il faut évoquer une complète dissolution de la célestite pour obtenir des cristaux de strontianite aussi automorphes.

Ses teintes de polarisation, plus élevées que celles de la calcite et de la dolomie, ainsi qu'un indice de réfraction important, la rendent facilement identifiable. Elle occupe toujours une position tardive dans la concrétion, quel que soit son habitus.

2. Chimie des carbonates.

a) Analyse des éléments majeurs et des éléments traces.

- La calcite.

La distinction morphologique entre la calcite palissadique et la calcite centrale est confirmée par l'analyse chimique à la microsonde. L'ensemble des analyses est donné dans le tableau 1 (Annexe).

La calcite palissadique montre un caractère fortement magnésien, à raison de 0,1 à 0,2 magnésium pour deux cations. L'indice FM ($FM = \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) est le plus significatif pour distinguer les deux populations de calcite. Il est compris entre 0,01 et 0,03 dans le cas des calcites palissadiques contre 0,7 dans le cas des calcites centrales. Celles-ci ont en effet un caractère plutôt ferreux et légèrement manganésifère. Cette distinction chimique est, par conséquent, bien représentée par un diagramme Ca - Fe - Mg (Figure 15).

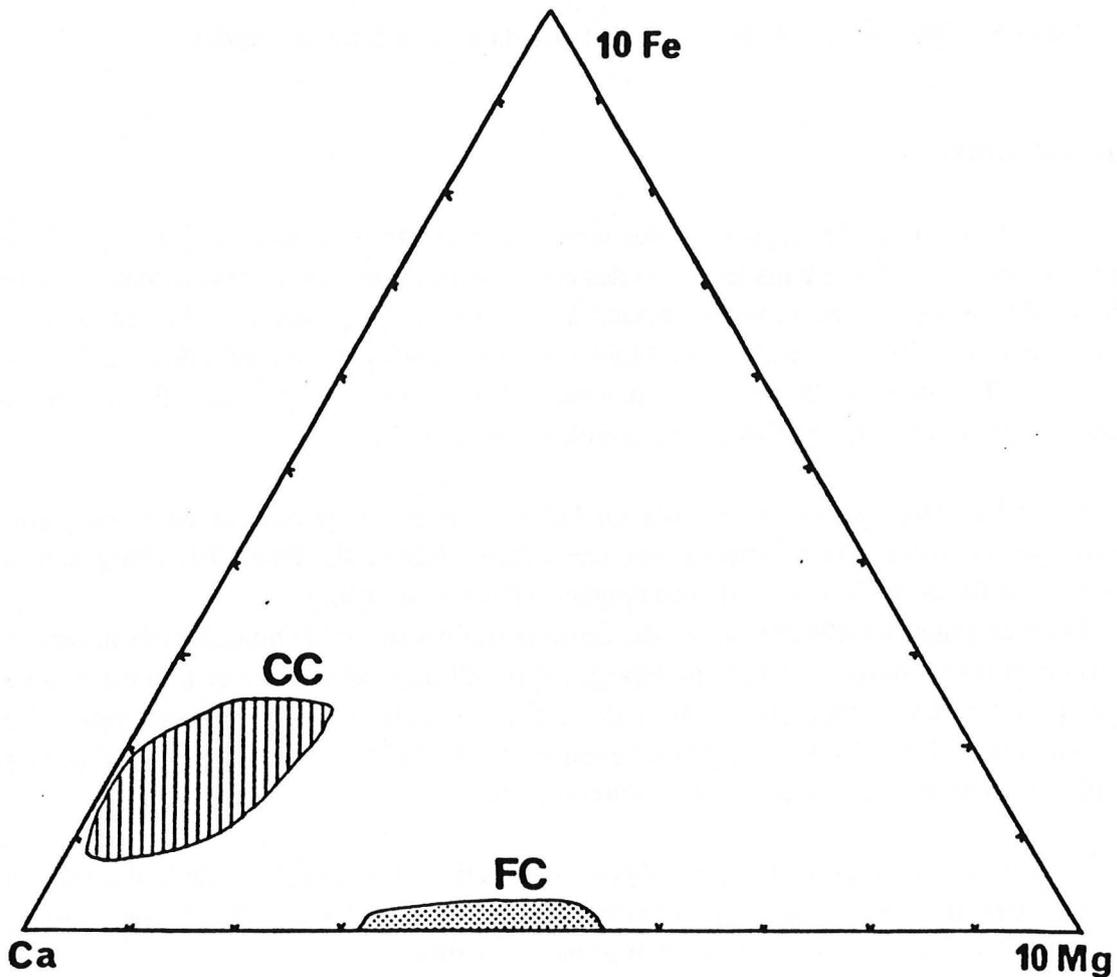


Fig. 15 : Diagramme calcium-fer-magnésium discriminant les deux types majeurs de calcite : Calcite FC : calcite palissadique et calcite CC : calcite centrale.

Différentes traversées à la microsonde (Figure 16 A et B) ont été entreprises, dans un premier temps, au sein de la calcite palissadique. Le passage en continuité optique des deux types de calcite a été étudié de la même façon. Ces traversées mettent en évidence plusieurs points :

- Au sein de la calcite palissadique même, le magnésium se substitue parfaitement et rythmiquement au calcium. Les teneurs maximales de magnésium substitué sont de l'ordre de 11 atomes % et les teneurs minimales proches de 5 atomes %. L'étendue de la substitution est variable selon les traversées et la rythmicité semble avoir parfois un caractère anarchique. Le manganèse montre aussi de réelles variations mais ses teneurs sont plus faibles et sans logique par rapport à la substitution Ca-Mg. Le fer est encore en moindre quantité mais les courbes Fe et Mn possèdent des profils sensiblement identiques. La rythmicité des principaux éléments traces confirme ainsi les diagnostics établis à partir de la cathodoluminescence.

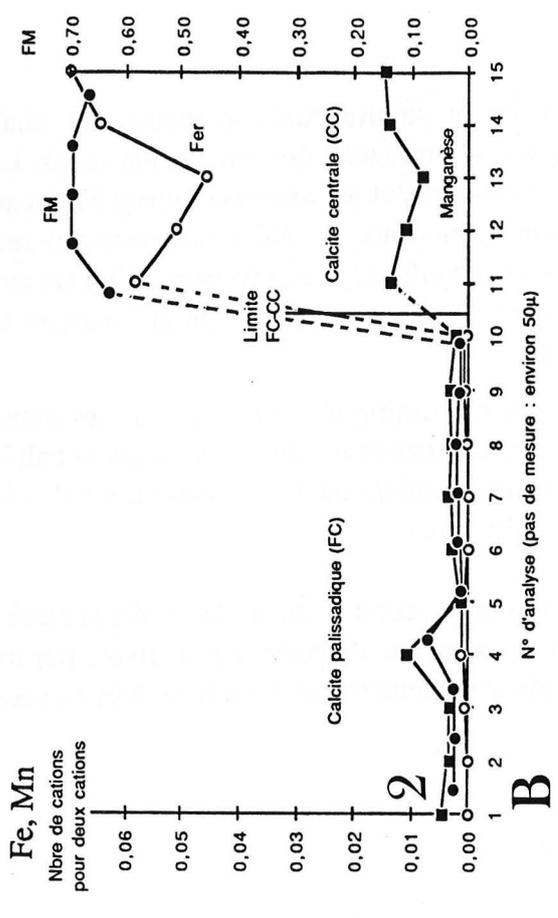
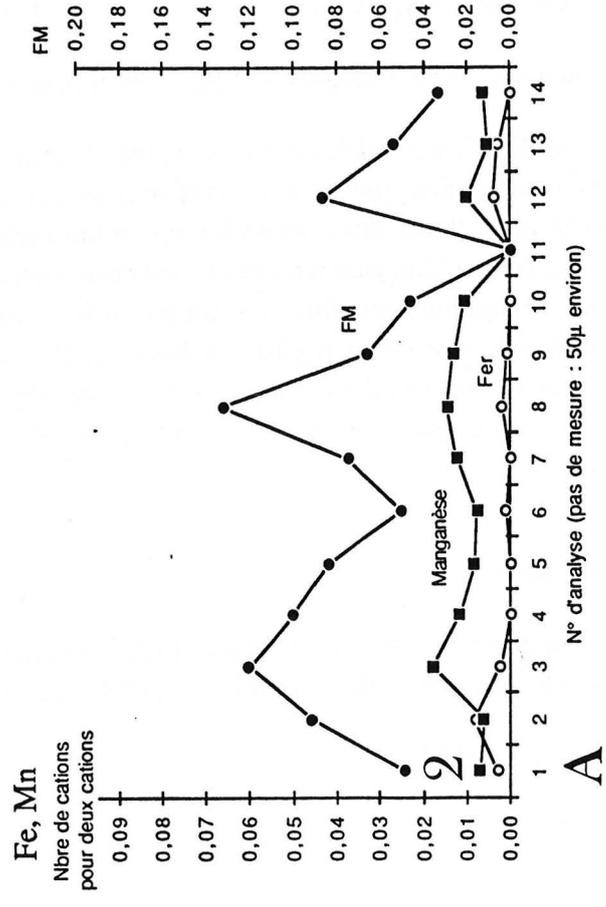
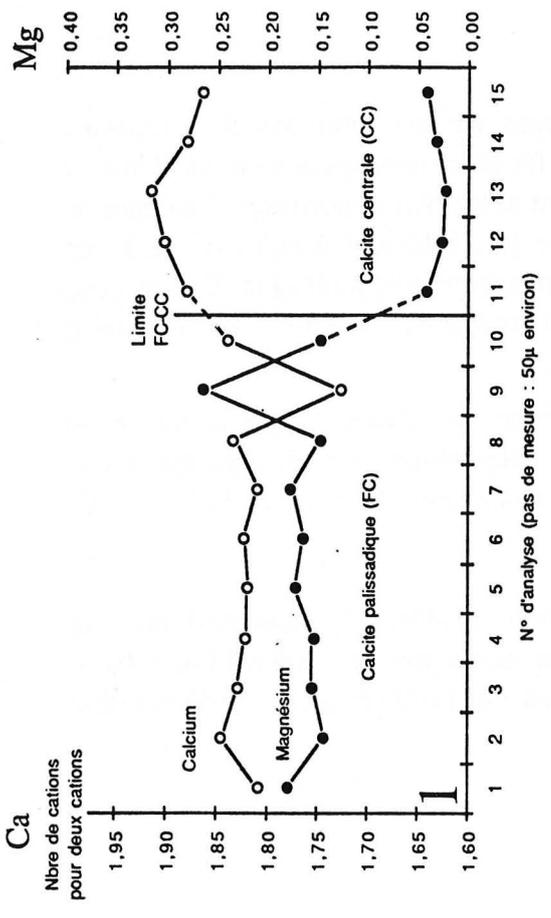
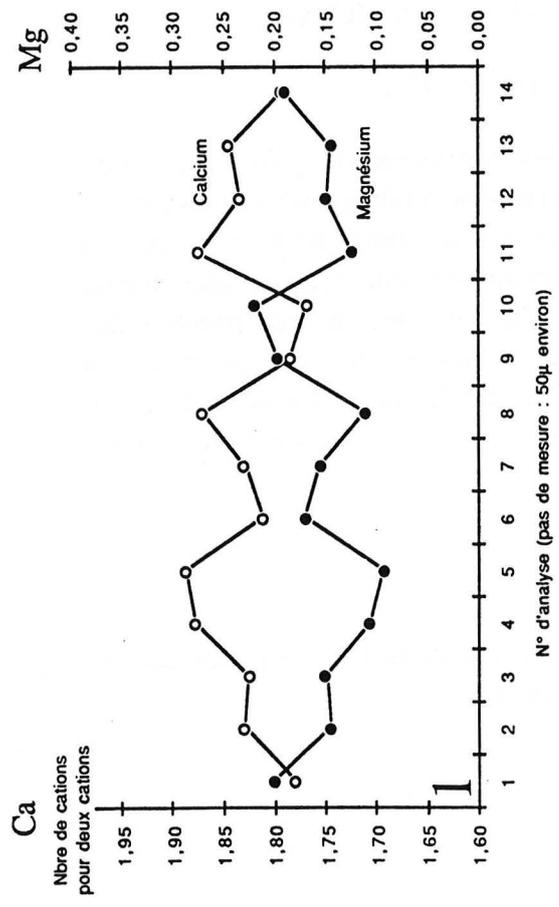


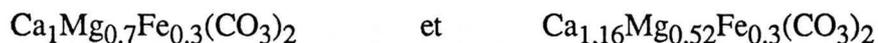
Fig. 16 : Profils chimiques (microsonde) au sein de la calcite palissadique (A) et au sein d'un contact calcite palissadique-calcite centrale en continuité optique.(B) - 1 : Calcium et magnésium - 2 : Fer, manganèse et FM = Fe+Mn/Fe+Mn+Mg.

- Au sein de la calcite centrale même, les analyses ne montrent pas de variations significatives, compte tenu des teneurs mesurées. Le fer et le manganèse sont les éléments traces prépondérants et les teneurs en magnésium sont assez peu importantes. Le degré de substitution (pour tous les éléments compris) reste très inférieur à celui des calcites palissadiques et confère à la calcite centrale un caractère apparemment plus pur. En fait, cette apparente pureté ne constitue pas un fait majeur, à l'inverse de la richesse en fer, plutôt inhabituelle.
- Il n'existe pas de continuité chimique entre les deux types de calcite, malgré la continuité optique. La calcite centrale a donc poussé sur la calcite palissadique en croissance épitaxiale en utilisant préférentiellement les orientations de réseau de cette dernière, mais à partir de fluides très différents.

Une analyse en roche totale de la calcite centrale noire (Tableau 2, Annexe) donne une composition assez proche de celles des analyses par microsonde avec un rapport FM = 0,85. Elle se caractérise également par des teneurs très élevées en zinc (700 ppm) et en sodium (1800 ppm).

- *L'ankérite.*

Quatre analyses d'ankérites sont reportées. (Tableau 3, Annexe). Les compositions observées correspondent à la gamme de composition donnée par Radke et Mathis (1980) pour les dolomites en selles, mais elles s'apparentent nettement à celles de la famille des ankérites données par Deer et al. (1967). Les cristaux sont enrichis en calcium avec des compositions comprises entre :



pour des teneurs en fer et manganèse à peu près constantes (Figure 17).

Dans le détail, les ankérites de la région de Buis-les-Baronnies sont plus enrichies en calcium et en manganèse que celles de la région de Gap, à l'inverse du magnésium et du fer.

Il existe par ailleurs une corrélation tout à fait intéressante (cf. infra) entre les teneurs en manganèse de l'encaissant marneux et des ankérites des concrétions. Plus l'encaissant marneux est riche en manganèse et plus les ankérites le sont. En effet, les marnes proches des concrétions à ankérite de la région de Buis-les-Baronnies sont 3 à 6 fois plus riches en manganèse que les marnes des concrétions à ankérite de la région de Gap ; on observe la même chose pour les ankérites de Buis-les-Baronnies qui possèdent des teneurs 5 fois supérieures à celles de Gap.

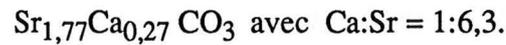
- *La strontianite.*

La strontianite, en association intime avec la célestine et la calcite dans les lames minces, révèle une composition de calcio-strontianite (Tableau 3, Annexe) :



avec des rapports Ca:Sr compris entre (1:10) à (1:7,5), semblables à ceux signalés dans la littérature (Deer et al., 1967).

Une analyse en roche totale d'une masse fibreuse de strontianite donne des résultats à peu près similaires :



Le léger enrichissement en calcium, par rapport aux données de la microsonde, reste dans la limite des substitutions connues (Ca:Sr maximum = 1:4,5). Cette différence de composition peut refléter les conditions de formation du minéral, puisque le premier habitus, caractérisé par une plus faible concentration en calcium, correspond vraisemblablement à une altération (épigénie) de la célestite par un fluide calcitique. L'habitue globulaire, formé dans les cavités drusiques de la concrétion (ou du nodule), provient d'une croissance en solution à partir d'un fluide plus appauvri en strontium par rapport au calcium, du fait de la précipitation de célestite qui joue le rôle de support à la strontianite. Mais cette différence peut simplement être le reflet des conditions analytiques puisque les deux méthodes de dosage sont différentes.

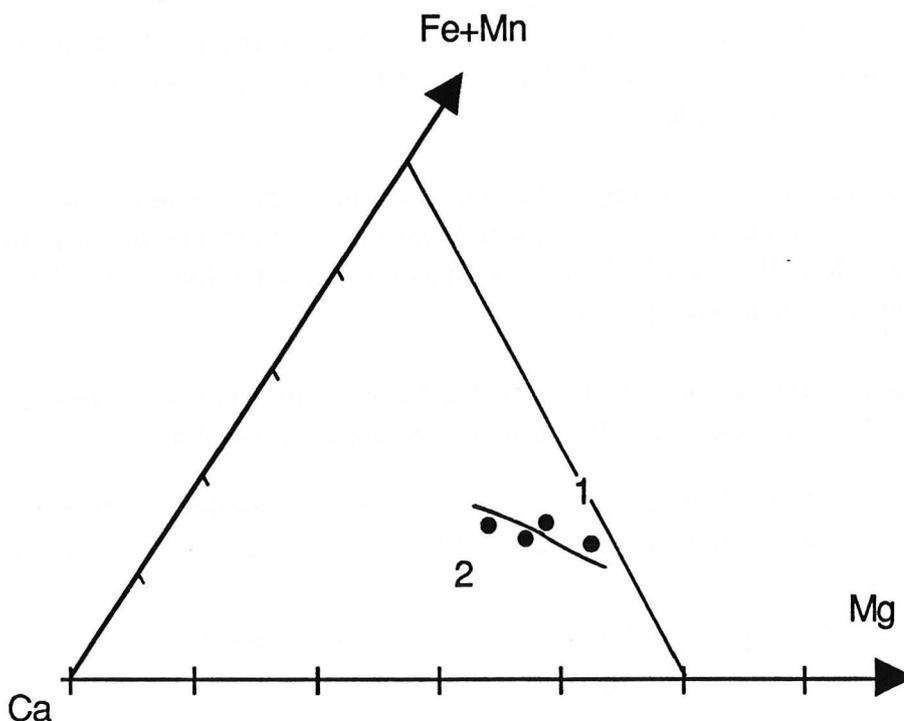


Fig. 17 : Situation des ankérites ("saddle dolomite") dans un diagramme magnésium, calcium et fer + manganèse. 1 : ESP1 Col d'Espreau (Gap) - 2 : BU8 Buis-les-Baronnies.

b) Géochimie des Terres rares.

Le dosage des Terres rares a été effectué, à l'état brut, au CRPG de Nancy (voir annexe). Les spectres de Terres rares ont été normalisés d'une part au shale européen moyen donné par Haskin et Haskin (1966) et d'autre part à la moyenne des marnes des Terres Noires selon la recommandation de C. Bonnot-Courtois (1981) dans le cas d'une étude d'altération. Ils sont respectivement représentés figure 18 A et B .

Les échantillons analysés correspondent à trois calcites légèrement différentes si l'on considère leurs caractères optiques :

- BU2CC est une calcite centrale typique des concrétions.
- BU7CC s'en distingue par sa couleur noire caractéristique.
- COR03CC correspond à une calcite très blanche, en remplissage de fractures d'une concrétion peu minéralisée. Elle provient également d'une localité différente (Cornillac) des deux autres, en dehors de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies.

- Les teneurs brutes

Les teneurs brutes en terres rares et yttrium sont données dans le Tableau 4 (Annexe). Ce tableau comprend également les teneurs de deux cortex, de deux marnes proches de ces cortex et d'une célestite. Trois analyses de bivalves (Rolin, 1987) ont été données pour comparaison :

- une grande Lucine des Terres Noires, échantillonnée dans les masses calcaires anomaliques de Beauvoisin,
- deux Calyptogena liés à des événements hydrothermaux de contextes géodynamiques différents (J : Fosse du Japon, campagne KAIKO, contexte sédimentaire, source froide et D : Dorsale 21°N, basalte et source chaude).

Ces teneurs sont comprises entre 8 et 20 ppm dans le cas des calcites, contre 47 à 67 ppm dans le cas des cortex carbonatés et 460 à 600 ppm dans le cas des marnes encaissantes. L'unique analyse de sulfate, les barites n'ayant pas pu être solubilisées avec les techniques actuelles, donne une valeur proche de 50 ppm.

Dans le détail, il existe une distinction fine entre ces trois calcites. Elles montrent des teneurs en terres rares croissantes parallèlement à leur caractère anomalique :

- L'échantillon COR03CC représente une calcite, vraisemblablement liée à l'évolution diagénétique puisque celle-ci appartient à des remplissages de fractures tardives. Elle est également la plus pauvre en terres rares.
- Les deux calcites BU2CC et BU7CC sont typiquement centrales. Elles sont très sombres et d'autant plus riches en terres rares qu'elles sont sombres.

Les teneurs des calcites, peu élevées, sont comparables à celles de calcites associées à des gisements hydrothermaux filoniens à Pb-Zn (Σ TR = 4 à 19 ppm ; Graf, 1984) ou fluorés (Σ TR = 2 à 8 ppm ; Bellanca et al, 1981).

Elles s'opposent cependant aux données de Jebrack et al. (1984) qui proposèrent, à partir de l'étude Terres rares des carbonates, un "outil" de prospection minière ; les terres rares permettant de déterminer le caractère hydrothermal, grâce :

- à l'importance des teneurs brutes (800 ppm dans les carbonates minéralisés contre 50 ppm en moyenne dans les carbonates stériles)
- au type de fractionnement des terres rares lourdes (plus important dans le cas des carbonates minéralisés).

Cette étude reste cependant restreinte aux gisements marocains.

Parallèlement, Michard et al. (1984) ont montré les très faibles teneurs de solutions hydrothermales (jusqu'à 1/1000ème des teneurs de la roche) possédant des températures, des salinités, des acidités et des origines complètement différentes. Un enrichissement correspondant à celui des gisements étudiés par Jebrack et al. nécessiterait par conséquent des rapports eau/roche considérables avec des coefficients de partages phénoménaux (interactions maximales).

Il convient donc de considérer les résultats bruts avec la plus grande prudence pour un environnement sédimentaire, comme le signalent par ailleurs Cullers et al. (1979) dans le cas de roches argileuses.

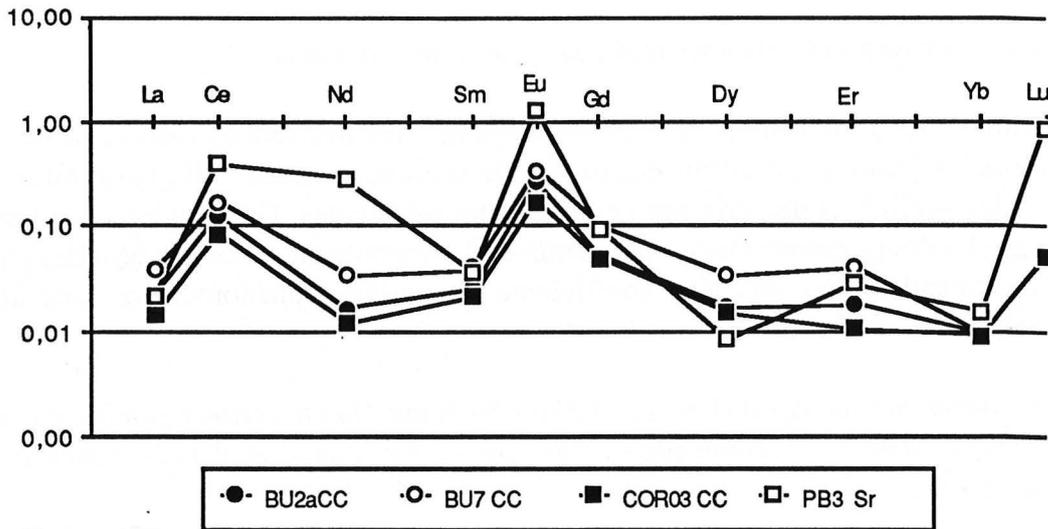
- Le profil des spectres.

Le profil des spectres de calcite (Figure 18), normalisés au shale européen ou à la moyenne des deux marnes, est invariablement tout à fait différent de celui de l'eau de mer. Il se caractérise par un fractionnement moyen en terres rares lourdes ($La/Cu = 20$ à 50 environ) avec deux anomalies positives très marquées en cérium et en europium, qui les singularisent des spectres de calcites connus (Bellanca et al., 1981 ; Moeller et al., 1984 ; Graf, 1984).

Les terres rares sont des éléments lithophiles principalement trivalents. Seuls le cérium et l'europium possèdent des valences différentes (Ce^{+4} et Eu^{+2}) qui leur confèrent un caractère particulièrement intéressant d'indicateur de potentiel redox (Elderfield et Greaves, 1982 ; Klinkhammer et al., 1983 ; Glasby et al., 1987). Le cérium à l'état oxydé (Ce^{4+}) possède un rayon ionique de $0,94 \text{ \AA}$ (au lieu de $1,03 \text{ \AA}$), très comparable à celui du calcium ($0,99 \text{ \AA}$). L'europium semblerait quant à lui plus difficile à incorporer dans les carbonates à l'état réduit du fait du plus fort rayon ionique mais il leur est souvent associé.

Une anomalie positive en europium peut être caractéristique de conditions réductrices (Galland et al., 1984) mais elle est également signalée dans le cas de solutions hydrothermales très chaudes ($>350^{\circ}C$; Michard et al., 1984 ; communication orale). Dans ce cas, elle est indubitablement liée à des fluides provenant de roches basaltiques profondes. Ceci est fort peu probable dans notre cas, aux vues des données géologiques, minéralogiques et chimiques.

**Echantillon
/ Shale européen**



**Echantillon
/ Terres Noires**

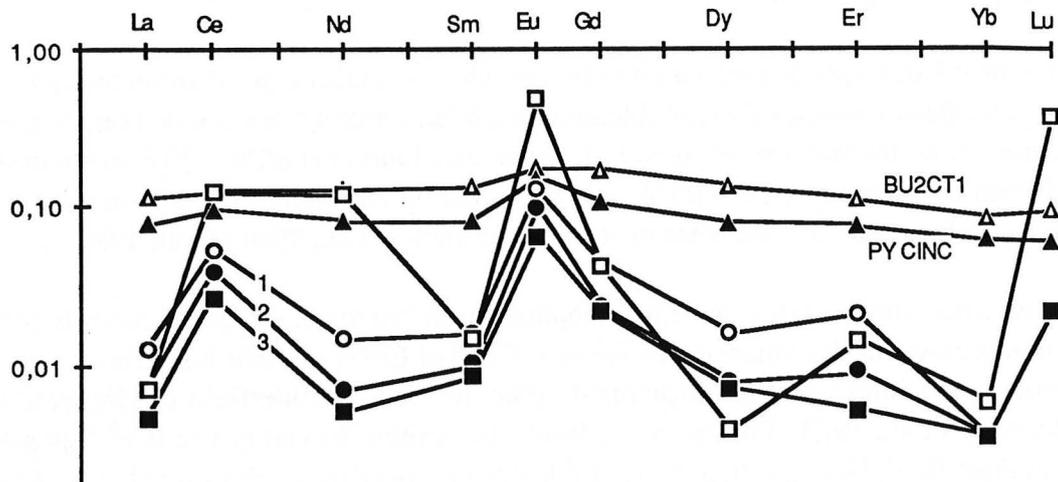


Fig. 18 : Spectres de terres rares - Normalisation par rapport au shale européen moyen donné par Haskin et Haskin (1966) (spectres du haut) et par rapport à la moyenne des marnes encaissantes M28 et M29 (spectres du bas). 1 : Calcite centrale noire BU7CC - 2 : Calcite centrale BU2aCC - 3 : Calcite tardive blanche COR03CC - PB3Sr : Célestite - BU2CT1 : Cortex argilo-carbonaté , PY CINC : Banc calcaire cone-in cone de la marnière de Preyraud.

Les anomalies positives cérium et europium semblent très nettement corrélées (rapport Ce/La versus Eu/Sm, Figure 19) mais elles sont rapportées à des états redox différents. Ceci pose le problème de l'anomalie positive en cérium, systématiquement mise en évidence dans nos échantillons, en terme d'artéfact.

Il s'avère, en conséquence, que la *méthode de dosage des terres rares par ICP n'est pas très performante pour des carbonates de faibles teneurs brutes sont trop faibles* (cette étude et Touray, communication personnelle, 1988). Dans le cas des marnes et des cortex qui possèdent des valeurs plus élevées, il convient par ailleurs de remarquer que l'anomalie positive en cérium s'estompe considérablement (comparer figure 18 et figure 65 page 186).

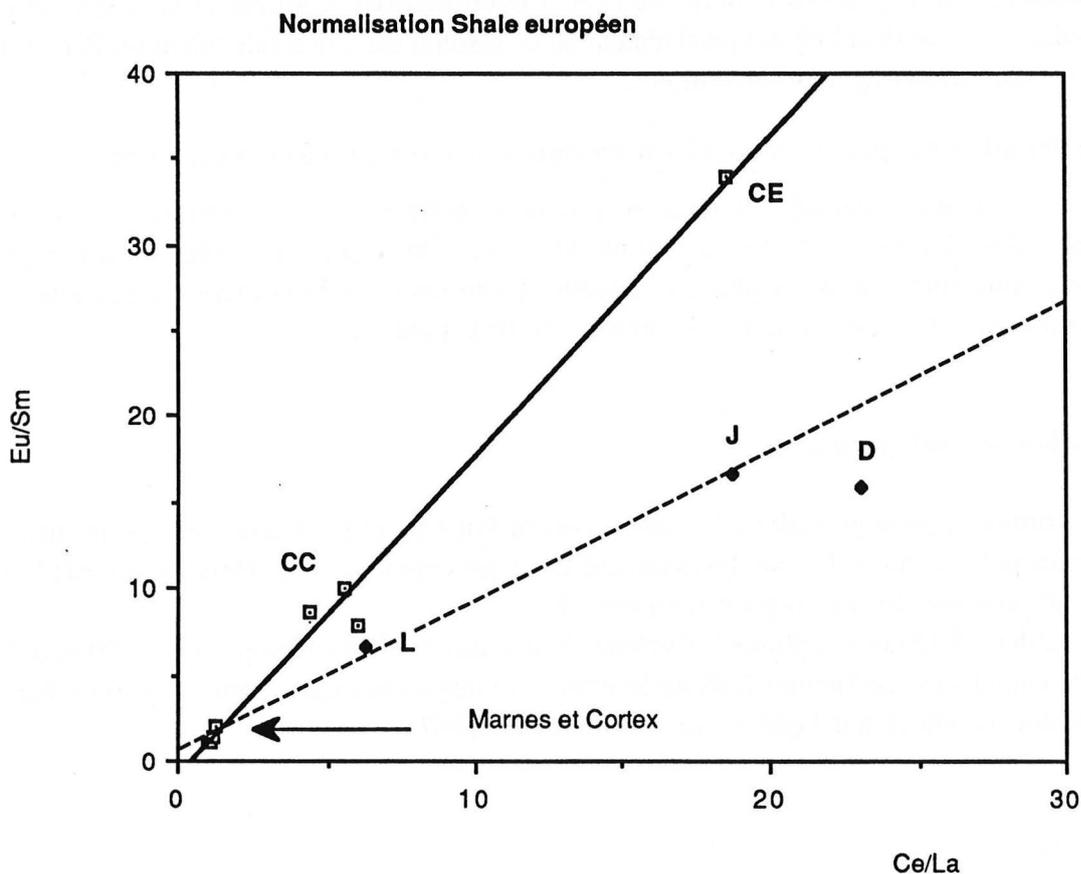


Fig. 19 : Distinction entre les différents types de carbonates analysés à partir d'un diagramme Eu/Sm versus Ce/La.- CC : Calcite centrale - CE : Célestite, - L : Lucine de Beauvoisin - J : Calyptogena du Japon (environnement sédimentaire, source froide) et D : Calyptogena de dosale. ◆ : Données extraites de Rolin (1987). Noter les bonnes corrélations entre les rapports Ce/La et Eu/Sm des minéraux et le groupe des cortex et des marnes, d'une part, et de la Calyptogena du Japon, de la Lucine de Beauvoisin et du groupe des cortex et des marnes, d'autre part.

Les coefficients de fractionnement intermédiaires (La/Sm et Sm/Lu) utilisés par Graf (1984) dans le cas de calcites et dolomites de remplissage associées aux gisements Pb-Zn de Mississippi Valley ont été calculés (Tableau 4, Annexe).

- Le rapport La/Sm représente la précipitation des terres rares légères au début, près de l'événement. Il est légèrement inférieur dans la calcite par rapport aux roches hôtes et au cortex carbonatés. Cette différence ténue peut refléter la variation de la composition de la solution minéralisante comme dans le cas de Graf.
- Les terres rares lourdes se concentrent dans la phase résiduelle lors du fractionnement. Le rapport Sm/Lu peut donc rendre compte de la position du précipitat par rapport à la source, dans la mesure où, plus il est faible, plus les terres rares lourdes sont abondantes.

Ce rapport est plus faible dans les calcites que dans les marnes encaissantes. Il est par contre plus élevé dans les cortex et la Lucine des Terres Noires. Si l'on considère que les Lucines sont les plus proches témoins de l'événement hydrothermal (Gaillard et al, 1985 ; Rolin, 1987) puisqu'elles se développent précisément là, ce résultat est tout à fait cohérent. Par contre, il est nécessaire d'envisager l'intervention :

- de fluides différents pour expliquer les rapports des cortex et des calcites centrales.
- d'un même fluide minéralisateur, avec plusieurs étapes de précipitation ; la dernière correspondant à celle de la calcite centrale avec laquelle se seraient fixées les terres rares lourdes, concentrées dans la phase résiduelle. Cette dernière hypothèse est parfaitement compatible avec les données minéralogiques et pétrographiques.

c) *Géochimie isotopique.*

Les données de la géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène sont, pour l'instant, des données préliminaires. Les analyses ont été effectuées par C. Pierre (Université Paris VI) et les conditions de mesure sont reportées en annexe.

Le tableau 5 (Annexe) donne les valeurs brutes des analyses isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$) pour toute catégories confondues (calcite centrale, calcite palissadique, cortex argilo-carbonaté et marnes encaissantes), ainsi que les valeurs de Rolin (1987).

- *Oxygène.*

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ montrent des variations modérées (-3,56 à -0,44 ‰) entre les différentes populations, ce qui semblerait suggérer des conditions de cristallisation (température et $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du milieu) assez semblables pour les carbonates des différentes catégories (Tableau 5, Annexe). Dans le détail, il existe un enrichissement relatif et régulier en oxygène 18 des carbonates de la marne aux carbonates de la frange palissadique (Figure 20), dont les valeurs sont proches de zéro, alors que la calcite centrale s'en distingue par des valeurs beaucoup plus basses, proches de celles de la marne encaissante.

Dans un système hydrothermal, les variations en oxygène 18 sont directement dépendantes des échanges entre la roche et la solution et des températures de précipitation des carbonates. Un hydrothermalisme quelconque devrait impliquer par conséquent des modifications dans la composition chimique et isotopique des fluides s'il existe des interactions significatives. L'évaluation de ces températures, à partir des équations d'Epstein (1953) montre que les carbonates ont précipité à des températures comprises entre 19,5°C et 33,5°C. Mais l'influence de la diagenèse sur les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ est importante (Renard, 1979 ; Renard et al., 1982) et peut modifier les valeurs brutes.

- Le carbone.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont à l'inverse fortement variables (+0,03 à -37,71 ‰) selon le type de carbonate analysé (Tableau 5, Annexe). Dans le détail, pour une coupe de l'extérieur vers l'intérieur de la concrétion (Figure 21), les carbonates sont régulièrement appauvris en carbone 13 depuis la marne encaissante, où les valeurs sont proches de zéro, jusqu'à la frange calcitique, où les valeurs sont les plus basses.

Les données isotopiques du carbone de la calcite centrale sont toujours fortement différentes de celles de la frange calcitique et voisines de celles de la marne encaissante, dessinant ainsi une rupture de pente dans l'évolution considérée, comme pour l'oxygène.

Les valeurs brutes ($\delta^{13}\text{C}$) des marnes et des calcites centrales sont proches de celles des carbonates marins (centrées autour de 0 ‰ \pm 3 ‰ ; Craig et Gordon, 1965 ; Rye et Ohmoto, 1974). *La calcite centrale et les carbonates de l'encaissant pourraient s'être formés à partir du même réservoir marin de carbone (mais une remobilisation des carbonates de la marne encaissante n'est pas exclue, étant donné l'influence de la diagenèse sur les valeurs d'oxygène 18) (Figure 22).*

Par contre, les données isotopiques en carbone 13 de la frange calcitique et du cortex impliquent des conditions de cristallisation différentes ou un carbone d'origine différente, non lié à la remobilisation des carbonates de marnes.

Les grands réservoirs de carbone, dans un environnement marin profond, sont principalement de trois types (Rye et Ohmoto, 1974) :

- les calcaires marins ($\delta^{13}\text{C}$ autour de 0 ‰),
- les carbonatites et le carbone d'origine profonde ($\delta^{13}\text{C}$ autour de -7 ‰),
- le carbone réduit ou organique ($\delta^{13}\text{C} < -15$ ‰).

Ces valeurs négatives peuvent ainsi trouver plusieurs explications. Elles proviennent soit d'une origine profonde du carbone ou un apport à l'état réduit, soit d'un changement de fugacité d'oxygène dans l'environnement de dépôt (Rye et Ohmoto, 1974).

Aucune information ne vient étayer les deux premières hypothèses. Une solution issue de la dissolution du graphite (Ohmoto, 1972) peut également donner des valeurs similaires mais ceci est tout à fait improbable dans les Terres Noires et la séquence sédimentaire dont elles font partie.

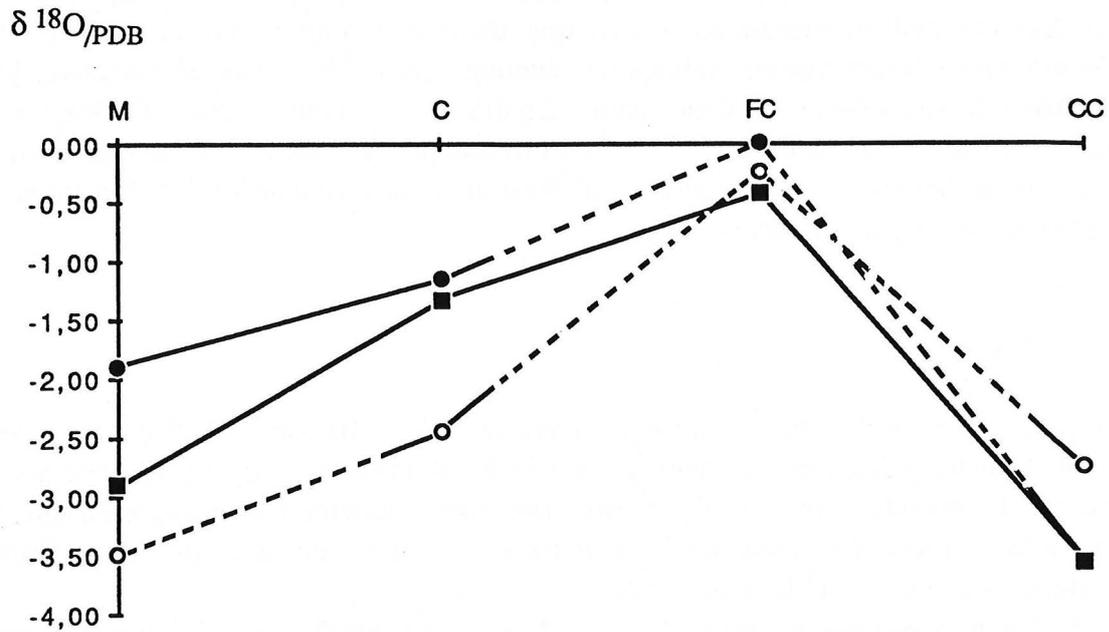


Fig. 20 : Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de l'extérieur vers l'intérieur d'une concrétion. M : Marnes - C : Cortex - FC : Frange palissadique - CC : Calcite centrale. Les profils intègrent les données issues du Tableau 5 et des points hypothétiques qui sont reliés aux autres par des tiretés. ● : PB1, ○ : COR 557, ■ : BU2 et BU8.

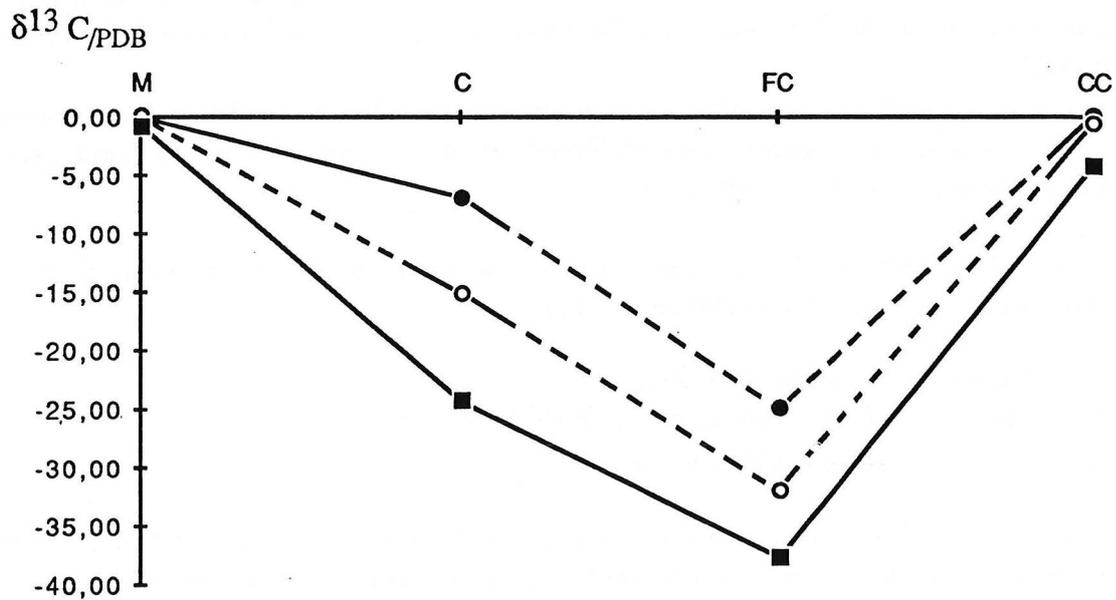


Fig. 21 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de l'extérieur vers l'intérieur d'une concrétion. Même légende que la figure 20.

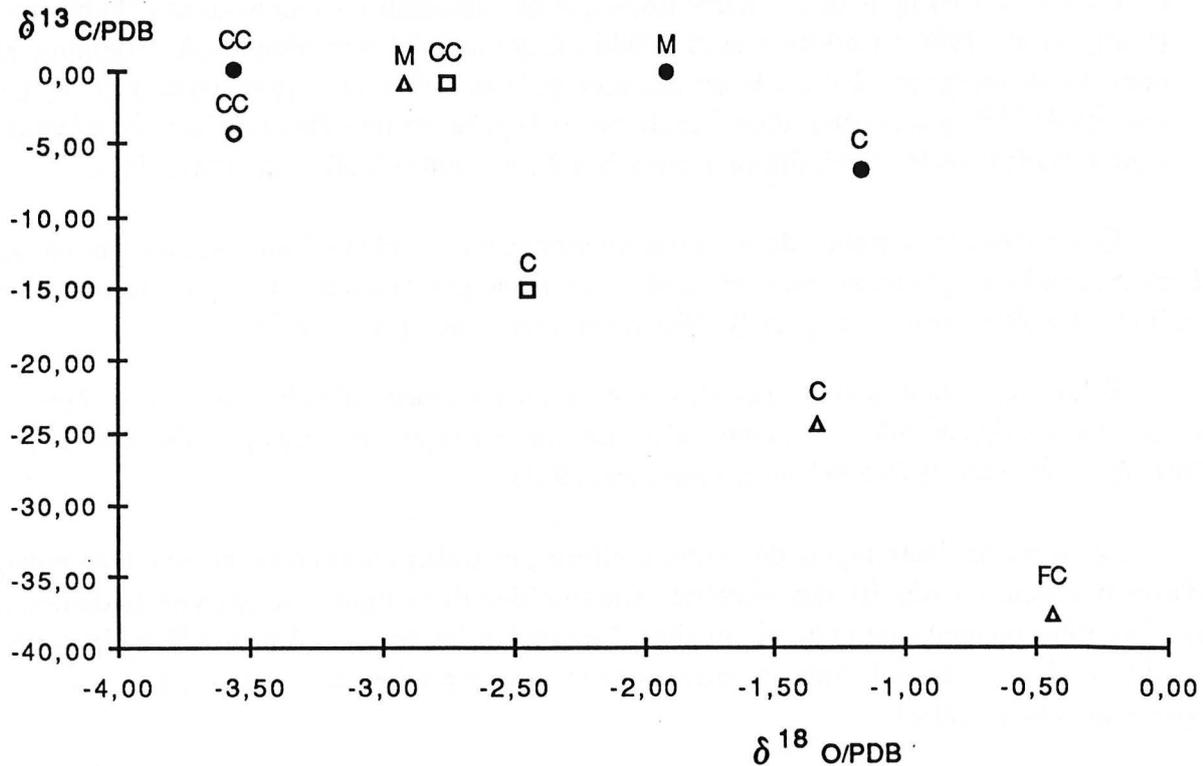


Fig. 22 : Représentation de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$. Il existe une convergence entre la calcite centrale (CC) et les marnes (M), alors qu'il existe une évolution régulière marnes (M) - cortex (C) - frange calcitique palissadique (FC).

En conséquence, le carbone organique semble la source la plus probable pour expliquer des valeurs de carbone 13 comprises entre -7 et -37 ‰, les valeurs les plus élevées pouvant être liées à un mélange entre le carbone d'origine organique et le carbone de remobilisation des marnes (cas des cortex notamment).

Les bactéries autotrophes impliquées dans la réduction du carbone peuvent appartenir à trois groupes :

- les bactéries sulfato-réductrices, qui utilisent des carbohydrates déficitaires en carbone 13 comme source énergétique pour réduire les sulfates,
- les bactéries méthanogènes, qui utilisent la matière organique comme source énergétique, en environnement de basse température (Cheney et Jensen, 1965 ; Rye et Ohmoto, 1974 ; Oremland et al., 1979). L'activité bactérienne méthanogène est maintenant reconnue dans un grand nombre d'environnements anoxiques, dans des sédiments de profondeur et des eaux de salinité très variable. Sa présence a été également décelée dans des sources chaudes par Warden en 1978 (Oremland et al., 1979).

- les bactéries méthanotrophes, récemment identifiées, à l'aplomb des événements hydrothermaux, où elles sont à l'origine de la chaîne trophique des associations faunistiques exhubérantes (Kulm et al., 1986 ; Childress et al., 1986). Cette activité bactérienne est démontrée en contexte de marge passive par le cas des sources "froides" de l'escarpement de Floride. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ y sont particulièrement basses et la présence de sulfates de baryum-strontium y est notable dans les minéralisations associées à ces événements (Paull et al., 1984, 1985).

Ces différentes familles de bactéries interviennent en "chaîne" en commençant par les bactéries sulfato-réductrices, puis les bactéries méthanogènes quand il n'y a plus de sulfates et enfin les bactéries méthanotrophes (C. Pierre, communication personnelle).

Il faut cependant ajouter que des valeurs assez fortement négatives sont classiquement décrites dans des nodules carbonatés d'origine diagénétique (Hathaway et Degens, 1969 ; Roberts et Whelan, 1975 ; Nelson et Lawrence, 1984).

Les données isotopiques du soufre (sulfures, cf infra) témoignent vraisemblablement d'une intervention réduite des bactéries sulfatoréductrices mais une activité bactérienne méthanogène ou méthanotrophe est possible. Par ailleurs, les analyses Raman effectuées sur les inclusions fluides des minéraux montrent une très large prédominance du méthane dans les hydrocarbures (cf infra).

d) Données des inclusions fluides.

La petite taille des inclusions fluides des calcites n'a pas permis leur étude. Les seules données disponibles concernent des cristaux d'ankérite issus d'une concrétion échantillonnée près du gisement fossilifère de Beauvoisin.

La restriction des données concernant les inclusions fluides des carbonates nous a amené à ne donner ici que les résultats significatifs, complémentaires des autres études. Le lecteur trouvera dans la partie réservée aux sulfates de plus amples renseignements sur les inclusions fluides. Les inclusions fluides aqueuses (Tableau 11, Annexe) indiquent des salinités deux fois supérieures à celle de l'eau de mer (7% équ. NaCl) et la présence d'autres sels chlorurés comme MgCl_2 par exemple. Les températures de piégeage des inclusions fluides ont été estimées à moins de 80°C. Les inclusions fluides d'hydrocarbures sont riches en hydrocarbures liquides.

3. MODE DE FORMATION DES CARBONATES.

L'étude pétrographique, minéralogique et cristallographique des carbonates nous fournit de précieux renseignements sur les conditions de formation de ces minéraux, en dépit de leur ubiquité.

a) *La calcite.*

- *Introduction.*

La calcite est un minéral tout à fait commun en environnement sédimentaire, diagénétique ou hydrothermal. Dans ce dernier cas, elle est même explicitement exclue de la minéralisation proprement dite et constitue ce que les métallogénistes appellent la gangue. Il est, par conséquent, irréaliste d'imaginer contraindre un système par la présence (ou non) de calcite, et d'espérer ainsi appréhender son environnement de dépôt.

Cependant, l'état des substitutions du calcium par les autres cations divalents peut revêtir une importance considérable puisque certains de ces éléments sont significatifs de certains environnements.

Par ailleurs, la connaissance de ces substitutions, en termes :

- de concentration de la solution initiale,
- d'influence des paramètres intensifs (pression et température) et,
- de cinétique de précipitation,

nous renseigne sur les modalités de développement, dans l'optique d'une reconstitution du mode et des conditions physico-chimiques de nucléation et de croissance, destinée à l'établissement d'un modèle de genèse.

De nombreux auteurs ont décrit les substitutions entre le calcium et les autres cations divalents, soit par une approche thermodynamique pure, soit sous l'angle de la concentration de la solution et de la cinétique de cristallisation.

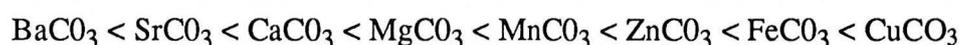
L'étude thermodynamique réalisée par Sverjensky (1984) laisse apparaître une relation linéaire entre l'énergie libre de formation de calcites "M"CO₃ et l'énergie libre de formation du cation divalent M²⁺.

Cette relation empirique s'écrit :

$$\Delta G^{\circ f} \text{MCO}_3 = 0,9715 \Delta G^{\circ f} \text{M}^{2+} - 141,2 \text{ cal / mole (Figure 23)}$$

Les formes les plus stables thermodynamiquement, c'est-à-dire celles qui ont la plus faible énergie de formation, sont paradoxalement celles qui sont composées par les cations de plus grand rayon ionique.

Les énergies libres ainsi calculées suggèrent la série suivante de stabilité décroissante :



La calcite, réputée métastable, paraît, quand elle est riche en magnésium, thermodynamiquement, nettement plus stable qu'une calcite ferreuse ou une calcite manganésifère. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la dolomite par Rosenberg et Foit (1979).

Envisageons maintenant les différentes substitutions observées :

- La substitution du calcium par le magnésium .

Elle constitue le cas le plus banal et le mieux étudié. L'incorporation du magnésium dans la maille de la calcite est rendue possible par son rayon ionique (0,74 Å contre 0,99 Å pour le calcium).

Mais si de nombreux travaux sont disponibles, ils aboutissent parfois à des divergences et à des débats virulents (voir Given et Wilkinson, 1985a et 1985b ; Morse, 1985). L'importance des substitutions $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg}$ dans les calcites des concrétions et l'interprétation qui en découle nécessitent donc une attention toute particulière. Ainsi, le terme même de calcite magnésienne est assez imprécis puisque sa limite inférieure est très discutée (10 moles % MgCO_3 contre 4 moles % selon les auteurs (Gundu Rao et Sharma, 1986).

La genèse de calcites hautement magnésiennes est bien connue dans le cas des carbonates biologiques (algues, échinodermes, éponges, coelentérés, foraminifères benthiques). Par contre, leur formation inorganique et les conditions physiques qui la contrôlent sont encore mal cernées (Devery et Ehlmann, 1981).

Le principal facteur qui influence la valeur du coefficient de partage du magnésium dans la calcite est la température (Lahann et Siebert, 1982 ; Videvitch, 1986) et les saumures hydrothermales chaudes sont particulièrement pauvres en magnésium (i.e. Janecky et Seyfried, 1984), parce que cet élément est très sensible à la température. En effet, une augmentation de la température de 500 à 900°C fait passer la composition de 5 moles % à 27 moles % (Deer et al, 1967). Cependant, ces chiffres n'ont pas une réelle signification en contexte sédimentaire "froid" car la température joue un rôle plus mineur, laissant ainsi un contrôle important au rapport Mg/Ca de la solution et à la cinétique de précipitation.

Les calcites magnésiennes forment souvent des ciments en environnement d'eau marine peu profonde (Milliman, 1974) avec des textures aciculaires ou "radiaxiale" (Given et Wilkinson, 1985a ; Saller, 1986). Cependant, les mêmes milieux de précipitation peuvent induire des morphologies polygonales, comme dans le cas de nombreux ciments marins.

Pendant longtemps, les auteurs pensaient que seul le rapport Mg/Ca de la solution contrôlait l'incorporation du magnésium. Mais l'étude de nombreuses calcites magnésiennes synthétiques ou naturelles montre qu'il n'existe pas de relation simple entre le rapport des concentrations Mg/Ca de la solution et la composition finale de la calcite (Lahann et Siebert,

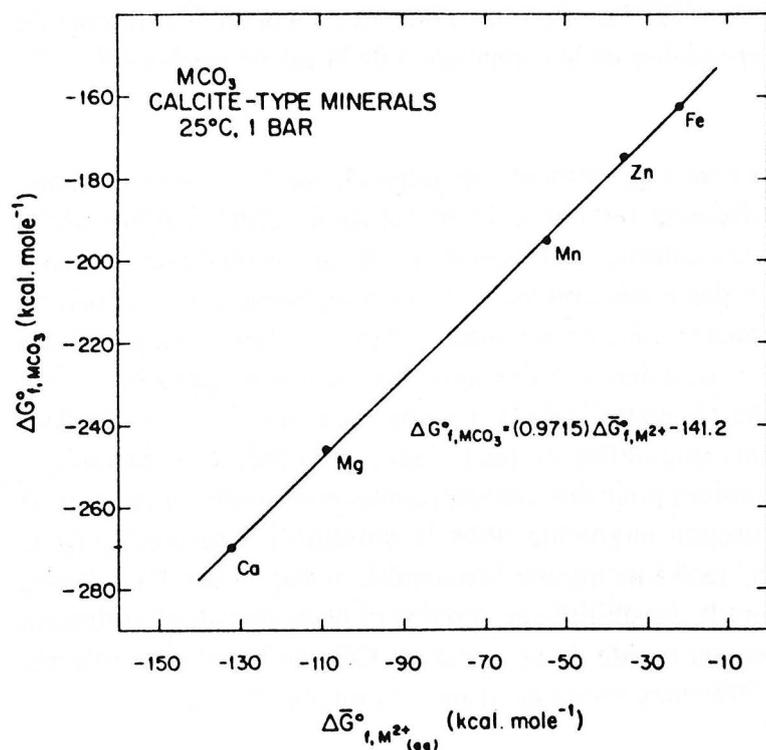


Fig. 23 : Diagramme de stabilité thermodynamique. Relation linéaire entre l'énergie libre de formation des calcites "M" CO₃ et l'énergie libre de formation des cations divalents M²⁺ d'après Sverjensky (1984).

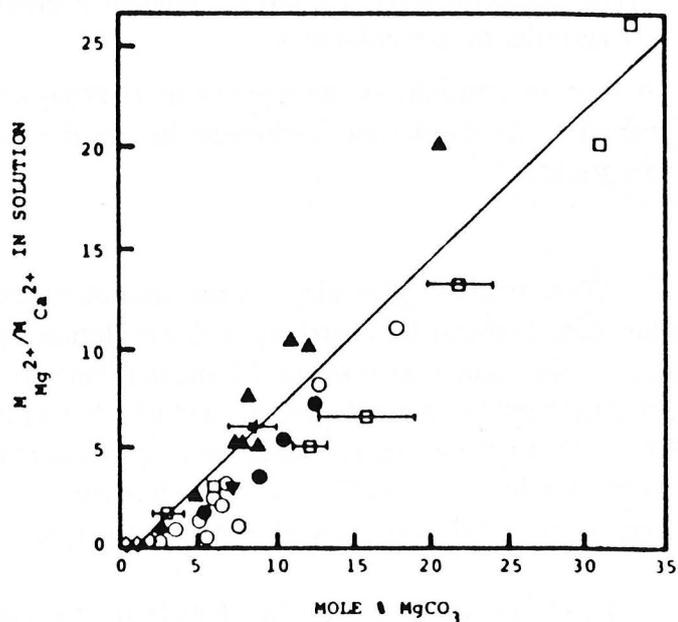


Fig. 24 : Influence du rapport Mg/Ca de la solution sur la composition de la calcite magnésienne d'après Makenzie et al (1983). Les figurés représentent différentes données expérimentales (voir Morse, 1985).

1982). Cette grande variabilité suggère une influence de la cinétique de précipitation que Lahann et Sieber (1982) puis Given et Wilkinson (1985 a et b) ont argumentée, en dépit des critiques de Morse (1985), qui soutient la forte dépendance de la composition de la calcite vis-à-vis de celle de la solution (Figure 24).

Il paraît clair que ces facteurs sont logiquement interdépendants. Devery et Ehlmann (1981) ont d'ailleurs synthétisé différents membres de la solution solide calcite-calcite magnésienne avec un mélange simple de chlorure de magnésium, de calcium et de bicarbonates en conditions ambiantes. Ils notent des changements dans la morphologie des minéraux précipités. Une augmentation de la concentration en magnésium dans la solution fait passer des rhomboèdres de calcite faiblement magnésienne à des agrégats ou des grappes de calcite aciculaire fortement magnésienne. Mais le contrôle de la solution est seulement apparent dans leurs travaux, parce que les solutions originelles ne possèdent pas la même force ionique (concentrations croissantes en magnésium pour des concentrations constantes en calcium et bicarbonate) et leur état de sursaturation augmente. Plus la solution est saturée, plus la croissance est rapide et plus le minéral tend à incorporer le magnésium disponible. Par ailleurs, les résultats de leurs travaux suggèrent la possibilité que certains ciments de calcite fortement magnésienne se forment par changement rapide de la teneur en CO_2 de la solution (d'après Hanor, 1978) ou par mélange entre différentes solutions (d'après Schmalz, 1971).

Wilkinson et Given (1986) mettent en évidence, parallèlement, un lien entre l'eustatisme, la minéralogie et la chimie des calcites magnésiennes :

- En période de transgression, la PCO_2 atmosphérique augmente d'un facteur dix et le rapport Mg/Ca diminue corrélativement, tendant à précipiter des calcites peu magnésiennes et polygonales ou des dolomites.
- A l'inverse, en période de régression, la PCO_2 est plus basse et le rapport Mg/Ca est supérieur ; ils donneront préférentiellement des calcites magnésiennes aciculaires et des aragonites.

D'une manière générale, la croissance du carbonate est contrôlée par l'incorporation du soluté dans le réseau du cristal qui croît en solution aqueuse. La déshydratation du réactant joue donc un rôle majeur et limitant. Lipmann (1960), puis Lahann et Siebert (1982), pensent que l'ion Mg^{++} inhibe la croissance de la calcite par sa moindre capacité à la déshydratation que l'ion Ca^{++} . Certains auteurs considèrent que ceci reste vrai dans la mesure où il n'y a pas de flux de la solution. L'ion Ca^{++} est plus fortement hydraté que l'ion carbonate, donc la vitesse de croissance est limitée par sa déshydratation et, par extension, par sa concentration.

Le phénomène est particulier dans la direction de l'axe c du minéral. Dans cette direction, les groupements carbonates et les ions calcium forment les plans basaux du minéral, respectivement chargés négativement et positivement. L'ion carbonate s'incorpore facilement à la maille, puisqu'il est moins hydraté, et l'effet de charge du plan basal permet une croissance immédiate de la surface cristalline selon c, par attraction des ions Ca^{2+} (et Mg^{2+}). Ainsi, la

disponibilité en ions CO_3^{2-} , généralement le moins concentré, contrôle la vitesse de croissance selon c.

L'ion magnésium requiert, quant à lui, une plus grande énergie libre pour sa déshydratation du fait de sa plus petite taille (Lipmann, 1960). Ainsi dans toutes les directions latérales de croissance, le rapport Mg/Ca semble le plus probablement contrôler l'incorporation du magnésium mais dans la direction c, l'effet de charge qui facilite la déshydratation minimise l'influence du coefficient de partage du magnésium et privilégie le contrôle par la disponibilité en CO_3 , comme dans le cas du calcium. Given et Wilkinson (1985a) concluent en considérant que la vitesse de croissance régit, en conséquence, l'incorporation du magnésium, selon c.

Ces données de la littérature sont en parfait accord avec les observations morphologiques et chimiques des calcites des concrétions. En effet, la calcite palissadique croît, selon l'axe c, comme en atteste son extinction. Sa croissance est rapide et elle incorpore facilement les ions Mg^{++} disponibles dans la solution, même si le rapport Mg/Ca n'était pas foncièrement élevé.

La calcite centrale exprime, quant à elle, des faces à croissance lente ; la déshydratation des ions Mg^{++} et le rapport Mg/Ca de la solution nourricière prennent alors un rôle considérable et minimisent l'incorporation des ions Mg^{++} . Ceci peut expliquer sa composition peu magnésienne, à partir de fluides à l'inverse non spécifiquement pauvres en magnésium.

Les calcites magnésiennes sont cependant réputées métastables. Ainsi Berner (1976) suggère que l'influence première du magnésium dans la calcite induit une augmentation de l'énergie libre standard de la calcite, qui la rend ainsi moins stable que l'aragonite.

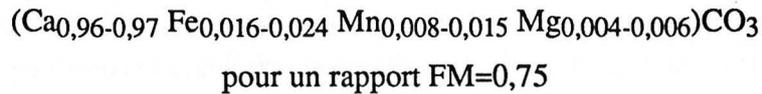
Pour cette raison, les calcites magnésiennes ne sont généralement pas préservées dans les sédiments anciens, de sorte que Graf écrivait, en 1960, que, puisque les calcites magnésiennes en environnement sédimentaire perdent de manière typique leur magnésium, plutôt rapidement, les calcites mésozoïques ou plus anciennes devaient être virtuellement libres de magnésium (Gundu Rao et Sharma, 1986).

Il peut exister des cas de persistance quand les roches sont relativement imperméables ; les concrétions portées à l'enfouissement au sein d'une matrice argileuse plutôt imperméable peuvent répondre à cet état de fait.

- La substitution du calcium par le fer divalent ..

La substitution du calcium par le fer divalent (rayon ionique = 0,76 Å) est aussi une des plus communes. Elle permet une solution solide calcite-sidérite (FeCO_3) favorisée par une pression partielle de CO_2 élevée. Celle-ci doit cependant rester inférieure à 10^{-1} atm, à pH élevé (> 7) pour que la sidérite puisse se former (Jungmann et Zachmann, 1983). Une forte concentration en sulfure libre inhibe la formation de la sidérite, si elle est supérieure à 10^{-10} mole/kg (Pearson, 1974), comme c'est le cas pour une réduction bactérienne des sulfates marins.

La sidérite n'a jamais été décelée dans les concrétions des Terres Noires et le fer entre dans la composition de la calcite dans des proportions somme toute assez faibles. On peut cependant remarquer que la composition des calcites centrales des concrétions montre une similarité étonnante avec celle de calcites de gisements sulfurés à Pb-Zn-Ag (Bunker Hill Mine : Shaw, 1959 in Deer et al., 1967) et celles-ci sont également décrites seules ou en association avec des ankérites. Elles possèdent la composition moyenne suivante :



- La substitution du calcium par le manganèse.

Le manganèse peut facilement remplacer le calcium dans la maille de la calcite quand il est divalent (rayon ionique = 0,8 Å). Dans le cas des concrétions, les quantités de manganèse exprimées dans les calcites sont faibles et nettement inférieures aux quantités que la calcite, en solution solide avec la kutnohorite (50% de MnCO_3), peut incorporer.

Comme dans le cas du magnésium, le coefficient de distribution du manganèse dans la calcite dépend de la vitesse de croissance. Si la vitesse de croissance est lente, les coefficients de distribution sont élevés et proches de ceux de l'équilibre (Lorens, 1981) puisqu'il existe un temps suffisant pour l'équilibration avec la solution. Quand la vitesse de croissance augmente, le coefficient de distribution diminue pour rester faible comme pour le cobalt et le cadmium.

La distinction entre la calcite palissadique et la calcite centrale peut donc être rapportée, de manière assez simple, à une distinction entre une calcite de croissance rapide et une calcite de croissance lente. Elles se caractérisent également par des teneurs en manganèse plus ou moins élevées. Cette distinction chimique peut être encore, et simplement, expliquée par la cinétique de croissance.

- Les autres substitutions.

Les carbonates de **cuivre** (malachite et azurite), **plomb** (cérusite) et **zinc** (smithsonite) sont fréquemment associés à des dépôts minéralisés ou des veines hydrothermales. Seules des substitutions de zinc ont été observées et les teneurs (700 ppm dans la calcite centrale ; Gaidon et al., 1985a) sont plutôt anormales, pour un environnement sédimentaire classique.

Le strontium et le baryum possèdent, à l'inverse, des rayons ioniques plus importants (respectivement 1,21 et 1,44 Å), mais ce handicap est compensé par une moindre énergie libre de formation. Ainsi, de petites quantités de strontium et de baryum peuvent intégrer la structure de la calcite, mais lui préfèrent la structure plus ouverte de l'aragonite, (Deer et al., 1967 ; Lorens, 1981).

En fait, le baryum et le strontium se concentrent préférentiellement dans les fluides résiduels plutôt que dans les calcites diagénétiques naturelles du fait de faibles coefficients de partage ($K_{sp}Ba^{2+}=0,06 \pm 0,01$ et $K_{sp}Sr^{2+}$ compris entre 0,05 et 0,14 à 25° et 1 bar) (Pingitore et Eastmann, 1984).

Une partie des teneurs dosées dans les analyses chimiques à la microsonde peut être due, lors de l'analyse, à la contamination par les minéraux sulfatés périphériques, du fait d'un volume d'excitation supérieur au volume estimé par la surface apparente du faisceau électronique. La très nette augmentation du calcium dans les analyses de sulfates de petite taille (lamelles de célestine) et la présence de soufre corroborent cette hypothèse, mais il est clair que la calcite elle-même peut coprécipiter du baryum et du strontium, surtout quand les conditions de croissance sont favorables, comme c'est le cas des concrétions ou des gisements épigénétiques de type Mississippi Valley .

La précipitation de la calcite se fait généralement à partir d'eaux marines salées mais le **sodium** n'est pas un élément qui se substitue facilement au calcium dans la structure de la calcite. Sa présence, quand il est dosé, a souvent été attribuée à l'existence d'inclusions solides argileuses (White, 1978). Les concentrations généralement observées sont inférieures à 200 ppm sauf dans des calcites d'organismes récents (ibid.).

Les tentatives de corrélation entre la salinité et la quantité de sodium dans la calcite (i.e. White, 1978 ; Ishikawa et Ichikuni, 1984) sont remises en question par Busenberg et Plummer (1985) qui considèrent qu'il s'agit d'un indicateur de salinité assez peu précis.

Les quantités de sodium (et de sulfate SO_4^{2-}) varient plutôt en fonction du taux de croissance de la calcite. Le sodium semble occuper les sites interstitiels (Ishikawa et Ichikuni, 1984 ; Busenberg et Plummer, 1985) et son coefficient de partage dépend probablement du nombre et du type de défauts ponctuels de la calcite. L'incorporation de sodium par substitution dans la maille de la calcite nécessite un ré-équilibre de charge très local, par piégeage d'un autre sodium en site interstitiel (ou d'un trou au niveau d'un oxygène), modifiant ainsi la maille de la calcite qui augmente.

Le sodium n'a pas été dosé à la microsonde dans les calcites des concrétions mais l'analyse en roche totale d'une calcite centrale montre une teneur assez élevée (1800 ppm). Cette teneur élevée (unique...) reste inexpiquée et elle ne peut être expliquée en terme de vitesse de croissance.

En résumé, l'étude bibliographique des substitutions entre le calcium et les différents éléments montre le contrôle majeur de la cinétique de cristallisation, souvent considérée comme le facteur prédominant par rapport au contrôle dû à la composition initiale de la solution.

b) L'ankérite (ou dolomie ferreuse) en selles

Les dolomites en selles ("saddle dolomite"), stoechiométriques ou non, comme dans cette étude où elles possèdent une composition d'ankérite, sont considérées par de nombreux auteurs (e.g. Radke et Mathis, 1980) comme typiques :

- d'une diagenèse tardive en conditions de température élevée,
- d'une association avec de la matière organique, des carbonates riches en sulfates ou des minéralisations épigénétiques sulfurées.

Certains auteurs américains ont même employé la terminologie génétique "subjective" de "hydrothermal dolomite" (Goldberg et Bogoch, 1978) et de "gangue dolomite" (Ebers et Kopp, 1979).

Une comparaison avec les différentes associations est présentée tableau 6 (Annexe).

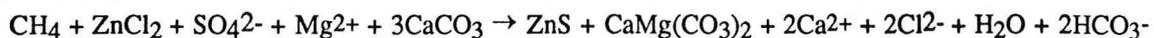
La présence de dolomites en selles représente un géothermomètre potentiel puisque leur fourchette de températures de formation est estimée à 60-150°C, correspondant à une profondeur d'enfouissement de l'ordre de 1500 à 4500 m en conditions de diagenèse. En conjuguant ces données avec celles des inclusions fluides, on peut estimer leur température de formation entre 60°C et 80°C.

L'ankérite peut se former à partir d'eaux de salinités très diverses :

- eaux salines épigénétiques, à pH faible et dans des conditions faiblement réductrices (Beales, 1971 ; Choquette, 1971),
- eaux hyposalines en environnement marin (dilution par des eaux météoriques) (Folk et Assereto, 1974),
- eaux hypersalines responsables de la précipitation de carbonates (Friedman et Radke, 1979).

L'étude des inclusions fluides de l'ankérite indique qu'il s'agit de fluides sursalés (7% équ. NaCl) riche en sels chlorurés de type MgCl₂ (dolomite : Tableau 11, Annexe) comme en témoigne l'abaissement à -35°C du point de première fusion de la glace.

La présence de niveaux évaporitiques sous-jacents ou proximaux représentent un degré de difficulté supplémentaire pour estimer les conditions de formation, parce que leur association avec les sulfates est classique (Radke et Mathis, 1980). Il semble, a priori, que l'ankérite soit une phase tardive, en association avec la galène, liée aux circulations péri-diapiriques. Ceci est vrai dans le cas des filons rayonnants autour des diapirs, comme à Propiac (Rouvier, 1960). Cette association est d'ailleurs décrite par Barton en 1967 (Radke et Mathis, 1980), à partir de la réaction :



Les teneurs en manganèse de l'ankérite sont contrôlées par celles de leur environnement de formation (Tableau 7) :

Source	Beales (1971)	Choquette (1971)	Folk & Asseretto (1974) and Folk (1977)	Mathis (1978)	Radke (1978)
Description of Material	centimeter-sized xenotopic crystals of dusty, milky, inclusion-rich dolomite	ferroan dolomite, saddle-shaped, sweeping extinction	opaque white, very coarsely-crystalline dolomite with fluid inclusions and "baroque" extinction	colorless to white very coarsely crystalline, translucent to opaque from numerous inclusions	coarsely-crystalline hypidiotopic, turbid saddle dolomite (white to pink)
Location	Presqu'île Dolomite, Pine Point, Canada Denovian	St. Geneviève Formation, Illinois Middle Mississippian	Lombardia, Italy Calcare Rosso Triassic	Sligo Formation, Natchitoches Parish, Louisiana Lower Cretaceous	Nimmaroo Form. Georgina Basin, Australia Upper Cambrian-Lower Ordovician
Occurrence					
Void-filling Cement	coating particles	intrashell moldic porosity, interparticle porosity	in shell chambers and solution vugs, "astropetal" (bottom of cavity only)	in 'astropetal' orientation in intraparticle and moldic porosity	in solution vugs after sulfate crystal and nodules, tectonic fractures in fault zones and locally in specific stratigraphic zones
Replacement					
Associated Occurrences					
Sulfates	pre-existing sulfates were ubiquitous, rare occurrence of anhydrite cross-cutting dolomite	minor barite and celestite	vugs after "gnocchi" sulfate nodules		replacement of sulfates, pore-fill of sulfate voids, minor barite and celestite
Hydrocarbons	*			present in oil and water zones of the Black Lake Oilfield	in bituminous limestones in the tops of domes and in faults blocks
Sulfide mineralization	in the vicinity of Pb and Zn ores but not restricted to the ore zone	minor sphalerite	regional association in sulfide ore district	minor sphalerite, pyrite	minor sphalerite, galena, pyrite
Fluorite breccias	concentrated along highly porous and permeable strata, breccias re-cemented by dolomite	yellow		trace	yellow solution-collapse breccias associated with sulfates
Tectonic Fractures	*	*	*	*	*
Stylolitic Pressure Solution	*			*	*

Tableau 6 : Différentes associations minéralogiques avec la dolomite en selles ("saddle dolomite") d'après Radke et Mathis (1980).

	ESP1 Gap (Col d'Espréau)	BU8 Buis-les-Baronnies
<u>Ankéríte</u>	(*)	(*)
Ca	1,027 (02)	1,135 (34)
Fe	0,309 (33)	0,278 (18)
Mg	0,655 (69)	0,554 (54)
Mn	0,0062 (4)	0,0330 (15)
<u>Moyenne marnes</u>		
Fe (%)	2,09	2,93
Mn (ppm)	370 (1000-2000)	1705

(*) Nombre de cations pour deux cations.

Tableau 7 : Relation entre les compositions moyennes des ankérites et celles de leur milieu de formation.

Il existe un même rapport entre les teneurs des ankérites de Gap et de Buis-les-Baronnies et celles de leurs environnements respectifs de formation. Cette observation confirme le contrôle chimique du milieu de formation sur la co-précipitation de certains éléments chimiques avec l'ankéríte (Radke et Mathis, 1980) et témoigne de l'antériorité de l'enrichissement en manganèse du niveau des marnes stériles par rapport à la croissance de l'ankéríte.

c) Conclusions.

La calcite palissadique magnésienne montre une **crystallisation rapide et centripète** selon l'axe c du minéral à partir d'une solution très sursaturée dans une zone centrale partiellement ou totalement vide. Cette croissance rapide peut être responsable des quantités de magnésium incorporées et inhiber la co-précipitation de fer et de manganèse.

Les données de la cathodoluminescence (en partie) et des isotopes du carbone indiquent une **intervention bactérienne** pour la formation des carbonates.

La calcite palissadique montre un **passage progressif avec le cortex**, comme s'il s'agissait d'une réaction du cortex avec les fluides et le milieu intérieur.

La calcite centrale, plus ferro-manganésifère, a cristallisé lentement à partir d'un fluide moins sursaturé et a individualisé des **formes d'équilibre**. Au départ, cependant, la sursaturation est élevée (morphologie initiale sphérique). Dans ce cas, la croissance plus lente ne facilite pas l'incorporation du magnésium.

La calcite centrale se développe parfois en **croissance épitaxiale sur la calcite palissadique**.

Il existe un certain nombre de calcites de grande taille (**épigénie des sulfates et des carbonates primaires**) qui masquent les caractères propres de la calcite centrale primaire. Cette raison explique sans doute la difficulté d'étudier les inclusions fluides de la calcite centrale, remobilisées lors de ces phénomènes.

Le carbone (et vraisemblablement le calcium) est autochtone. Il pourrait provenir du même réservoir marin que celui des roches hôtes ou de la remobilisation de la fraction carbonatée des marnes encaissantes comme en attestent les données isotopiques du carbone. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ suggèrent que cette calcite et la fraction carbonatée des marnes encaissantes ont cristallisé dans les mêmes conditions de milieu, c'est-à-dire que la calcite est syngénétique, en diagenèse très précoce.

L'analyse des terres rares et la coprécipitation de fer ferreux dans la calcite indiquent que le milieu de formation des calcites était très réducteur.

L'ankérite est une forme tardive, liée à des circulations de fluides sursalés (par rapport à une eau marine), riche en sels chlorurés divers (magnésium...) et de températures peu élevées (moins de 80°C).

Son lien avec les mouvements halocinétiques est sous-jacent puisque cette phase est plus fréquente dans les concrétions échantillonnées près du diapir.

Elle s'accompagne de phénomènes de dissolution et de déformation importants qui permettent l'établissement de formes rhomboédriques ou en selles très bien exprimées.

Elle peut prendre naissance par nucléation hétérogène sur la calcite centrale ou le cortex.

La strontianite est une forme encore plus tardive qui résulte soit de l'altération (épigénie ou dissolution-recristallisation) de la célestite, soit d'une cristallisation à partir d'une solution dans les vides persistants de la concrétion.

II.2. LES SULFATES DE BARYUM-STRONTIUM.

1. Morphologie et minéralogie.

Les sulfates de baryum-strontium se présentent, dans la plupart des cas, et sans distinction de chimisme, sous forme de **grands cristaux tabulaires** de taille centrimétrique à pluricentimétrique qui peuvent occuper un tiers à un quart de la partie centrale de la concrétion. Les cristaux ont développé des faces de bas indices, mises en évidence en lames minces et macroscopiquement, dans les parties internes restées partiellement vides.

En lames minces, ils montrent généralement une extinction uniforme et des teintes de polarisation grises à bleues, identiques pour la barite (s.l) ou la célestite (s.l). Certains cristaux

jaunes correspondent à des sections différentes. En bordure, cependant, les cristaux sont fréquemment marqués par des phénomènes d'extinction roulante.

Ils possèdent souvent des macles simples ou multiples et des clivages parallèles à la direction d'allongement des cristaux. Il existe, par ailleurs, une microfracturation guidée par cette direction préférentielle.

Leurs limites avec la calcite centrale sont tranchées. La croissance de ces grands cristaux n'est pas du tout influencée par les carbonates et les autres minéraux de la zone centrale. Ils semblent, par contre, prendre appui sur les faces rhomboédriques internes en "dent de chien" de la calcite palissadique (Photo 5) sans les modifier. Certains cristaux montrent des limites en escalier (plus ou moins "crêtées") quand ils sont en contact avec la calcite centrale (Photo 21).

Les sulfates existent également en **reliques xénomorphes**, plutôt déformées :

- au sein d'une matrice calcitique
- ou dans un assemblage complexe de strontianite et de calcite (cas d'une concrétion péridiapirique).

Les reliques sont de taille plus modeste (un à deux millimètres environ) et leurs limites irrégulières, caractérisées par des golfes de corrosion, évoquent une attaque par dissolution (Photo 22). Des phénomènes d'extinction roulante se superposent à la déformation et aux marques d'attaque périphérique.

Le degré d'avancement de la dissolution, qui permet de différencier les reliques des grands cristaux tabulaires, reflète plutôt une différence de taille et d'orientation des minéraux et les possibilités d'interactions avec les fluides que la présence de deux générations distinctes. En effet, la dissolution des sulfates intervient préférentiellement selon la direction cristallographique [001] d'allongement du minéral.

Les grands cristaux et les reliques possèdent les caractéristiques de la barite et de la célestite, qu'un simple examen optique ne permet pas de distinguer. Seul l'angle $2V_{ng}$ (respectivement 37° et 50° pour la barite et la célestite ; Deer et al., 1967) permettrait de distinguer les deux minéraux dans les concrétions. Mais l'absence de sections toujours bien orientées dans les lames minces n'a pas toujours permis la différenciation entre la barite et la célestite. A ce titre, l'analyse en diffraction des rayons X a constitué un complément indispensable. Elle a permis de préciser l'existence et l'étendue d'une substitution $Ba \leftrightarrow Sr$ dans les sulfates.

Dans certaines concrétions, les sulfates ont un **habitus en lamelles**, typique de la célestite. Les lamelles ont des tailles comprises entre 100 microns et quelques millimètres de long. Elles présentent une teinte de polarisation bleue à gris-bleuté et une extinction légèrement roulante.

Il existe plusieurs familles de lamelles, qui se recoupent les unes et les autres, mettant en jeu des déplacements tangentiels. Il est possible de recenser au moins quatre générations de

lamelles qui dessinent l'ossature d'une mosaïque complexe (Photo 14) dont les vides sont remplis par la calcite centrale. La croissance de cette calcite est par ailleurs contrôlée par les lamelles, légèrement courbes.

Leur terminaison en glaive (Photo 22) témoigne d'une croissance libre dans une solution. La courbure et la complexité de l'interpénétration des minéraux évoquent une cristallisation dynamique dans une solution marquée par des flux et des turbulences ou peut résulter de la force de cristallisation de la calcite qui ploie ou brise les fragiles lamelles de célestite.

Ces lamelles montrent dans quelques cas des relations morphologiques avec les grands cristaux tabulaires (Photo 23) ou avec les reliques (Photo 22). Le contact entre les minéraux se fait parfois par l'intermédiaire d'une zone riche en inclusions, marquée par des phénomènes de clouding, en parfaite continuité.

La présence d'**agrégats de cristaux** de la taille des lamelles (Photo 5), **allongés** selon (001), et d'aspect un peu **brèchique**, est notable. Ceux-ci présentent des relations complexes avec les autres minéraux. Ils semblent relictuels au sein de la calcite centrale et postérieurs à la calcite palissadique qui leur sert de support de nucléation. Dans le détail, les relations entre ces deux phases minérales sont loin d'être aussi simples car la calcite palissadique paraît "digérer" les sulfates (au cours de sa croissance centripète).

L'imbrication anarchique des sulfates et l'aspect relictuel des agrégats attestent de phénomènes de dissolution-cristallisation plus ou moins liés à une phase de déformation, d'autant que les débits préférentiels, parallèles à l'allongement du minéral, correspondent à des clivages mécaniques.

Certaines concrétions (COR557 ; Cornillac) sont caractérisées par des sulfates de morphologie différente marquée par des **formes sphérulitiques** centrimétriques, souvent imbriquées avec la matrice argilo-carbonatée du cortex. Les joints de grains sont tapissés par des plages micritiques qui soulignent cette morphologie en éventail et témoignent d'une épigénie progressive par les carbonates.

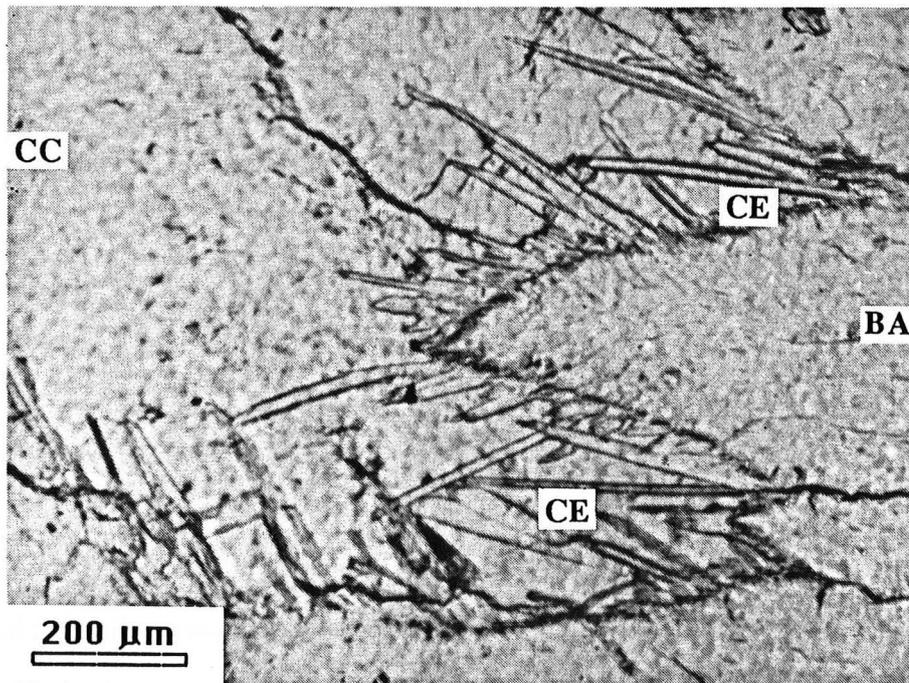
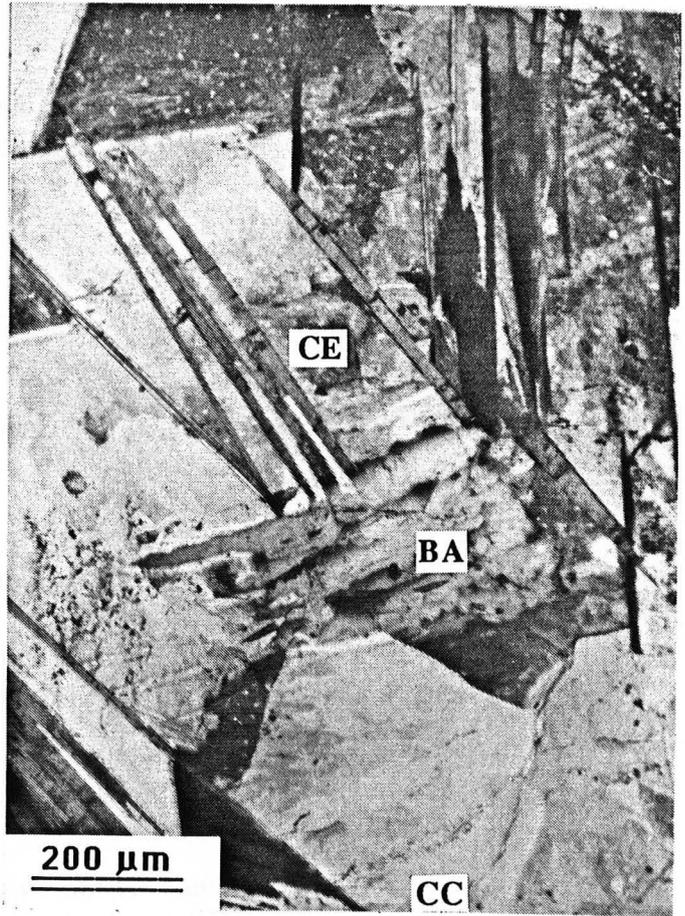
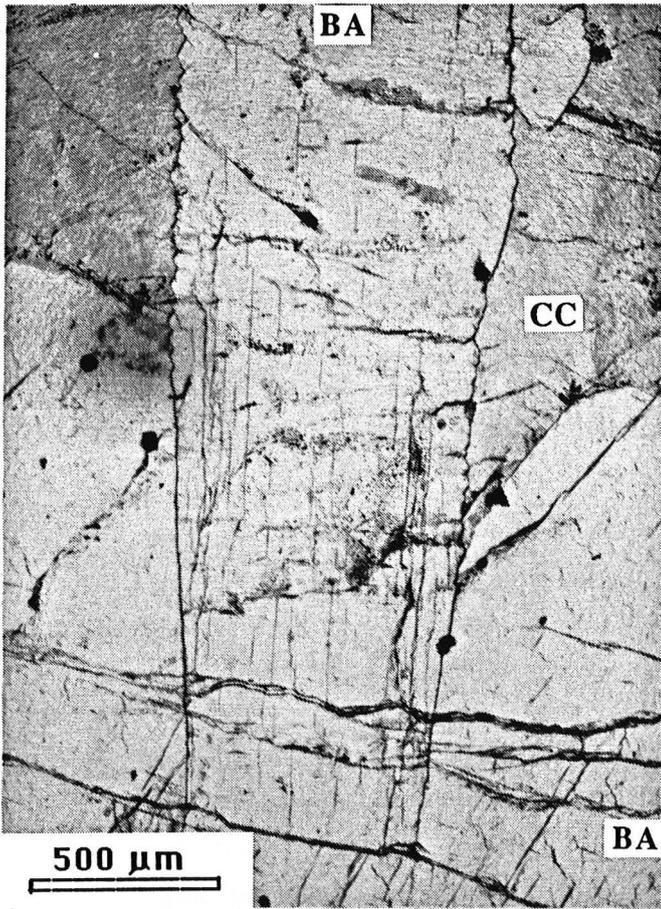
2) Cristalochimie des sulfates.

a) La solution solide $BaSO_4$ - $SrSO_4$.

- Analyse chimique.

Les analyses effectuées à la microsonde sur les sulfates indifférenciés montrent un large éventail de composition chimique en ce qui concerne les éléments majeurs, baryum et strontium. L'histogramme de fréquence (Figure 25) prend en compte le pourcentage atomique de strontium dans la maille de la barite (s.l.). Il met en évidence une répartition plurimodale assez

-
- Photo 21: Cristal de barite allongé (BA) montrant à la fois des joints de grain rectilignes, dans le cas de contacts avec un autre cristal de barite, et des bords "crêtés", dans le cas de contacts avec la calcite centrale (CC). De petites fractures tardives affectent insensiblement les deux cristaux de barites.
- Photo 22: Relique xénomorphe de barite (BA) montrant une continuité de réseau avec des lamelles de célestite (CE) qui montrent des terminaisons en glaive, dans la matrice de calcite centrale (CC).
- Photo 23: Continuité de réseau entre un grand cristal tabulaire de barite (BA) et des lamelles de célestite (CE), dans la matrice de calcite centrale (CC).
-



étendue des minéraux analysés, avec une lacune entre 45 et 65 atomes % de strontium. Le tableau 8 (Annexe) donne les formules structurales en fonction de la morphologie et de la couleur des cristaux.

Dans le détail, différents points ont été mis en évidence et reflètent un lien entre la morphologie et le chimisme :

- Les analyses effectuées sur les grands cristaux tabulaires correspondent aux compositions les plus proches de celles des pôles purs.
 - . Les barites tabulaires (s.l) incorporent entre 0 et 24 atomes % de strontium dans leur maille. Elles se répartissent en deux grandes familles, d'une part près du pôle pur et d'autre part autour d'un pic à 20 atomes % de strontium. La première catégorie correspond aux grands cristaux spérulitiques et à des sulfates en association intime avec de la pyrite.
 - . Les analyses de célestites tabulaires (s.l) montrent des compositions plus pures et possèdent une répartition plus restreinte que leurs équivalents barytiques (environ 95 à 100 atomes % de strontium).
 - . *Les bordures des grands cristaux, de tendance barytique ou célestique, sont invariablement caractérisées par des compositions plus intermédiaires.*
- Les lamelles de célestite n'ont pas une composition proche de celle du pôle pur puisqu'elles possèdent en moyenne 15 à 20 atomes % de baryum.
- La chimie des éléments majeurs n'a aucune incidence sur la couleur du minéral puisque les sulfates de teinte jaune sont répartis dans un assez large domaine de composition.

Les barites des concrétions sont systématiquement dépourvues de plomb. Les autres éléments dosés ont des teneurs généralement faibles marquées par de grandes variations :

- 0 à 0,6 atomes % pour le fer et le magnésium (teneurs maximales respectivement égales à 2,2 atomes %, 4,8 atomes %)
- 0 à 0,4 atomes % pour le manganèse (teneur maximale : 3 atomes %).
- 0 à 1 atomes % pour le zinc (teneur maximale : 2,4 atomes %).

Les teneurs élevées restent rares sauf dans le cas du zinc, où elles sont fréquentes. La présence de zinc dans les minéraux barytiques (s.l.) est pour le moins inhabituelle. Ces teneurs pourraient correspondre à des micro-inclusions (ZnS), non observables à cette échelle, mais rien ne permet actuellement de l'affirmer. Elles peuvent également correspondre à des artéfacts de mesure.

Des traversées microsonde ont été effectuées sur les zones de passage entre les sulfates qui montrent une relation morphologique. La figure 26 présente les profils de concentrations des trois éléments majeurs (Ba, Sr, Ca) en fonction de la position des points d'analyse.

La substitution baryum-strontium est presque idéale avec évolution inverse des deux éléments. Les cristaux de barite et de célestite montrent respectivement en bordure des enrichissement en strontium et en baryum (parallèlement à des appauvrissements en baryum et en strontium). Ceux-ci restent cependant limités car le passage entre la plage barytique et la lamelle de célestite est brutal et correspond à une zone inférieure aux 50 μm qui séparent les points d'analyse 3 et 4. L'absence de points d'analyse réellement intermédiaires limite l'investigation car rien n'indique qu'il existe une continuité chimique entre les seuils. Ce chimisme peut résulter de l'évolution du fluide.

L'enrichissement en calcium des lamelles de célestite est sans doute lié à un double effet analytique et cristallographique. Il peut en effet exister une contamination, par la matrice carbonatée, de la zone de mesure (Figure 27) et une incorporation préférentielle du calcium dans la maille de la célestite par rapport à celle de la barite, préalablement proposée par Gaidon et al. (1985a) après Deer et al. (1967) pour expliquer ce phénomène.

Les profils des autres éléments sont nettement anarchiques et les teneurs sont proches des limites de détection. Ils n'ont donc pas été présentés ici.

Dans de nombreux cas, cependant, le passage entre les deux minéraux n'est pas continu, ceux-ci étant nettement séparés par une zone floue, riche en inclusions ou une limite de grain. Ce cas de figure évoque plutôt un arrêt de croissance de la barite, limitée à quelques microns, et une nucléation hétérogène de la célestite suivi d'une croissance épitaxiale sur la barite.

Seule une étude complémentaire en microscopie électronique en transmission peut permettre de trancher entre les deux mécanismes de croissance (continue ou épitaxiale). Malheureusement, une extrême fragilité des lamelles et des joints de grains, au polissage mécanique d'une part et à l'aminicissement ionique d'autre part, et une dégradation importante des sulfates sous le faisceau électronique limite, actuellement, toute étude.

- *Diffraction des rayons X.*

Les compositions chimiques observées s'avèrent nettement intermédiaires et anomaliques par rapport à ce que l'on connaît, par la littérature, de l'étendue de la substitution $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Sr}$ dans la solution solide barite-célestite.

Cette solution solide est possible théoriquement grâce au caractère isostructural de la barite et de la célestite, avec les paramètres cristallographiques suivants :

Barite	$a = 8,878 \text{ \AA}$ $a/b = 1,6304$	$b = 5,450 \text{ \AA}$ $c/b = 1,3136$	$c = 7,152 \text{ \AA}$ à 26°C	(Deer et al., 1967)
Célestite	$a = 8,359 \text{ \AA}$ $a/b = 1,5616$	$b = 5,352 \text{ \AA}$ $c/b = 1,2823$	$c = 6,866 \text{ \AA}$ à 25°C	

Les rayons de Ba^{2+} (1,34 \AA) et de Sr^{2+} (1,12 \AA) sont peu différents (moins de 10%).

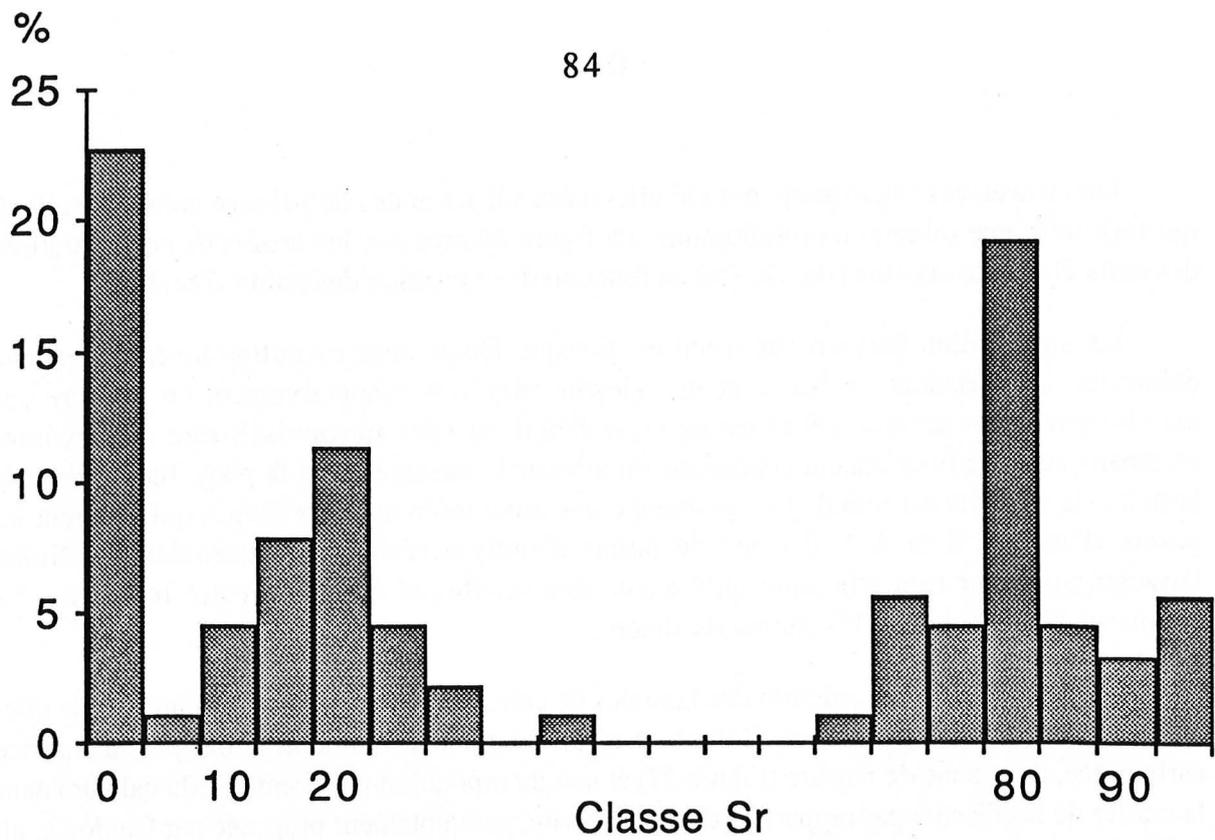


Fig. 25 : Histogramme de fréquence représentant la classe Sr (taux de substitution atomique entre baryum et strontium) des membres de la solution solide barite-célestite, établi à partir des données de la microsonde (Tableau 6).

Nbre de cations

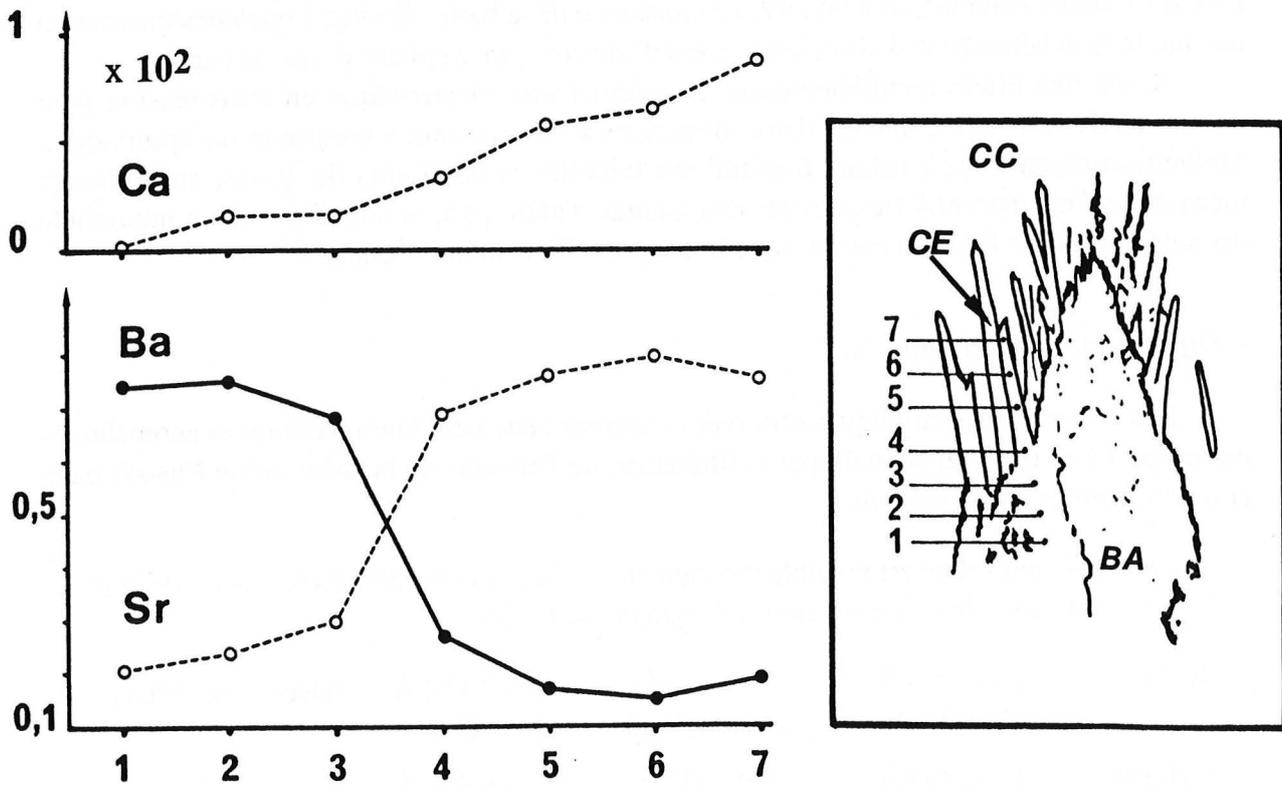


Fig. 26 : Profil microsonde d'un contact entre une barite tabulaire (BA) et une célestite en bague (CE). Pas de mesure : 50 μ m environ. CC : Calcite Centrale.

La solution solide expérimentale est traditionnellement décrite comme homogène et continue d'après de nombreux travaux dont elle a fait l'objet depuis Graham en 1920 (Sabine et Young, 1954 ; Starke, 1964 ; Deer et al., 1967 ; Hanor, 1968 ; Boström et al., 1968).

Si de nombreuses synthèses expérimentales sont, en effet, connues (Boström et al., 1968 ; Brower, 1973 ; Blount, 1974), seuls quelques rares exemples naturels ont été décrits (Cette étude ; Gaidon et al., 1985a ; Boulhel, 1985).

Les similitudes entre la solution solide décrite par Boulhel et celle de cette étude sont surprenantes, avec :

- une lacune des termes très intermédiaires,
- une correspondance entre les faciès de cristallisation et les différentes phases de la série.

Cette comparaison prend une plus grande importance par le fait que les termes de la solution solide étudiée par Boulhel ont été échantillonnés en contexte hydrothermal (District fluoré de Tunisie Nord Orientale).

Un nombre considérable d'analyses de minéraux naturels avait permis à Hanor (1968) de fixer les limites connues de la substitution naturelle :

- . à moins de 7 moles % (5,7 atomes %) de SrSO_4 dans BaSO_4 ,
- . et moins de 4 moles % (4,9 atomes %) de BaSO_4 dans SrSO_4 (Figure 28).

La rareté des solutions solides naturelles étendues était expliquée de différentes manières :

- Pour Brower (1973), les substitutions $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Sr}$ pourraient causer des contraintes (ou des forces) qui inhibent la croissance des cristaux de la solution solide en regard de la disponibilité des ions Ba^{2+} , Sr^{2+} et SO_4^{2-} . Brower (1973) remet en cause cette hypothèse dans ses conclusions.
- Pour Hanor (1968), le comportement inerte des minéraux $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ vis-à-vis de la solution en terme d'échanges entre baryum et strontium empêche le ré-équilibre entre les phases et le fluide. La barite (s.l.) peut changer de composition sur de très petites distances et le sulfate mixte de baryum et strontium se comporte comme une solution solide régulière non idéale. La précipitation aboutirait à une séparation du baryum et du strontium, provoquant une immiscibilité des phases sulfatées.

L'influence de la composition de la solution est effectivement majeure puisque des rapports (Sr/Ba) dans le fluide de l'ordre de 33 à 66 (Hanor, 1968 ; Brower, 1973) sont nécessaires pour espérer coprécipiter une petite quantité de strontium avec la barite.

Mais l'influence de la température est trop souvent négligée dans le cas des systèmes naturels, bien que toutes les synthèses de membres de la solution solide soient hydrothermales. La barite, très peu soluble dans l'eau à basse température (Blount, 1974), devient plus soluble à haute température, à l'inverse de la célestite, jusqu'à un point d'inversion qui est fonction de la

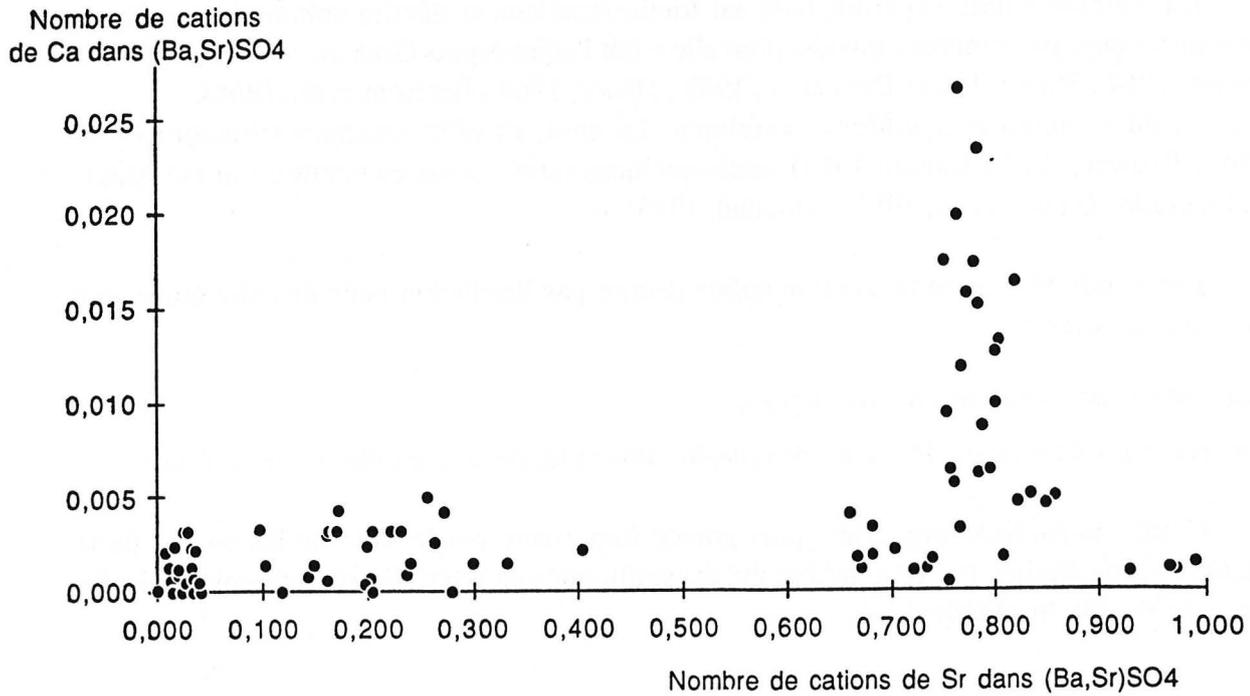


Fig. 27 : Etat des substitutions calcium avec les éléments baryum et strontium. Mise en évidence d'une anomalie calcium pour une substitution Sr-Ba égale à 0,80 (baguettes de célestite) lié à une "contamination" par les calcites périphériques lors de l'analyse, compte tenu de la faible taille du minéral par rapport au volume excité par le faisceau électronique.

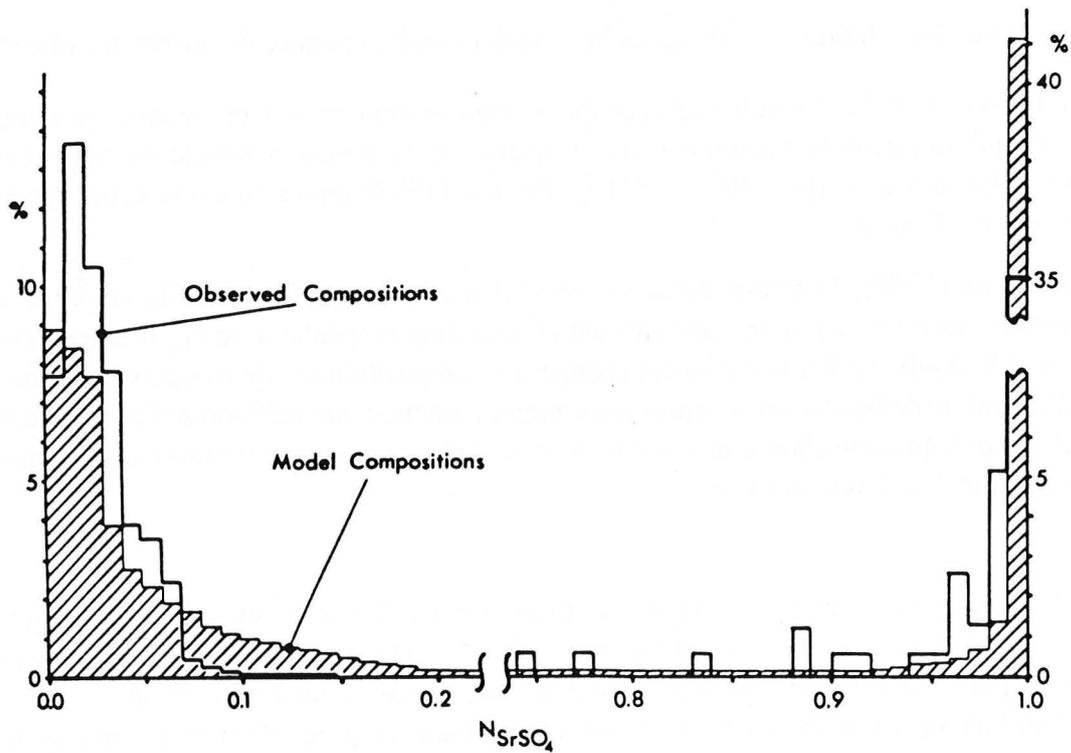


Fig. 28 : Histogramme de fréquence de la série barite-célestite établi par Hanor (1968) à partir de plus de 2000 échantillons naturels.

température, de la pression et de la salinité. Ainsi, à plus haute température, la probabilité de synthétiser une célestite est plus importante.

La réalité physique de la solution solide $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ est mise en évidence grâce à l'étude en diffraction X. Un mélange de cristaux des deux phases peut passer inaperçu à l'échelle de la microsonde, compte tenu de la taille du faisceau électronique, et l'analyse obtenue correspond, par conséquent, à une analyse moyenne. Celui-ci n'échappera pas, par contre, à la diffraction des rayons X. En effet, les réflexions de la baryto-célestite sont en position intermédiaire par rapport aux pôles purs, barite et célestite (Blount, 1974) alors qu'un mélange, même très fin, des deux pôles purs donnera des spectres superposés (si la résolution de l'appareillage le permet, comme dans notre cas).

Dans cette étude, les sulfates de chaque concrétion ont été systématiquement étudiés en diffractométrie des rayons X. Ils présentent tous des raies clairement intermédiaires (le spectre étant calé précisément avec un standard interne de quartz) par rapport à celles des pôles purs. Ce caractère est visible sur le spectre de la figure 29.

L'examen des séries de la solution solide synthétique $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ montre une très nette corrélation linéaire entre la composition chimique et les paramètres de la maille cristalline (Sabine et Young, 1954 ; Boström et al, 1968) (Figure 30).

Arana-Castillo et Perez-Sirvent (1983, 1985) proposent un certain nombre d'équations pour recalculer les paramètres des mailles cristallines de la barite et de la célestite. Elles intègrent le pourcentage atomique des cations baryum, strontium et calcium sous la forme de régressions polynomiales:

$$\begin{array}{l}
 \text{Barite} \quad a_0 = - 4,5662 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Ca} - 7,6611 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Sr} + 8,86996 \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad b_0 = + 2,6887 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Ca} - 1,3360 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Sr} + 5,44108 \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad c_0 = - 2,5015 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ca} - 4,1096 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Sr} + 7,14019 \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad v_0 = - 6,8698 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Ca} - 5,6232 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Sr} + 344,6912 \text{ (\AA}^3\text{)}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Célestite} \quad a_0 = 8,353 + 6,9217 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ba} \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad b_0 = 5,352 + 8,3870 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ba} \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad c_0 = 6,871 + 1,1787 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ba} \text{ (\AA)} \\
 \quad \quad \quad v_0 = 307,6 + 0,17886 \cdot \text{Ba} \text{ (\AA}^3\text{)}
 \end{array}$$

où Ca, Sr et Ba sont les pourcentages atomiques des cations correspondants.

Ces équations sont valables dans le cas des termes peu substitués comme à San Gomes de la Jora (Murcia) d'où sont extraites les données (substitutions maximales de 2,35 moles %, soit 2 atomes % de strontium et 0,425 mole %, soit 0,3 atome % de calcium).

Les paramètres de nos propres échantillons ont été recalculés à partir de ces équations et des courbes de Boström mais les résultats ne semblent pas très cohérents par rapport aux

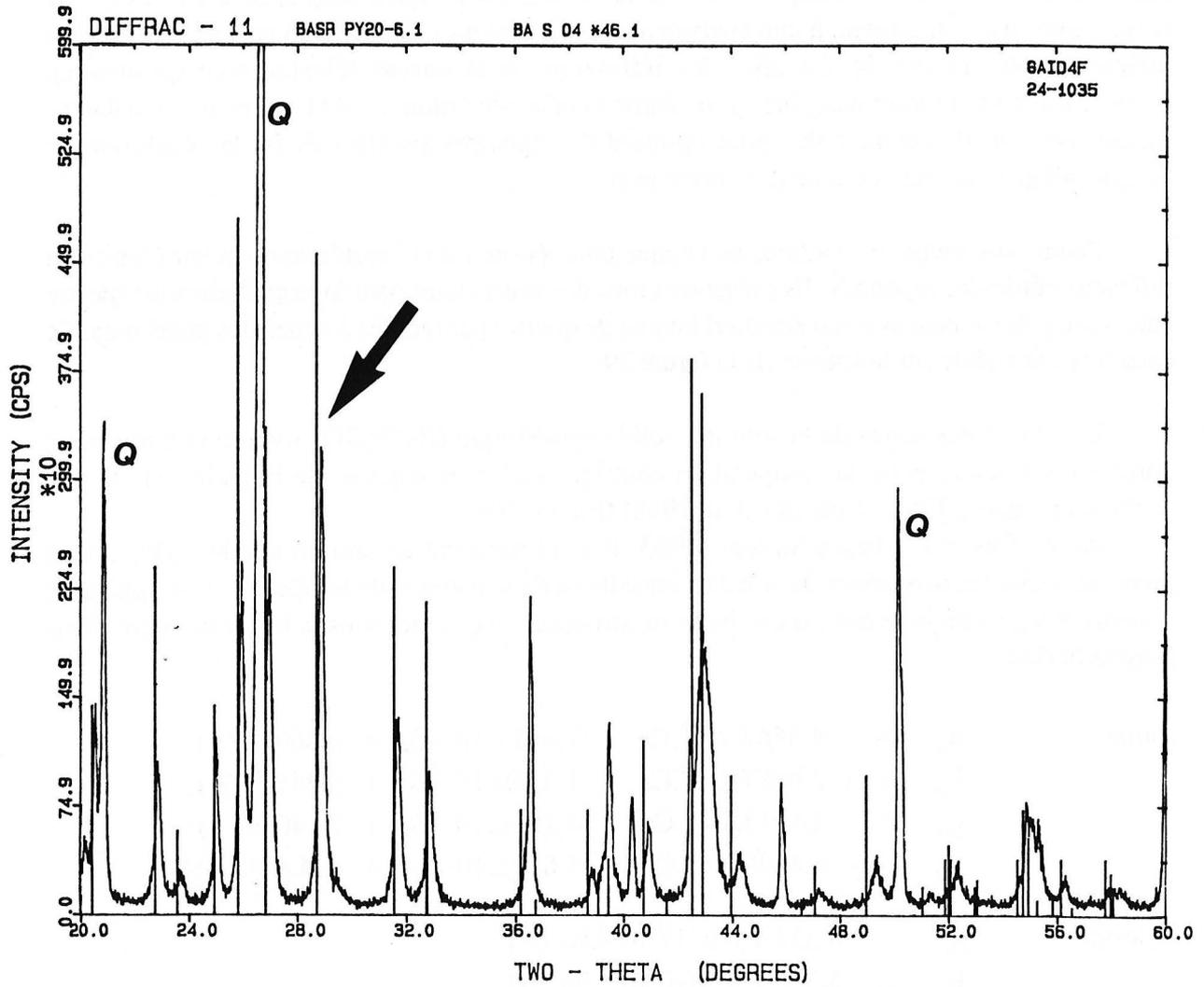


Fig. 29 : Spectre d'une barite (s.l.) en diffractométrie des rayons X et position des pôles purs de la solution solide barite-célestite. Noter le décalage des pics par rapport à ceux du pôle pur (voir flèche). Le standard quartz (Q) permet de vérifier la bonne position du spectre.

affinements de maille. Par exemple, les grands cristaux tabulaires de barite BU8 (contenant environ 20 atomes % de strontium), donnent les résultats suivants :

		Calcul selon (2)	Affinement maille (RX ; Appleman)	Extrapolation courbe (4)
BU8 (1)	a	8,868	8,82125 (129)	8,79-8,74
	b	5,440	5,44026 (059)	5,445-5,44
	c	7,139	7,12190 (076)	7,11-7,09
		(2)	(3)	(4)
Barite de référence (pole pur)	a	8,86996	8,878	8,886
	b	5,44108	5,450	5,455
	c	7,14019	7,152	7,155

(1) Composition : 16-23% Sr et 0,3% Ca
(3) Deer et al. (1967)

(2) Arana-Castillo et Perez-Sirvent (1985)
(4) Boström et al. (1968)

Un simple examen du tableau 9 montre la grande variabilité des résultats obtenus par différentes méthodes de calculs. Ceci s'explique :

- d'une part, par l'inadéquation des équations d'Arana-Castillo et Perez-Sirvent (1985) dans le cas de termes plus substitués,
- d'autre part, par l'inadéquation d'une extrapolation, selon les courbes de Boström et al. (1968), pour des solutions solides complexes. Leur étude (Figure 30) est basée sur la loi de Wegart et concerne une simple solution solide binaire.

Ces résultats sont vraisemblablement peu adaptés aux solutions solides naturelles à cause de la fréquence et de la complexité des substitutions avec les autres cations divalents.

Cependant, le calcium et le plomb sont les rares cations divalents à avoir une incidence réelle sur la maille cristalline, étant donné les quantités mineures des autres cations qui peuvent être substitués au baryum et au strontium (Deer et al., 1967).

Dans notre cas:

- Le plomb n'a jamais été décelé.
- Les teneurs en calcium restent basses, toujours inférieures à 3 atomes %. Elles ne montrent pas de corrélation avec les teneurs en strontium (Figure 27) et ne confirment pas la tendance connue des termes de la solution solide proche de la célestite à incorporer plus de calcium que ceux de la solution solide proche de la barite. Le pic très marqué vers 80 atomes %

correspond à une contamination de la poire d'excitation par les calcites périphériques. En effet, cette teneur en strontium est caractéristique des lamelles de célestite et ces lamelles ont une largeur généralement très faible, inférieure à 10 microns.

Quels que soient les écarts aux valeurs vraies des paramètres ainsi affinés, tous les échantillons ont été étudiés dans des conditions hautement reproductibles, standardisées, qui leur confèrent un caractère au minimum semi-quantitatif, nettement suffisant pour confirmer l'étendue de la solution solide des sulfates de baryum-strontium des concrétions minéralisées des Terres Noires (Tableau 10, Annexe).

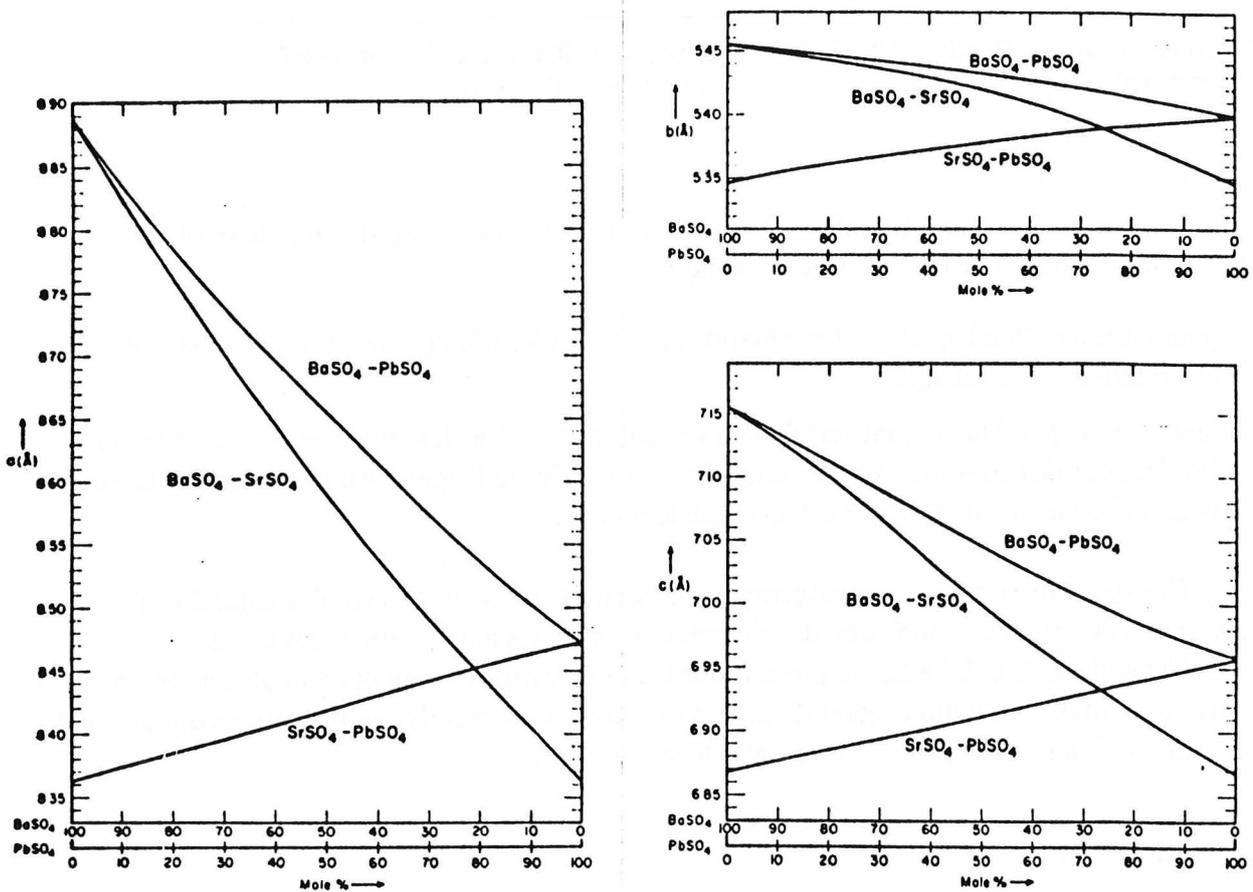


Fig. 30 : Corrélation entre les paramètres cristallographiques a, b, c, des membres des solutions solides barite-célestite, barite-anglésite et célestite-anglésite, en fonction des taux de substitution d'après Boström et al. (1968).

La figure 31 en permet une assez claire représentation. Les paramètres affinés a et c ont été rapportés au paramètre affiné b (le plus constant). Les rapports ainsi obtenus mettent en évidence une corrélation binaire positive entre les deux directions préférentielles selon lesquelles se modifie la structure cristalline. Il existe un gap de mesures dans la partie médiane ; ceci rappelle sensiblement l'absence de termes chimiques réellement intermédiaires. Les mêmes rapports, calculés à partir des courbes expérimentales de Boström et al (1968), et les compositions chimiques correspondantes ont été superposés à nos données pour approximer le chimisme de nos propres échantillons. Il s'avère qu'il existe une certaine dispersion verticale et latérale, liée certainement à l'incertitude expérimentale et surtout à la complexité de la solution solide naturelle par rapport à une solution solide binaire idéale. Il n'est pas possible, dans l'état actuel des données, de proposer un diagramme comme celui de Boström et al. (1968) exprimant les paramètres affinés en fonction du pourcentage de strontium (ou de baryum) substitué. Un tel diagramme présenterait un intérêt évident mais nécessite une somme de données chimiques complémentaires importante.

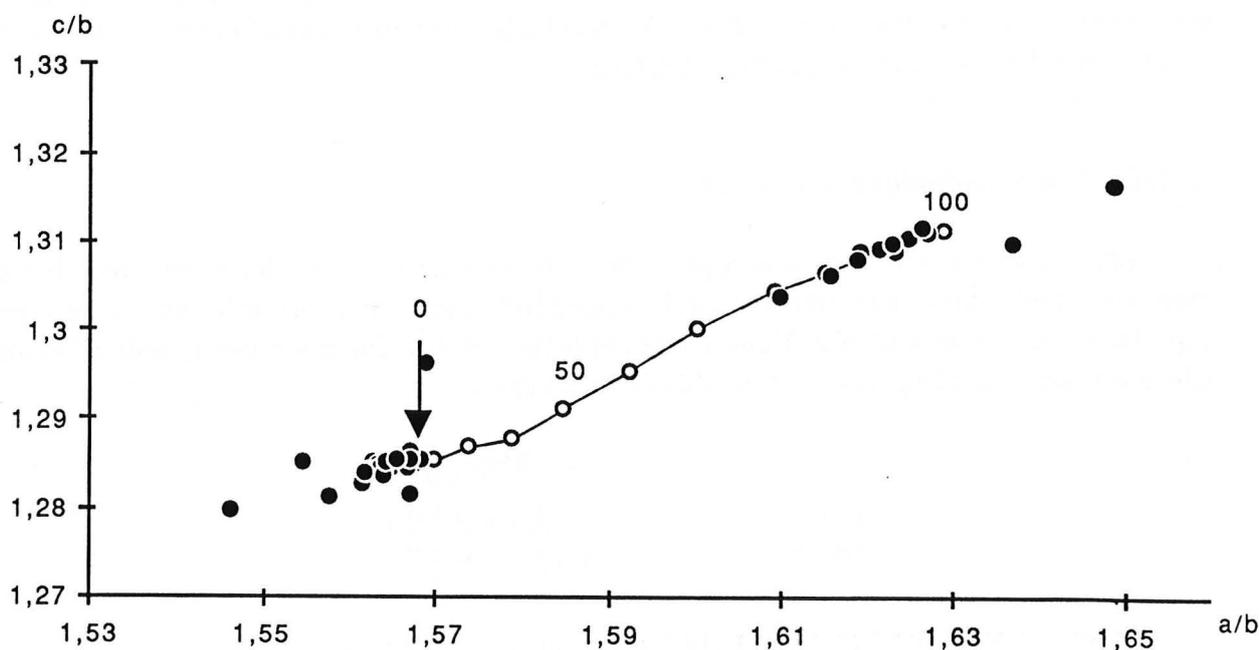


Fig. 31 : Représentation des membres de la solution solide barite-célestite de cette étude (cercles pleins) dans un diagramme illustrant la variation des paramètres affinés a et c (Tableau 10), rapportés au paramètre b (le plus constant). Les cercles vides correspondent aux points de la série de Boström et al. (1968). Les valeurs (0, 50, 100) indiquent les proportions de SrSO_4 dans BaSO_4 .

Un examen de détail du Tableau 10 montre que de nombreux sulfates appartiennent en fait au groupe des célestites (s.l.). Il convient, par ailleurs, de remarquer que **les sulfates des concrétions échantillonnées près de Buis-les-Baronnies sont systématiquement barytiques** (y compris BU2 dont l'affinement de maille, trop mauvais, ne figure pas) et que **cette répartition préférentielle est localisée dans la zone la plus proche de l'accident majeur de socle Mollans-La Motte Chalancon-Die.**

b) Géochimie des terres rares.

Une seule analyse de terres rares est disponible aujourd'hui, compte tenu des problèmes de mise en solution des barites (s.s.). Elle concerne une célestite assez substituée. Les teneurs et le profil des spectres, normalisés au shale européen (Haskin et Haskin, 1966) et à la moyenne des Terres Noires (cette étude) sont reportés tableau 4 (Annexe) et figure 18 A et B.

Les teneurs brutes des terres rares de la célestite sont beaucoup plus fortes que celles des carbonates avec une somme égale à 47 ppm. Ceci s'explique principalement par des valeurs plus élevées en cérium et néodyme. Les terres rares ont un rayon ionique, généralement supérieur à 1Å ; leur coprécipitation avec les sulfates est donc facilitée étant donné la taille des rayons ioniques du baryum et du strontium, par rapport à celle du calcium.

Le profil du spectre est sensiblement le même que celui des carbonates. Calcite et célestite ont vraisemblablement précipité dans des conditions réductrices (cf. carbonates) assez semblables. Les anomalies positives en cérium et en europium sont également plus marquées que dans le cas de la calcite et les rapports Ce/La et Eu/Sm sont très élevés (respectivement 36,8 et 7,1 contre 10 et 1, en moyenne, dans la calcite).

c) Géochimie isotopique du soufre.

Les données isotopiques sont à peine plus nombreuses que pour les terres rares. Elles montrent, cependant, une très bonne homogénéité, avec un écart inférieur à l'erreur expérimentale (égale à 0,3‰). Deux barites appartenant à la catégorie des grands cristaux tabulaires ont été analysées et les résultats sont les suivants :

	$\delta^{34}\text{S}/\text{CDT}$
BU2	+ 15,4 ± 0,3 ‰
BU15	+ 15,2 ± 0,3 ‰

Le soufre des sulfates peut avoir principalement trois origines :

- il est issu de la précipitation directe des sulfates marins,
- il résulte de l'oxydation du soufre réduit d'origine marine produit par les bactéries sulfato-réductrices,

- il résulte de l'oxydation du soufre réduit transporté par les solutions hydrothermales comme ceci a été proposé dans le cas des dépôts sulfurés de Rammelsberger ou de Silvermines (voir Willan et Coleman, 1983).

En dépit de l'absence de données complémentaires brutes ou de données thermométriques dont Arnold (1982) a démontré l'intérêt, ces valeurs sont du même ordre que celles des eaux marines jurassiques (Figure 32 : Claypool et al., 1980). *L'hypothèse la plus simple consiste donc à envisager une précipitation directe des minéraux sulfatés à partir des sulfates marins non réduits*, comme dans le cas des barites associées aux dépôts sulfurés de Silvermines (Coomer et Robinson, 1976 ; Boyce et al., 1983) ou Bleiberg (Schroll et al., 1983).

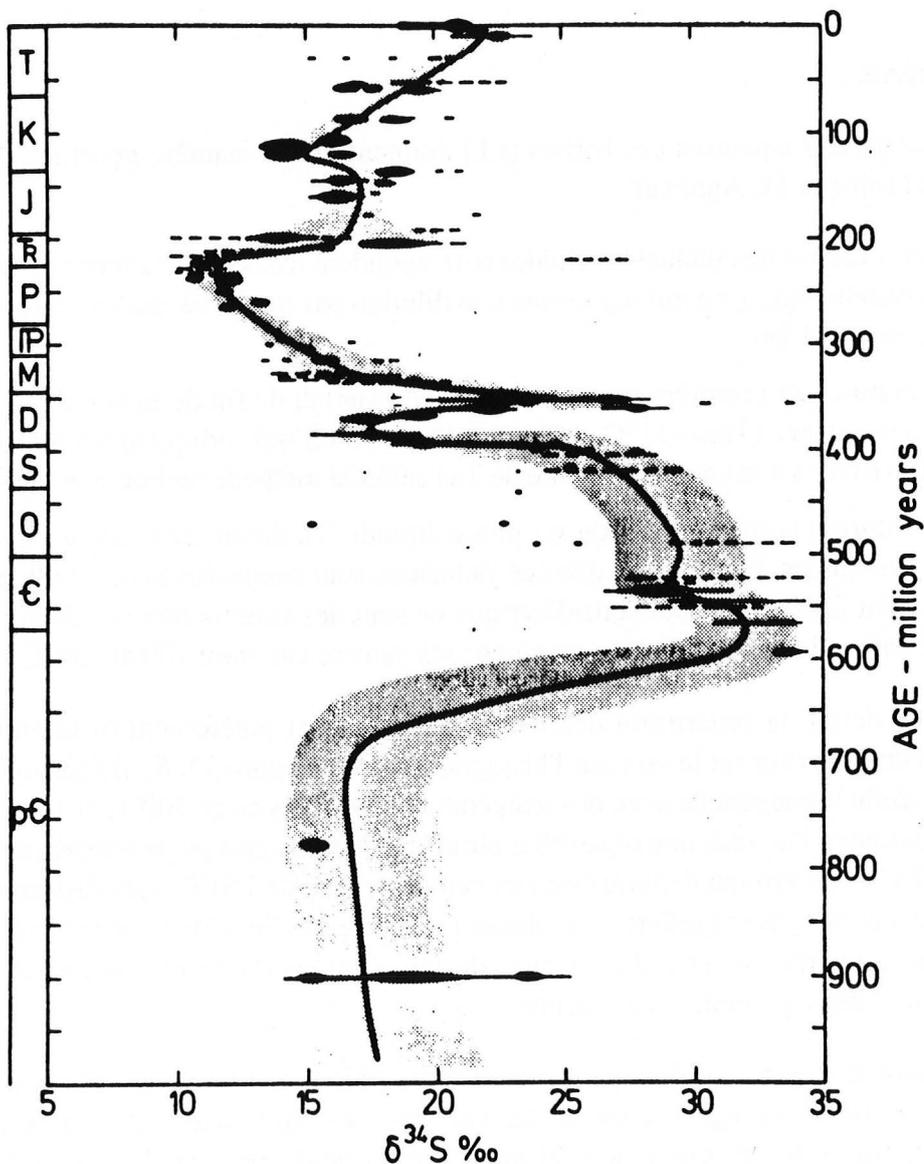


Fig. 32 : Valeurs des isotopes du soufre des eaux marines au cours des temps géologiques d'après Claypool et al. (1980).

Bien que nous ne possédions aucune précision concernant les valeurs isotopiques du soufre des barites relictuelles, on peut présumer que leur précipitation est intervenue à partir des sulfates marins. En conséquence, il est impossible d'imaginer que les grands cristaux tabulaires soient issus de la dissolution-recristallisation des phases relictuelles sinon leurs valeurs isotopiques seraient nettement plus élevées, à cause des phénomènes de fractionnement au cours de la précipitation.

d) Etude des inclusions fluides.

Les conditions d'étude et l'appareillage utilisé par N. Guilhaumou à l'Ecole Normale Supérieure pour la détermination et l'analyse des inclusions fluides, sont décrites en annexe. Les résultats présentés ici sont le fruit d'une réflexion commune.

- Cas général.

Les inclusions aqueuses des barites (s.l.) donnent, d'une manière générale, des résultats homogènes (Tableau 11, Annexe) :

- Toutes les solutions des inclusions fluides correspondent à des eaux faiblement salines (0,5 à 1,5% équivalent NaCl), ce qui représente une dilution par rapport à une eau de mer classique de l'ordre de 2 à 6 fois .
- Les températures de première fusion de mélange (T_{fm}) et de fin de fusion de la glace (T_{mi}) donnent des valeurs ($T_{fm} = -21^{\circ}\text{C}$ et $T_{mi} = -0,3^{\circ}\text{C}$ à -1°C) qui indiquent un mélange simple $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (KCl). La salinité est déduite de T_{mi} selon la méthode de Potter et al. (1978).
- La température d'homogénéisation en phase liquide T_h donne des valeurs minimales de piégeage des fluides. Etant donné que ces inclusions sont supposées syncristallines et que les pressions sont faibles, on peut considérer que ce sont des valeurs proches de la température de cristallisation du minéral. Elles sont comprises dans ce cas entre 100 et 150°C.

Dans le détail, la répartition des températures T_h est légèrement différente selon les échantillons comme on peut le voir sur l'histogramme de la figure 33. Seul l'échantillon BU8C montre une réelle homogénéité avec des températures groupées entre 100°C et 130°C. BU2C et PY15B1 montrent à l'inverse une répartition bimodale avec un groupe de températures centrées sur 110-120°C et un groupe de températures centrées sur 140-150°C. Ces différences restent cependant ténues et peuvent refléter une chronologie de cristallisation pendant l'évolution d'un fluide qui se refroidit ou de faibles écarts de température du fluide, plutôt qu'une réelle distinction entre deux générations de barites.

L'hypothèse d'un ré-équilibre des inclusions fluides aqueuses, quand les minéraux se sont trouvés enfouis en diagenèse profonde, n'est pas à exclure, mais il est clair qu'il n'existe nulle trace de fentes de retrait qui pourraient en attester ou de *necking-down* (voir Darimont et Coipel, 1982). En conséquence, ces températures ont été interprétées en terme de température minimale de piégeage, d'autant qu'elles sont en parfait accord avec l'étendue de la solution solide.

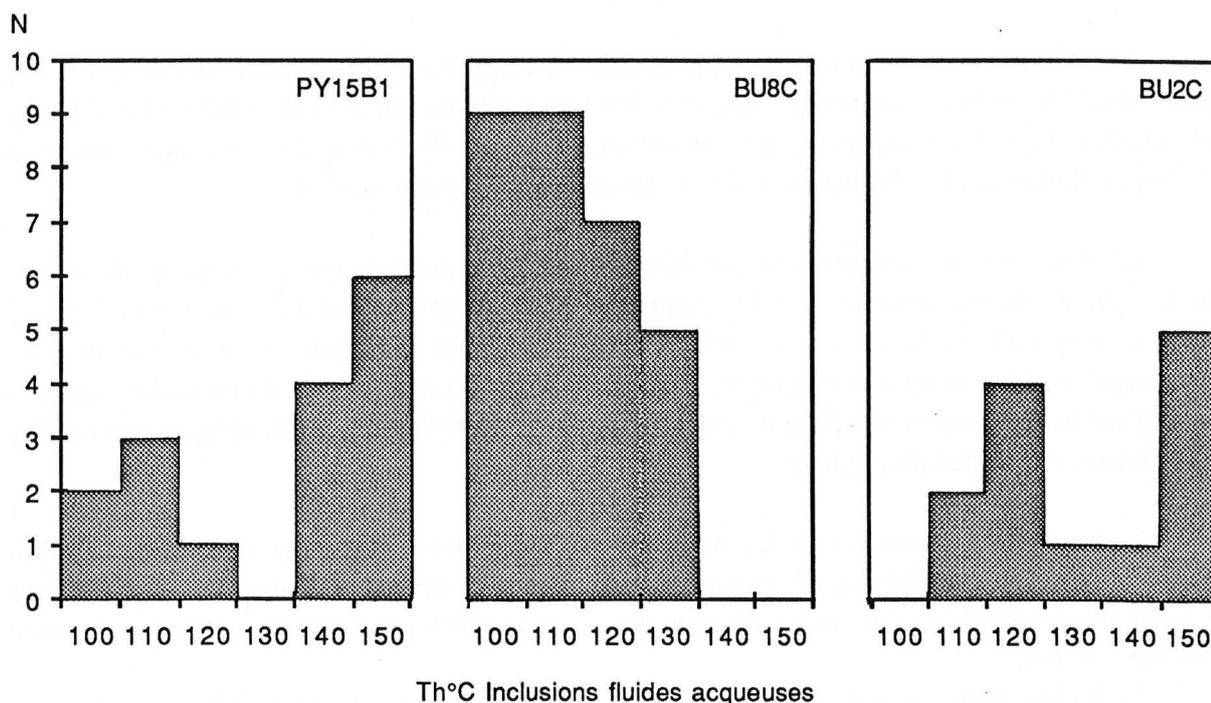
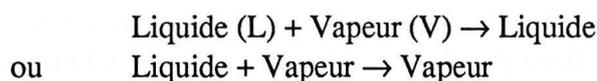


Fig. 33 : Histogramme de répartition des températures d'homogénéisation mesurées sur les inclusions fluides aqueuses de différentes barites (s.l.).

La présence d'inclusions fluides d'hydrocarbures est décelée grâce au phénomène de fluorescence UV, qui leur est propre. Les inclusions fluides d'hydrocarbures liquides (Tableau 11, Annexe) indiquent des températures peu différentes (135°C) de celles des inclusions fluides aqueuses.

La température de transition de phases :



dans le cas du refroidissement d'inclusions à phase gazeuse dominante, de type G (90% de gaz au moins) et LG (mélange de gaz et de liquide par piégeage hétérogène), est fonction de la nature même des hydrocarbures. Celle-ci indique un mélange constitué essentiellement de méthane (CH_4) avec une faible proportion d'hydrocarbures plus lourds comme l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8) et/ou d' H_2S (surtout dans le cas de BU8C) et de CO_2 .

Les compositions exactes ont été déterminées par spectrométrie Raman (Tableau 12, Annexe). Elles se caractérisent par de très fortes teneurs en méthane (92 à 96 %), particulièrement homogènes (écart maximum 4 %) complétées par une faible quantité d'éthane et de propane (2 à 3 %). Aucune trace de CO₂, N₂ n'est décelée.

L'évolution de la matière organique piégée sous forme d'hydrocarbures liquides avec une proportion de méthane est compatible avec les températures voisines de 150°C et évoque un climat de catagenèse comparable, dans le bassin, au secteur de Remuzat par exemple, étudié en 1974 par Barlier et al. (Guilhaumou, 1987 : communication personnelle).

L'abondance du méthane peut être liée à d'autres phénomènes que le craquage thermique de la matière organique résiduelle. On connaît aujourd'hui parfaitement l'existence et l'activité de bactéries méthanogènes (in Oremland et al., 1979) qui utilisent également la matière organique comme source énergétique. Plus récemment, la découverte de nouvelles sources hydrothermales (Paul et al., 1984 et 1985 ; Kulm et al., 1986) permet d'envisager une origine directement exhalative du méthane.

Les solutions aqueuses et les hydrocarbures ont des différences de compressibilité importante. Si on considère qu'ils ont été piégés dans les mêmes conditions PT, la différence entre leurs températures d'homogénéisation nous permet d'estimer la pression de mise en place (Barlier, 1974).

Le faible écart entre les températures des deux types d'inclusions indique une faible pression dans l'environnement de cristallisation, inférieure à 200 bars (N. Guilhaumou, 1986 : communication personnelle) soit l'équivalent d'environ un kilomètre d'eau et sédiment. Dans le cas des Terres Noires, l'épaisseur de la tranche d'eau, estimée entre 900 et 1500 m au centre du bassin (lieu d'échantillonnage), permet à elle seule d'expliquer ces faibles pressions et témoigne, par le fait, d'une précipitation de la barite en subsurface, près de ou à l'interface eau-sédiment. Ces données barométriques sont particulièrement cohérentes avec les données isotopiques du soufre.

Ainsi, cette température de 100° à 150°C implique un phénomène géothermique anormal puisque la température des fonds océaniques est susceptible de se situer entre 4°C et 12°C.

- Cas d'une concrétion périadiapirique.

L'échantillon PB3 se distingue nettement des autres (Tableau 11, Annexe) par une assez forte salinité (15% équivalent NaCl), soit environ cinq fois celle d'une eau de mer. Il existe parallèlement un abaissement du point de première fusion (sous l'eutectique de -21,1°C du système NaCl-H₂O) à -40°C significatif de la présence de sels chlorés de type CaCl₂ et MgCl₂ en solution (Bossi, 1972 ; Sabouraud, 1975 ; Guilhaumou, 1982).

Les températures minimales de piégeage Th (Figure 33) des inclusions fluides aqueuses sont réparties en deux familles : la première correspond à des températures inférieures à 80°C et la deuxième à des températures légèrement plus élevées (100°C à 120°C). Les inclusions fluides d'hydrocarbures présentent également des températures d'homogénéisation très basses (60°C),

proches de la première famille d'inclusions aqueuses. Elles sont caractérisées par une fluorescence importante qui correspond vraisemblablement à la présence d'hydrocarbures lourds ($> C_4H_{20}$).

Cette concrétion a été échantillonnée en proximité immédiate du diapir de Propiac et les caractères propres de ses inclusions fluides permettent d'établir, en complément des autres données, le type de relation entre les mouvements halocinétiques et la minéralisation.

3. Mode de formation des sulfates.

L'étude du mode de formation des sulfates de baryum-strontium est déterminante pour la compréhension du système puisque ces minéraux ne sont pas particulièrement classiques en environnement sédimentaire.

a) *Formation en environnement diagénétique.*

La formation de la barite est :

- extrêmement limitée en **diagénèse précoce**.

En effet, la concentration en ions baryum est très faible dans l'eau de mer ($\approx 10^{-7}$ ppm) et le produit de solubilité de la barite est très bas ($\approx 10^{-10}$). Il faudrait donc un volume d'eau considérable, pour espérer précipiter une quantité infime de barite. En environnement sédimentaire pourtant, de nombreux cas de nodules barytiques ont été décrits mais une revue détaillée des "fournisseurs" de baryum (Pailleret, 1983 et Hite-Prat, 1985) a montré, dans le cas des sources barytiques de l'Aptien-Albien de la fosse vocontienne, qu'il était nécessaire d'invoquer une origine allochtone de cet élément.

- possible en faible quantité, en contexte de **diagénèse plus tardive**, par concentration du baryum dans les fluides résiduels par désorption des argiles par exemple. Cependant, la quantité de sulfate disponible (Figures 34 et 35) et les possibilités de migration d'éléments (porosité réduite) deviennent quasiment nuls. Dans ce contexte, la barite précipitera sous forme de microcristaux disséminés, ce qui ne rend pas compte des concentrations observées dans les concrétions.

b) *Formation en environnement hydrothermal.*

La formation des minéraux sulfatés est classique, en contexte hydrothermal, du fait d'une plus grande disponibilité en ions nécessaires à leur formation. La barite se forme à partir d'un baryum profond, issu des volcanites, comme en contexte de rides.

En contexte de marge, elle représente aussi un constituant majeur de minéralisations ou de gangues d'un certain nombre de dépôts hydrothermaux où elle est fréquemment associée aux métaux de base :

- Les dépôts synsédimentaires exhalatifs (Sedex) à Pb-Zn-Ba.

- Les dépôts carbonatés épigénétiques de type Mississippi Valley à Pb-Zn-Ba.

Ces gisements présentent un certain nombre de similarités avec le milieu de formation des Terres Noires, et seront, en conséquence, étudiés plus en détail ultérieurement.

Enfin, des minéralisations (non économiques) de sulfures et de sulfates de baryum-strontium ont été découvertes en association avec des sources hydrothermales (Paull et al., 1984).

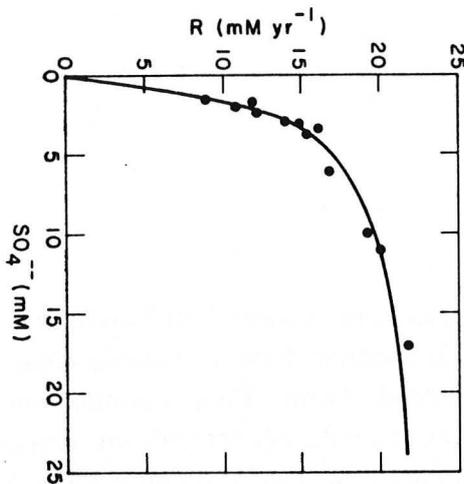
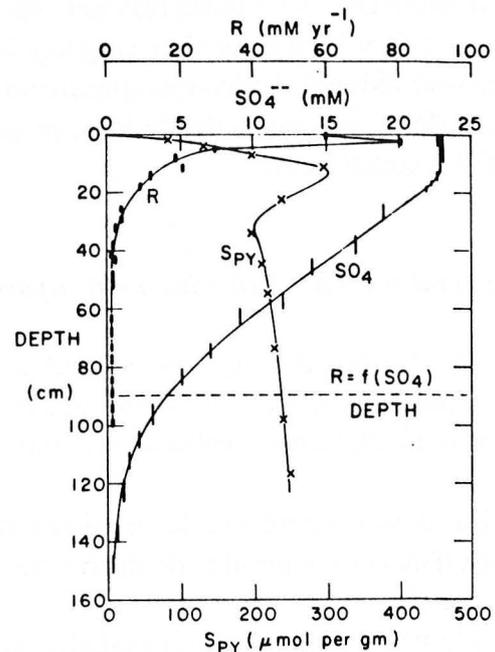


Fig. 34 : Vitesse de réduction bactérienne (R) mesurée à partir de traceur ^{35}S , en fonction de la concentration en sulfates. Données issues de Westrich (1983) d'après Berner (1984).

Fig. 35 : Sulfates dissous (SO_4^{2-}), vitesse de réduction des sulfates (R) et soufre de la pyrite (S_{PY}) exprimés en fonction de la profondeur de sédiments à Long Island Sound (FOAM Sites). La profondeur intitulée $R=f(\text{SO}_4)$ représente le niveau à partir duquel les sulfates dissous atteignent des valeurs suffisamment faibles pour affecter significativement leur vitesse de réduction. Données issues de Westrich (1983) d'après Berner (1984).



c) *Conclusions.*

Les sulfates de baryum-strontium représentent ici une **solution solide barite-célestite très étendue avec une lacune des termes les plus intermédiaires et une correspondance entre les faciès de cristallisation et les niveaux de substitution.** Ce caractère, extrêmement rare dans la nature, rappelle celui de la solution solide du district fluoré de Tunisie Nord-Orientale (Boulhel, 1985). D'autre part, les seules solutions solides expérimentales réellement continues ont été obtenues en synthèse hydrothermale (Brower, 1973), du fait des solubilités, globalement inverses, de la barite et de la célestite.

L'importance de la substitution baryum-strontium dans les sulfates des concrétions constitue donc un argument de poids en faveur d'une hypothèse hydrothermale.

D'ailleurs, parmi le cortège des éléments traces, le **zinc** apparaît être un élément fréquemment détecté, à des **teneurs souvent élevées (jusqu'à 2,4 %).**

Les grands cristaux tabulaires, qui correspondent à la plus grande part des sulfates, présentent des **formes d'équilibre**, de croissance lente à partir d'une **solution chaude** (entre 100° et 150°C), relativement **peu salée** (0,5 à 1,5 % équ. NaCl). La précipitation entre le **baryum d'origine inconnue** (mais vraisemblablement profonde) et les **sulfates marins** (isotopes du soufre) se situe par conséquent à un **niveau exhalatif ou en subsurface**. L'estimation barométrique ($P < 200$ bars) confirme cette observation étant donné l'épaisseur de la colonne d'eau (comprise entre 900 et 1500 m).

Les sulfates des concrétions proches du diapir de Propiac montrent des caractères propres qui seront discutés ultérieurement.

La présence de reliques et "d'agrégats bréchiques" à différents stades de la formation de la minéralisation témoignent de l'évolution complexe de la concrétion et des **phénomènes de dissolution-cristallisation**, liés ou non à des **phases de déformation**.

Les **lamelles de célestite** sont postérieures aux grands cristaux tabulaires de barite (s.s.) et cristallisent soit en continuité, soit par **nucléation hétérogène et croissance épitaxique sur la barite**. Cet ordre de cristallisation est compatible avec la concentration du strontium dans la phase liquide résiduelle au cours de la précipitation.

II.3. LES SULFURES.

1. Pétrologie et minéralogie.

Les sulfures des concrétions s'expriment toujours sous forme de pyrite, excepté dans une concrétion où la galène est identifiée et dans des amas de nodules où le sulfure de fer est exprimé sous forme de marcasite.

a) Localisation de la pyrite.

La pyrite se trouve :

- principalement dans le cortex argilocarbonaté, autour de l'axe central,
- et plus accessoirement dans la partie centrale, entre des joints de grains de sulfates, ou dans des fractures tardives qui affectent à la fois le cortex et la minéralisation.

Dans la partie corticale, les grains de pyrite sont généralement de petite taille (10 μm à plusieurs centaines de micromètres), plus ou moins uniformément disséminés. Leur taille et leur densité de répartition augmentent de l'extérieur vers l'intérieur, à proximité de l'axe central autour duquel les cristaux s'agrègent et dessinent une véritable frange pyriteuse (Figure 14 et Photo 24).

La taille de cette frange dépend du diamètre de la concrétion. Elle est généralement inférieure à un centimètre mais elle peut s'épaissir considérablement et constituer des petites poches plus ou moins densément pyritisées, au sein même du cortex.

Quand la pyrite est le minéral dominant de la concrétion, l'absence de sulfates ou de carbonates dans la partie centrale est presque systématique et la concrétion ressemble alors à un véritable amas pyriteux dont la taille peut atteindre un quart à un demi mètre cube. Les concrétions de ce type sont très fréquemment altérées quand elles sont observées à l'affleurement.

La frange pyriteuse laisse apparaître les cristaux les plus automorphes et de tailles les plus importantes (quelques centaines de microns) du côté interne, à la limite entre le cortex et la partie centrale. De plus rares cristaux, automorphes et isolés, peuvent cristalliser au sein de la calcite palissadique, au voisinage immédiat de la frange pyriteuse.

Dans certaines petites concrétions tubulaires (près de Cornillac), les cristaux peuvent atteindre une taille considérable (de quelques millimètres à plusieurs centimètres) qui s'accompagne d'un caractère très automorphe. Dans ce cas, le ou les monocristaux massifs qui remplacent la frange présentent une limite tranchée avec le cortex de la concrétion et possèdent un coeur dont la zone centrale baryto-calcitique constitue le remplissage (Photo 25).

Par ailleurs, la pyrite peut également se trouver en position de remplissage dans des empreintes de minéraux dissous (pseudomorphoses) (Photo 26).

Dans la zone centrale, des agrégats de grains alignés, plus ou moins jointifs, automorphes, d'une taille de plusieurs centaines de microns forment des associations arborescentes avec les sulfates (Photo 27). De la même façon, de telles associations sont mises en évidence dans des concrétions où ces structures en gerbes sont inexistantes. Celles-ci se situent aux joints de grains de grands cristaux de sulfates maclés ou clivés et rappellent des réactions "coronitiques". Les grains de pyrite sont alors nettement moins automorphes, leur taille est beaucoup plus réduite (quelques microns) et ils forment des agrégats plus confus (Photo 28). L'exemple de la photo 26 pourrait correspondre au stade ultime de déstabilisation d'un sulfate qui préexistait dans le cortex.

Enfin, **des microfractures et des fentes tardives** sont également et partiellement remplies par de la pyrite. De prime abord, deux types de grains sont mis en évidence. En effet, de gros cristaux isolés se distinguent aisément de petits cristaux jointifs alignés (Photo 28). Ces alignements, plus ou moins continus, se suivent sur plusieurs millimètres et sont limités, en largeur, à un seul cristal (soit cent microns au maximum). La pyrite peut aussi remplir des fractures plus ou moins anastomosées qui dessinent parfois un véritable réseau de fractures pyritisées, au sein de concrétions bréchoïdes. Les parties corticales situées entre les fractures sont considérablement enrichies en pyrite.

b) Morphologie de la pyrite.

Quelle que soit la position des cristaux de pyrite dans la concrétion, leur habitus est toujours identique. En microscopie optique et électronique (balayage), les grains se caractérisent par une grande automorphie. Ils présentent des faces cubiques (Photo 30) et des faces pentagono-dodécaédriques (Photo 31) ou des associations de ces deux formes. Les faces cubiques sont fréquemment striées et parfois courbes (Photo 32), à l'inverse des faces dodécaédriques plutôt lisses.

L'absence de morphologie framboïdale reliée typiquement aux pyrites sédimentaires (Love et al., 1984) est notable.

Les cristaux présentent, à différentes échelles, un aspect vacuolaire :

- La pyrite peut être squelettique et remplie par de la calcite (Photo 32). La taille de ces véritables trous peut être de l'ordre du millimètre, voire du centimètre, si l'on considère de cette façon les petites concrétions à mégacristaux creux.
- En lumière réfléchie, le poli est généralement mauvais parce que les cristaux sont particulièrement spongieux (Photo 33). Les inclusions solides, et les vides qui en résultent après polissage mécanique, sont parfois alignés et semblent souligner des étapes de croissance dans un matériel partiellement solide. Les grains situés en bordure de l'axe central sont, par contre, beaucoup plus pauvres en inclusions, de telle sorte qu'il existe un mince ruban (quelques dizaines de microns) du cristal qui possède un meilleur poli. Ceci pourrait témoigner d'une croissance partielle en solution dans un vide.
- Des inclusions et des vides de plus petite taille sont également visibles en microscopie électronique à transmission et s'alignent plus ou moins selon des défauts plans (Photo 34). Ces inclusions ne sont pas actuellement identifiées du fait de leur taille (quelques dizaines d'angströms) qui nécessite une étude STEM avec microdiffraction et microanalyse.

Quelques cristaux zonés ont été mis en évidence dans certaines concrétions, grâce à une différence de teinte de réflexion du coeur par rapport à la périphérie du cristal.

La taille des grains et les gradients de concentration, les réseaux de fentes anastomosés cimentés par la pyrite, témoignent d'un style particulier de formation des phases sulfurées, qui peut se concevoir comme une imprégnation, à partir des zones internes de la concrétion partiellement vide, où se produit la percolation du fluide nourricier, vers le manchon cortical...

Photo 24 : Enrichissement progressif en pyrite de l'extérieur (bas) vers l'intérieur (haut).

Photo 25 : Petite concrétion (échantillonnée à Cornillac) dont le remplissage pyriteux correspond à plusieurs monocristaux automorphes autour d'un coeur de barite et de calcite.

Photo 26 : Cristaux de pyrite dans une empreinte de minéral dissous, en liaison avec la frange pyriteuse (FP).
CO : Cortex.

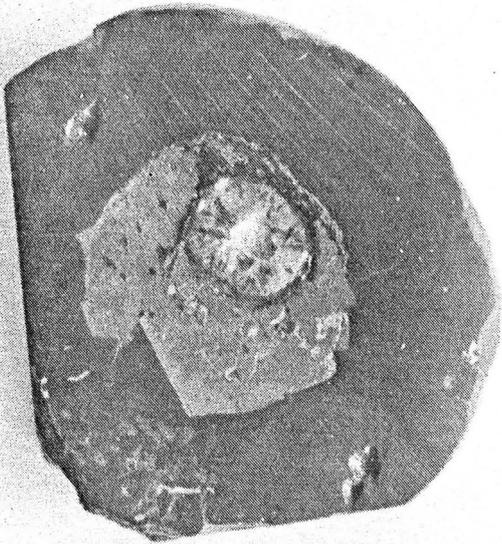


Photo 25

x 13

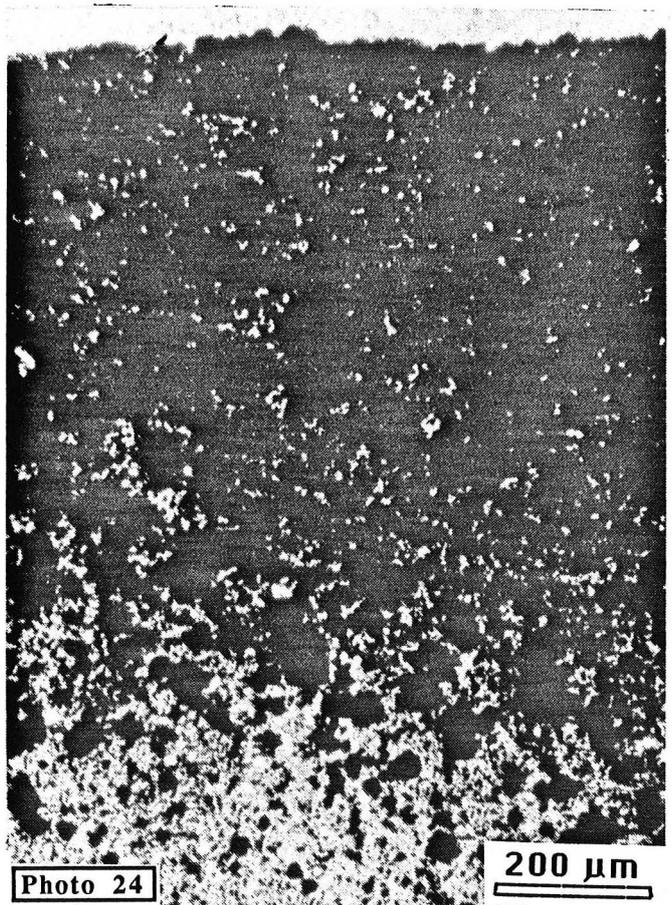


Photo 24

200 μm

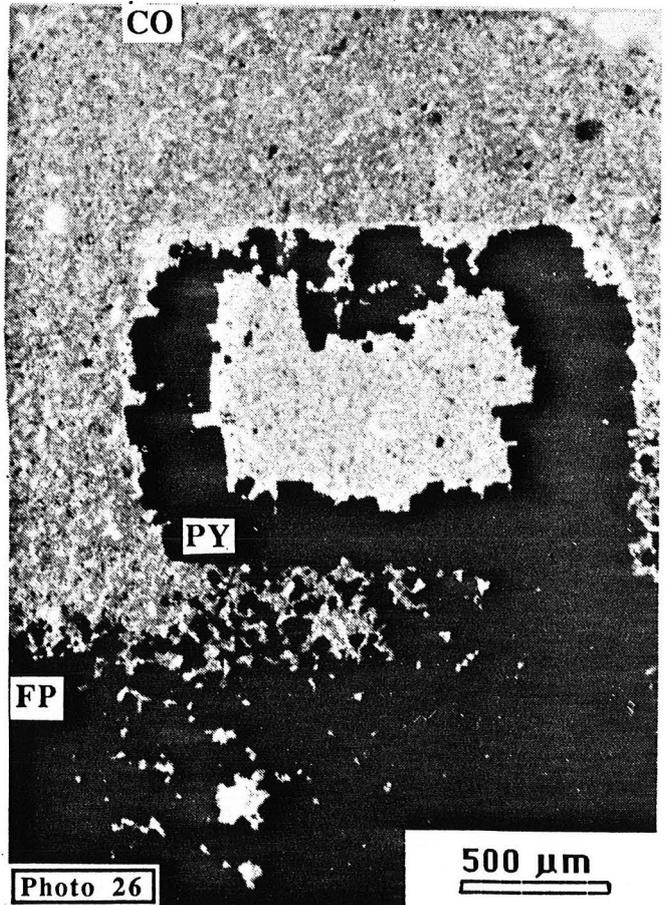


Photo 26

500 μm

Photo 27 : Assemblage arborescent de barite (BA) et de pyrite (P4).

Photo 28 : Agrégats de pyrite (P4) aux joints de grains des barites (BA). Noter la présence d'une minuscule frange de calcite entre la pyrite et la barite évoquant une réaction coronitique.

Photo 29 : Mise en évidence de deux types de cristaux de pyrite en fonction de leur habitus, leur répartition et leur aspect en lumière réfléchi. Les gros grains isolés correspondent aux cristaux précédemment décrits tandis que les petits grains, de meilleur poli et de teinte plus rosée, s'alignent dans des micro-fractures tardives (flèche).

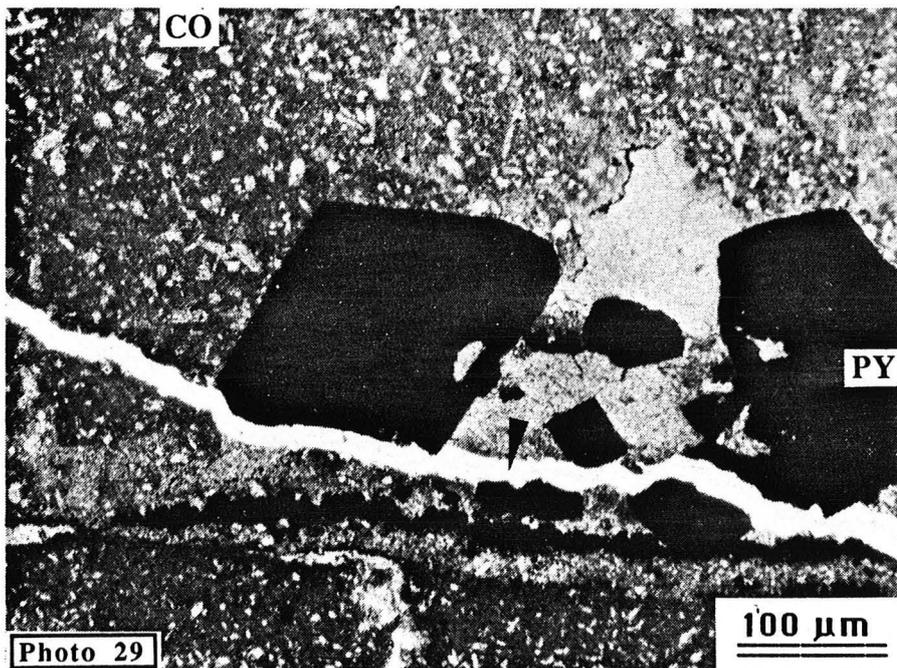
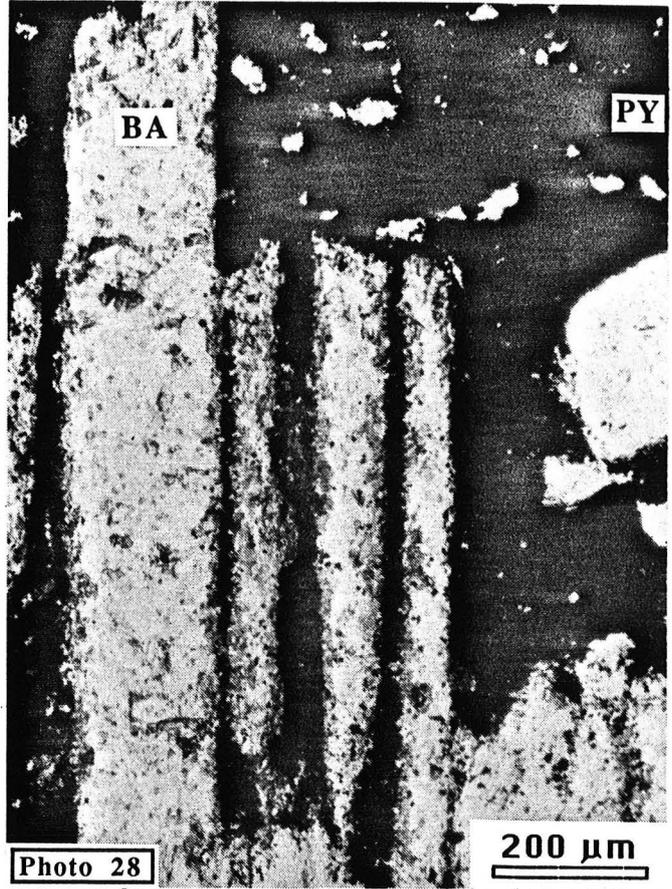
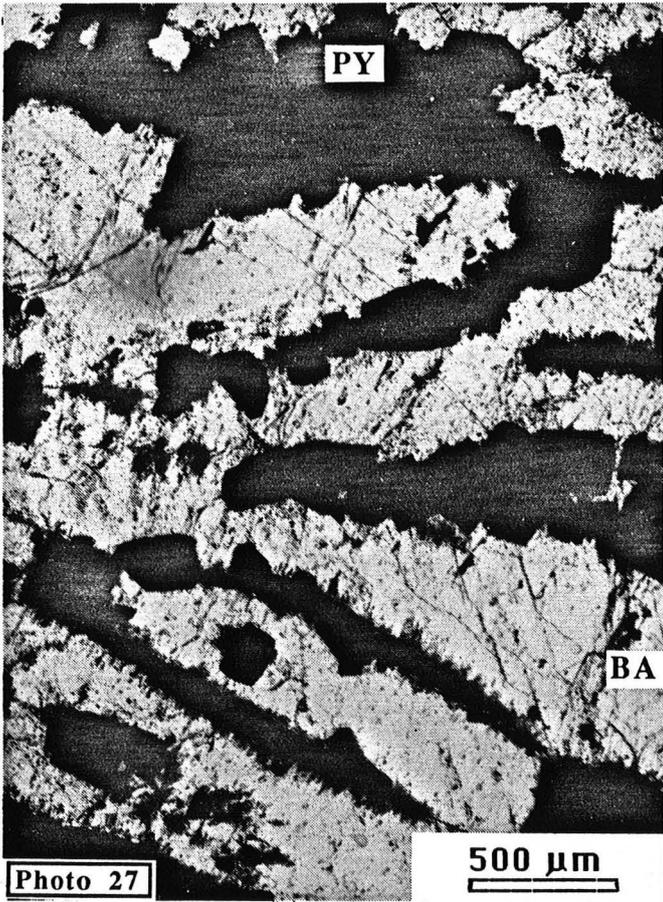


Photo 30 : **Morphologie** de la pyrite (microscopie électronique à balayage). Formes cubiques à faces (001) légèrement courbes.

Photo 31 : **Morphologie** de la pyrite (microscopie électronique à balayage). Noter la présence de faces (210) pentagono-dodécaédriques lisses sur lesquelles on trouve des empreintes de carbonates (clivages) et une plaquette (?).

Photo 32 : **Striation**, courbure et figures de croissance sur des pseudo-faces (001) de la pyrite (microscopie électronique à balayage).

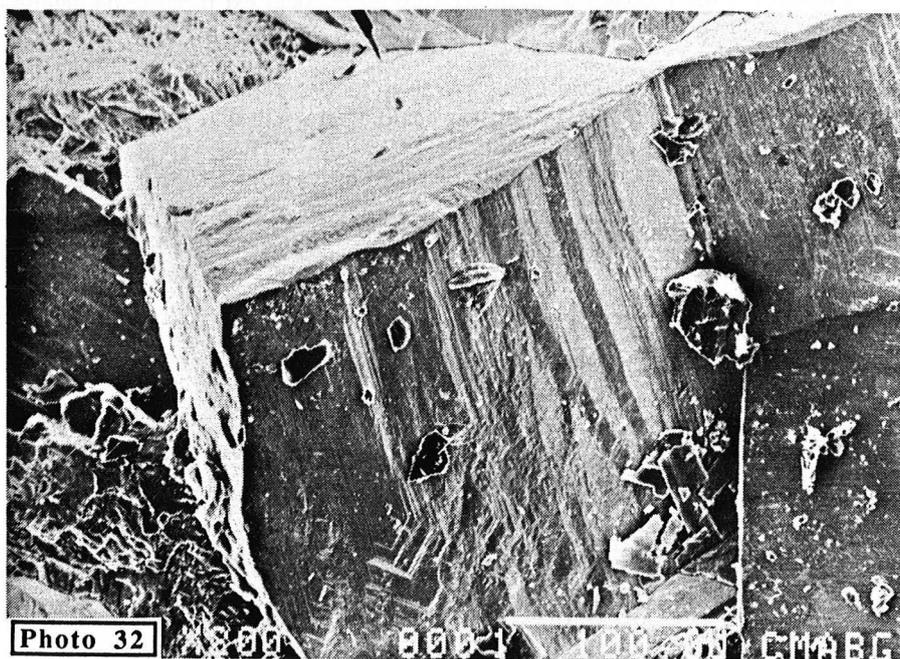
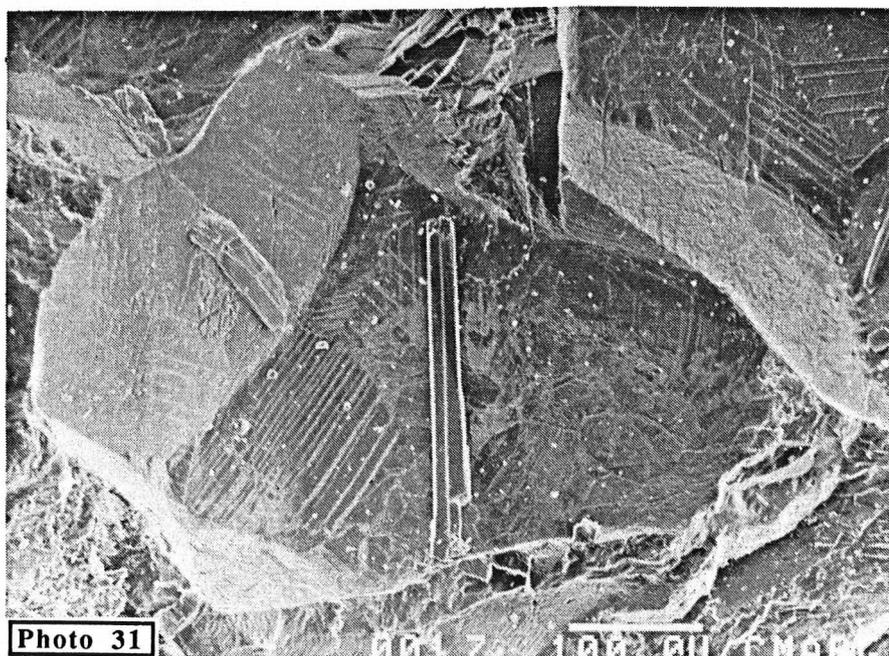
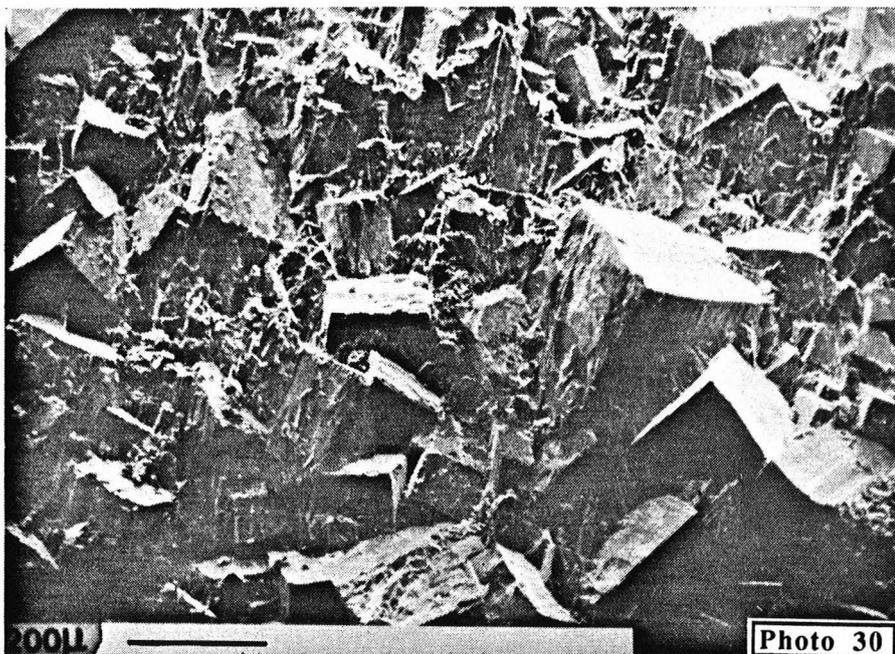
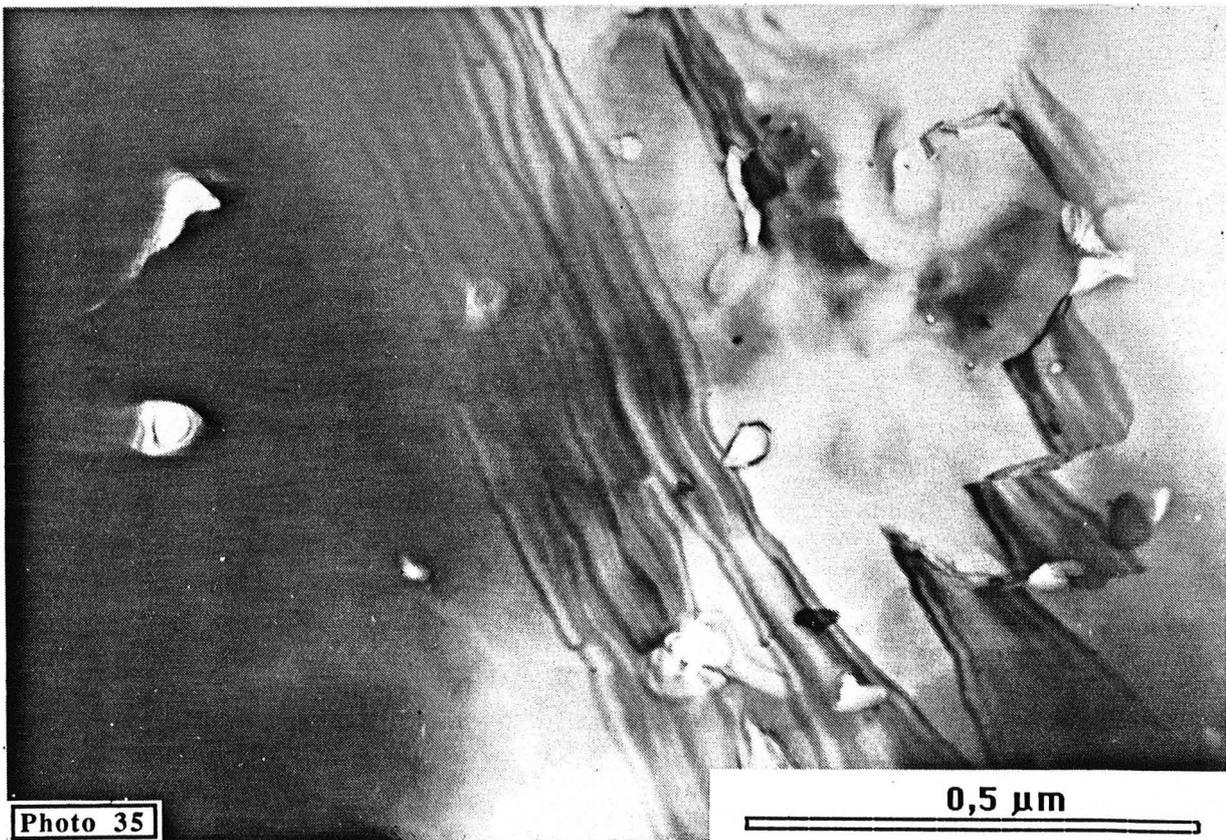
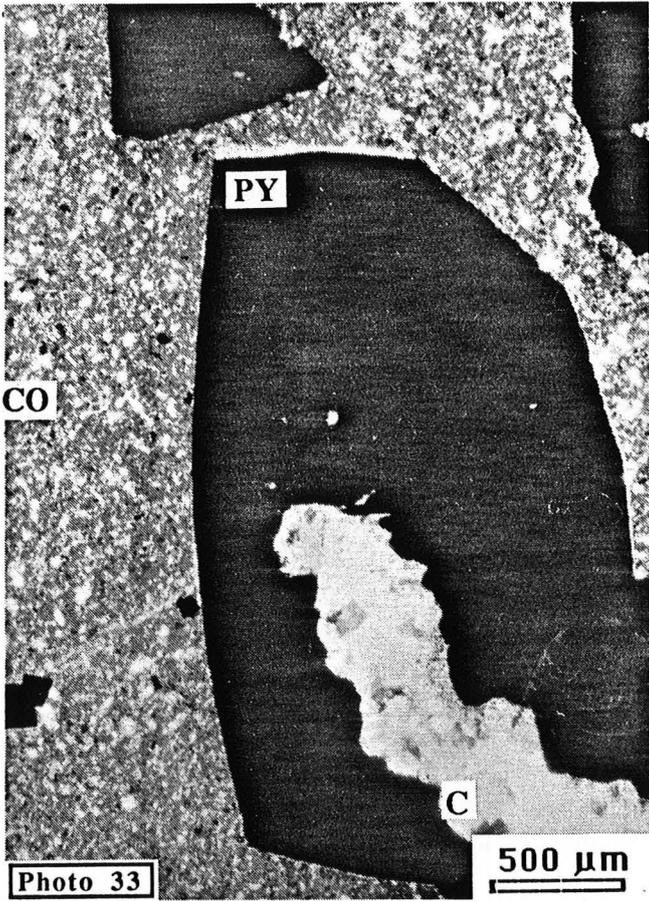


Photo 33 : Monocristal de pyrite (PY) dont le coeur est incrusté de calcite (C). CO : Cortex. Noter la frange palissadique de calcite en ombre de pression derrière la pyrite.

Photo 34 : Aspect vacuolaire de la pyrite en lumière réfléchie, après polissage mécanique. Le bord du minéral, en contact avec les minéraux de la partie centrale, présente souvent un meilleur poli.

Photo 35 : Aspect vacuolaire de la pyrite en microscopie électronique à transmission. Les inclusions solides, et les vides qui en résultent après amincissement ionique, sont fréquemment alignés avec des défauts plans, qui correspondent probablement à des domaines d'antiphases de déformation par glissement (Van Goethem et al., 1978).



Les morphologies décrites, en dépit des tailles très variables (quelques dizaines de microns à quelques centimètres), rappellent les caractéristiques des pyrites de Sierra de los Cameros, formées en environnement volcano-sédimentaire de rift (Arnold et al., 1980). Elles ont très certainement nécessité des conditions physico-chimiques de croissance et des facteurs de contrôle différents de ceux des pyrites sédimentaires.

2. Chimie des pyrites.

L'ensemble des teneurs des éléments traces (détectés) est reporté Tableau 13 (Annexe). Chaque élément est caractérisé par sa fourchette de teneurs et la moyenne correspondante est donnée dans le cas du cobalt, du nickel et de l'arsenic. Il existe un classement par concrétion et par famille.

a) *Caractères généraux :*

- Les pyrites des concrétions ont des teneurs en cobalt assez élevées et homogènes comprises entre 200 et 700 ppm.
- Elles sont également caractérisées par leur teneur en arsenic, plus variables (100 à 3250 ppm), mais toujours importantes.
- A l'inverse, le nickel n'est pas toujours détecté, comme le cuivre et le zinc qui sont plus accessoires. Le nickel peut cependant atteindre des valeurs proches de 1 atome %.
- Le contenu en sélénium est plutôt inhomogène et ses valeurs seront discutées ultérieurement.
- Le plomb et l'antimoine sont totalement absents, puisqu'ils n'ont jamais été détectés.

Dans le détail, le contenu en cobalt ne permet pas de distinguer les différents types de pyrites, car les teneurs sont globalement constantes. Par contre, l'arsenic et le nickel (et à un degré moindre, le cuivre) sont des éléments trace discriminants puisqu'ils peuvent être rapportés à différentes populations de pyrites qui s'apparentent grossièrement à celles décrites précédemment.

Un examen approfondi du tableau 13 (Annexe) permet de voir que certaines pyrites sont considérablement enrichies en arsenic (Figure 36), par rapport aux teneurs moyennes qui constituent un fond commun légèrement semblable à celui du cobalt. C'est le cas :

- Des cristaux de pyrites qui constituent les franges dans les concrétions BU2, BU8, BU15 et BU17.
- Des cristaux isolés du cortex de BU17 et de COR 557. De la même façon, ceux de BU2 montrent la même tendance ; si les teneurs sont légèrement plus basses, elles sont plus homogènes avec des valeurs plutôt élevées.
- Des coeurs de pyrites zonées de la concrétion PY26.

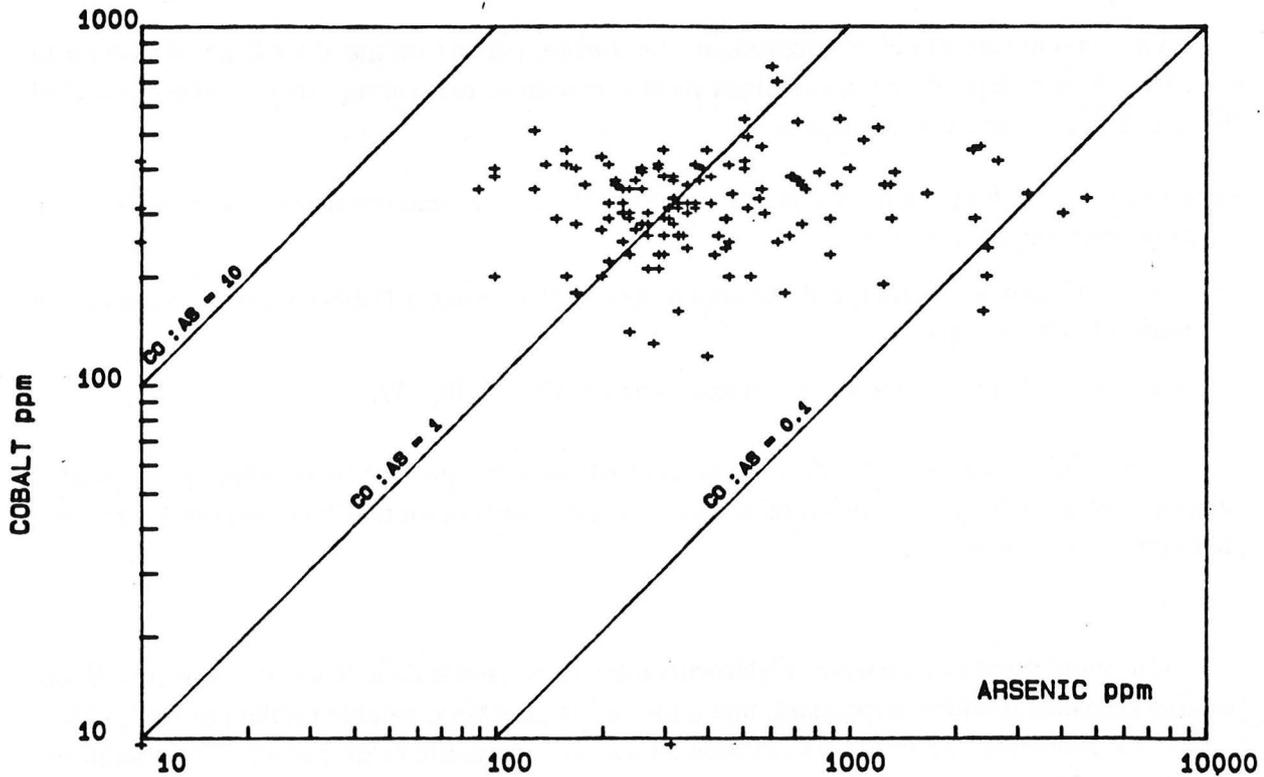


Fig. 36 : Répartition des analyses de pyrite dans un diagramme cobalt-arsenic, illustrant l'étendue et l'importance des teneurs en arsenic, pour des teneurs en cobalt assez constantes.

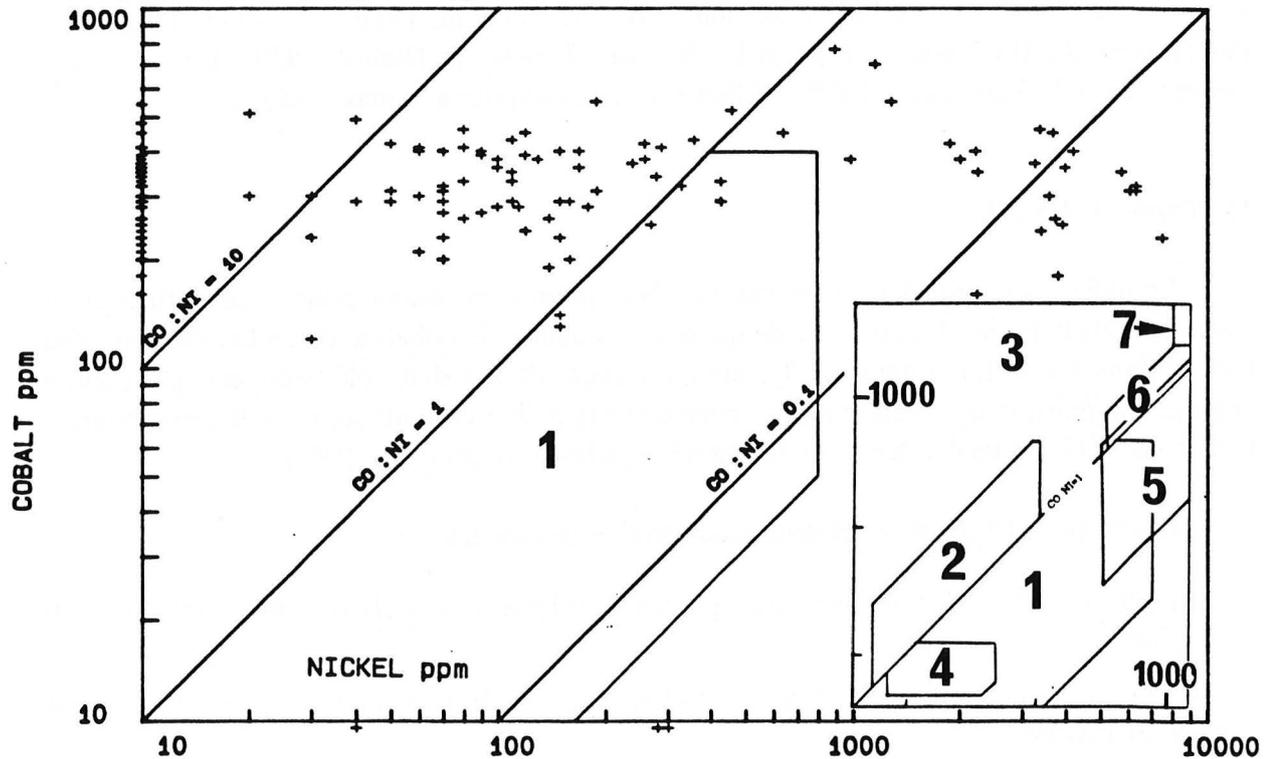


Fig. 37 : Répartition des analyses de pyrites dans un diagramme cobalt-nickel.

En encart : discrimination proposée par Willam et Hall (1980), 1- Pyrite sédimentaire et diagénétique, 2- Pyrite de veines hydrothermales, 3 - Pyrite de gisements stratiformes syngénétiques exhalatifs, 4- Pyrite de veines à Sn et Pb-Zn, 5- Pyrite de gisements carbonatés Pb-Zn, 6 -Pyrite de veines aurifères dans des granites, 7- Pyrite de gisements Cu-Ni dans des ultrabasites. Noter l'absence presque systématique de points dans le champ des pyrites sédimentaires et diagénétiques, et leur répartition préférentielle dans les champs des pyrites de veines hydrothermales, de gisements stratiformes exhalatifs et de gisements carbonatés Pb-Zn (Type épigénétique).

Le contenu en nickel est nettement plus faible, parfois même il n'est pas détecté à la microsonde. En dépit de cela, certaines pyrites montrent des valeurs très élevées en nickel (Figure 37), comme c'est le cas pour :

- Les cristaux des fentes tardives de la concrétion PY26. Ces teneurs sont alors corrélées avec des teneurs élevées en cuivre.
- Certains cristaux de la frange de la concrétion BU15, situés à l'interface frange-cortex, en position la plus externe.
- Des grains isolés dans le cortex des concrétions BU12 et COR 557.

Cette richesse en nickel induit des caractéristiques optiques très différentes par rapport à celles des autres cristaux, c'est-à-dire une couleur plus rosée et un meilleur poli qui les rendent plus facilement détectables.

Un grand nombre d'analyses d'éléments trace a été publié dans le cas des sulfures. Seuls certains éléments donnent, cependant, une information génétique valable (Willan et Hall, 1980), à cause de problèmes de variations locales de teneurs, d'atteinte et de maintien en conditions d'équilibre, ainsi que d'interactions complexes entre les éléments.

Les rapports Co:Ni et S:Se apparaissent, à ce titre, les plus adaptés et les mieux documentés (i.e. - Loftus-Hill et Solomon, 1967 ; Bralía et al. 1979 ; Willan et Hall, 1980 ; Pandelaï et al., 1983 pour le rapport Co:Ni - et - Hawlay et Nichol, 1959 ; Loftus-Hill et Solomon, 1967 ; Yamamoto, 1976 ; Willan et Hall, 1980 pour le rapport S:Se).

b) Rapport Co:Ni.

Le nickel et le cobalt sont des cations classiquement reconnus pour se substituer au fer divalent dans la pyrite. La présence de quantités mineures de cobalt et de nickel est tout à fait banale dans les sulfures naturels. Le comportement de ces deux éléments est, par contre, antagoniste puisque le cobalt tend à se concentrer dans la pyrite au cours de la cristallisation tandis que le nickel tend à se concentrer dans la pyrrhotite (Deer et al., 1967).

Les rapports Co:Ni caractérisent donc l'origine des pyrites :

- Un rapport Co:Ni < 1 correspond aux pyrites dont l'origine est clairement sédimentaire ou diagénétique.
- Un rapport compris entre 1 et 5 correspond aux pyrites de gisements filoniens et de veines hydrothermales.
- Un rapport compris entre 5 et 50 correspond à des pyrites de dépôts massifs sulfurés.

Les différents types de pyrite, précédemment décrits, possèdent un rapport Co:Ni pratiquement toujours supérieur à 1 (Figure 37), qui peut atteindre une valeur proche de 25 (ou plus, quand le nickel n'est pas détecté). Cette grande variabilité est évidemment liée à celle

des teneurs en nickel. Ainsi, les analyses des pyrites de concrétions s'apparentent principalement à celles des gisements massifs sulfurés et se situent systématiquement hors du champ des pyrites sédimentaires.

Lors de la formation de la pyrite sédimentaire, les rapports Co:Ni et les teneurs brutes en cobalt et nickel paraissent contrôlés, au moins en partie, par leurs concentrations dans les sédiments adjacents (Bralia et al., 1979), ce qui implique une corrélation importante entre les deux éléments ($r = 0,93$). Ils sont systématiquement non corrélés ($r = 0,07$) dans les pyrites analysées. Et si les rapports Co:Ni des pyrites sédimentaires et de leurs roches encaissantes sont du même ordre de grandeur, les rapports Co:Ni des cortex de concrétions et des marnes, respectivement égaux, en moyenne, à 0,28 et 0,24 se distinguent nettement des rapports Co:Ni des pyrites des concrétions.

c) *Le rapport S:Se.*

Les rapports S:Se des pyrites étudiées sont très variables puisque les teneurs en sélénium se situent très souvent au dessous des limites de détection. Quand ces rapports sont possibles à établir, ils sont généralement bas (compris entre 2.500 et 67.000 avec une moyenne de 15.000 environ) par rapport aux valeurs de la littérature (Tableau 14, Annexe). Les valeurs simulées, dans les cas de pyrites où le sélénium est détecté, mais non mesurable, devraient être forcément plus élevées mais ceci n'est pas rédhibitoire : En effet, Edward et Carlos (1954) remarquent que, si de faibles rapports prouvent une origine hydrothermale ou magmatique, de hauts rapports (près de 100.000) ne témoignent pas nécessairement d'une origine sédimentaire (Loftus-Hill et Solomon, 1967).

D'une manière générale, les rapports S:Se sont donc compatibles avec des rapports S:Se d'origine hydrothermale mais leur utilisation reste dangereuse et critiquable dans cette étude, compte tenu des valeurs mêmes du taux de sélénium et de l'absence de reproductibilité des résultats. Par ailleurs, Auclair et al. (1987) ont récemment mis en doute la validité de l'information génétique apportée par ces rapports S:Se, notamment dans le cas de dépôts hydrothermaux de haute température (East Pacific Rise, 13° N).

d) *L'arsenic.*

Les valeurs mesurées en arsenic (Tableau 13, Annexe) sont élevées et comprises entre 100 et 3250 ppm.

L'arsenic est un élément non métallique dont la valence et le comportement vis-à-vis des autres éléments sont ambigus. Cet élément est incompatible avec les structures des silicates, des sulfates et des carbonates mais il peut facilement se combiner avec le soufre, le sélénium et le tellure (Bothorel et al., 1958).

Ses combinaisons avec le soufre résultent soit de substitutions et l'arsenic se comporte comme un anion (dans le cas du mispickel, par exemple), soit de simples liaisons covalentes, et l'arsenic se comporte comme un cation (dans le cas du réalgar As_2S_2 ou de l'orpiment As_3S_2).

L'arsenic et la matière organique sont clairement liés bien que les valeurs restent faibles (respectivement 10 ppm et 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, pour la matière organique d'origine animale et végétale ; Bothorel et al., 1958). L'arsenic est ainsi préférentiellement lessivé à partir de l'altération des sédiments et de la décomposition de la matière organique et peut se concentrer dans des minéraux sulfurés ou dans certaines eaux (jusqu'à 70 mg/l dans les eaux italiennes de Roncigno ; Bothorel et al., 1958).

Peterson et Carpenter (1986) ont mis en évidence un maxima dans les profils de teneurs de l'arsenic au sein des eaux interstitielles de Washington Coast. Il se situe très près de l'interface eau-sédiment (à 1cm) et trouve une explication dans le gradient redox qui s'établit à travers la zone de mélange entre les deux milieux. Les concentrations sont toujours inférieures à 100 ppm alors que les sédiments terrigènes non enrichis possèdent un fond commun de 5 à 8 ppm, auquel peut s'ajouter un arsenic d'origine diagénétique et anthropogénique .

En fait, l'arsenic est fréquent à faible concentration (12-13 ppm en moyenne dans les shales : Tourtelot, 1964) en environnement sédimentaire. Par contre, son enrichissement est souvent lié ou décrit dans des sédiments hydrothermaux, dans des nodules ferromanganésifères ainsi que dans des sédiments oxiques (voir Peterson et Carpenter, 1986).

Une pyrite sédimentaire ne présente jamais de teneurs en arsenic aussi élevées que celles que nous décrivons. Ainsi puisque l'arsenic et la pyrite montrent une réelle tendance à co-précipiter (Belzile et Lebel, 1985), l'absence d'arsenic dans la pyrite reflète, par conséquent, l'absence ou la faible teneur de cet élément dans le milieu de dépôt ou dans le fluide minéralisateur..

Dans l'état actuel de notre travail, nous n'avons pas de renseignements sur la position de l'arsenic dans la structure de la pyrite. S'agit-il d'une réelle solution solide ou d'un mélange intime entre la pyrite et un mispickel cryptocristallin, que la résolution de la microsonde ne permet pas de visualiser ? Cet élément paraît, il est vrai, se concentrer dans des microzones (à l'échelle de la microsonde) puisque la zonation décelée dans certains cristaux correspond à une zonation chimique.

A ce jour, seule une étude STEM permettrait de connaître la nature des micro-inclusions et de répondre précisément à cette question. La densité de répartition des inclusions solides est parfois importante, mais leur taille reste encore inférieure à la résolution de la diffraction électronique au TEM. Si ces inclusions représentaient une fraction calcitique piégée pendant la croissance, la présence d'arsenic dans la structure même de la pyrite serait indubitable, de par son absence dans les inclusions. Mais il est probable, compte tenu du comportement de l'arsenic, d'imaginer sa précipitation précoce dans la structure du sulfure, sous forme de clusters.

e) *Evolution chimique.*

Les valeurs des trois éléments trace majeurs (As,Co,Ni) ont été recalculées en terme de pourcentages respectifs et reportés dans un diagramme ternaire. Les points correspondants sont largement distribués entre les trois pôles (Figure 38). Cependant, cette distribution n'est pas aléatoire et peut-être regardée à la lumière des relations entre la morphologie et la chimie. En effet, cette distribution peut être ramenée à trois principaux champs :

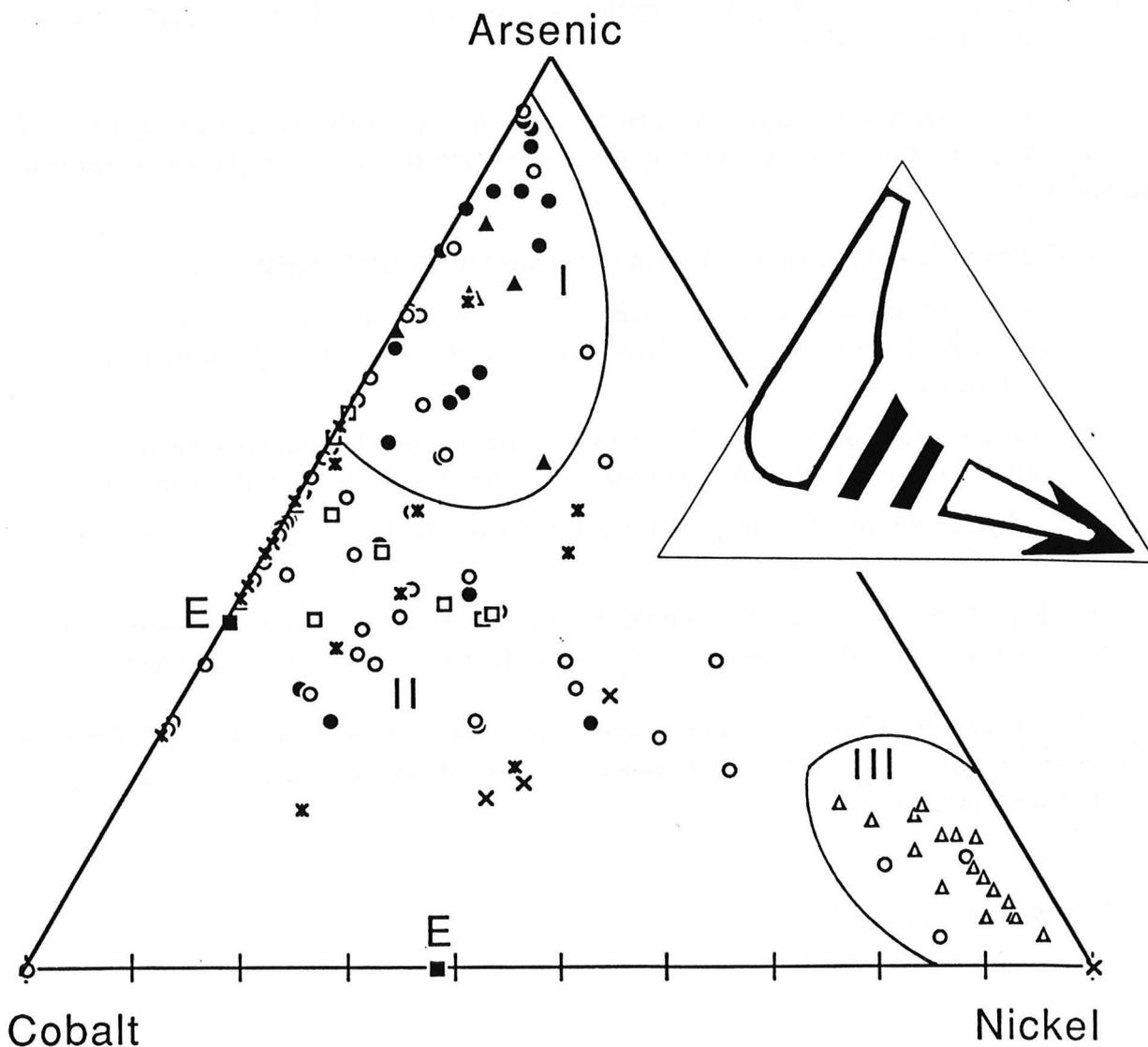


Fig. 38 : Répartition des points d'analyses des pyrites dans un diagramme triangulaire arsenic-cobalt-nickel en fonction de leur position dans la concrétion. La répartition des pyrites dessine une évolution arsenic-cobalt-nickel.

Champ I : Pyrites précoces. Champ III : Pyrites tardives.

O : Pyrite des cortex, ● Pyrite de frange, ▲ : Coeur de pyrite, □ : Pyrite située aux limites de grains des sulfates, Δ : Pyrite de fractures tardives, X : Pyrite de fractures dans la calcite, * Pyrite des pseudo-biohermes (Beauvoisin), E : Pyrite de l'île d'Elbe analysée en parallèle.

- Il n'existe pas de réelles distinctions entre les grains épars de pyrite des cortex et ceux de certaines franges pyriteuses, pas plus qu'entre les pyrites situées aux joints de grains de sulfates et celles des accidents carbonatés de Beauvoisin, étudiés par Rolin (1987). La plus grande partie des points est concentrée dans le second domaine (II) : par contre, il est clair que certaines populations, définies sur la base de critères morphologiques et optiques, possèdent un chimisme particulier.
- Le champ (I) est constitué par les analyses des pyrites qui montrent un caractère précoce. Il s'agit des pyrites de la plupart des franges et des coeurs de cristaux zonés.
- De la même façon, le dernier domaine (III) correspond aux analyses des pyrites sensiblement les plus tardives comme les pyrites de remplissage de fente et les cristaux des parties externes de certaines franges pyriteuses.

La distribution des analyses dessine ainsi une évolution chimique à partir d'un pôle arsénifère (pyrite précoce) vers un pôle nickelifère (pyrite tardive). Cette évolution peut représenter :

- Une évolution du fluide minéralisateur, durant la précipitation de la pyrite, avec :
 - . un appauvrissement relatif en arsenic et un enrichissement relatif en cobalt du fluide, pour des compositions en nickel constantes dans la première partie de l'évolution,
 - . puis un enrichissement relatif en nickel du fluide pour des teneurs relatives en cobalt et en arsenic sensiblement constantes, dans la seconde partie de l'évolution.
- Une évolution polyphasée avec plusieurs apports de fluide (les cristaux correspondent souvent à différentes générations).
- Une simple variation de la température de cristallisation (une étude thermodynamique complémentaire sur la coprécipitation de ces éléments avec la pyrite s'avèrerait intéressante).

La conception d'une évolution monophasée n'est, somme toute, pas foncièrement aberrante puisque, au sein d'une même concrétion d'une même famille ou d'un même grain, l'évolution est perceptible.

3. Géochimie isotopique.

a) Résultats.

Les données isotopiques du soufre $\delta^{34}\text{S}/\text{CDT}$ des pyrites sont homogènes, avec des valeurs positives peu élevées, comprises entre 5 et 7 ‰ (Tableau 15). Les concrétions BU2 et BU15 ont été échantillonnées à différents niveaux de la colonne stratigraphique, au sein de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. Leurs compositions isotopiques sont identiques avec un écart (0,1 ‰) inférieur à l'erreur expérimentale ($\pm 0,3$ ‰). La concrétion COR a été prélevée en

dehors de l'anticlinal, à Cornillac. Sa composition isotopique est légèrement supérieure (+2 ‰ à +2,1 ‰) mais elle reste dans le même ordre de grandeur.

Les données isotopiques concernant les barites (s.l.) permettent, dans l'hypothèse la plus simple, de concevoir une précipitation directe à partir des sulfates marins des eaux jurassiques.

En suivant ce raisonnement, les valeurs mesurées ici sont très élevées par rapport aux valeurs théoriques et impliquent l'utilisation d'un soufre réduit d'une origine différente de celle de la barite.

- Facteur de fractionnement en environnement sédimentaire.

Le facteur de fractionnement du soufre entre les sulfates lourds et les sulfures légers est au maximum de 47 ‰, valeur limite obtenue dans des cultures bactériennes expérimentales. La réduction bactérienne en milieu naturel peut fréquemment excéder cette différence (Wedepohl, 1984), du fait d'effet réservoir. Elle peut, à l'inverse, atteindre des valeurs beaucoup plus faibles selon l'environnement sédimentaire et en particulier selon la quantité de matière organique disponible. Schwarcz et Burnie (1973) ont, en effet, mis en évidence un lien très net entre les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures et les conditions de sédimentation (Arnold et al., 1977 ; Schroll et al., 1983) :

- En environnement euxinique, avec une faible sédimentation, le système est ouvert pour les sulfates, il y a beaucoup d'argile et de matière organique et les $\Delta^{34}\text{S}$ sont compris entre 40 et 60 ‰, du même ordre que les $\Delta^{34}\text{S}$ expérimentaux.
- En milieu simplement réducteur, il existe un équilibre entre l'apport et la consommation des sulfates.

		Données isotopiques : pyrite	
Eau de mer jurassique	Réduction bactérienne	calculées	mesurées
$\delta^{34}\text{S} \approx 15 \text{ ‰}$ (*) Barite(+): $\delta^{34}\text{S} \approx 15 \text{ ‰}$	$\Delta \delta^{34}\text{S} \approx 40 \text{ ‰}$	$\delta^{34}\text{S} = -25 \text{ ‰}$	COR : +7,1 ‰ BU2 : +5,0 ‰ BU15 : + 5,1 ‰

Tableau 15 : Données isotopiques du soufre $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ concernant deux barites et trois pyrites (*) Claypool et al. (1980) ; (+) voir partie sulfates.

- Dans un milieu à forte sédimentation, comme en eaux marginales peu profondes, il y a moins de matière organique et le système est clos pour les sulfates, les $\Delta^{34}\text{S}$ sont de l'ordre de 20 ‰ et montrent de grandes variations (Schroll et al., 1983).
- Les minéralisations stratiformes sulfurées, biogènes mais non euxiniques, comme dans le cas de Huelva (Espagne), montrent des $\Delta^{34}\text{S}$ en moyenne égaux à 12,6‰ (Sangster in Arnold et al., 1977).

La fourchette de $\Delta^{34}\text{S}$ est particulièrement large et le diagnostic génétique à partir des isotopes du soufre seuls est dangereux et suspect (Trudinger, 1982). Il doit être complété par d'autres informations sur les conditions de l'environnement qui prévalaient au moment de la formation du minéral.

Les Terres Noires constituent, en fait, un environnement réducteur où de grandes quantités de sulfates sont réduites par les bactéries sulfato-réductrices (Artru, 1972). Si l'on imagine une réduction bactérienne des sulfates marins jurassiques pour obtenir le soufre réduit nécessaire à la formation de la pyrite et que l'on se sert du facteur de fractionnement de Sweeney et Kaplan (40 ‰) (1980), les données isotopiques déduites sont proches de -25 ‰.

Un autre mode de raisonnement consiste à considérer que les concrétions se sont formées en environnement clos. Il se produit alors "l'effet réservoir" qui peut modifier considérablement les valeurs de $\Delta^{34}\text{S}$ originelles, issues d'une simple réduction bactérienne en système ouvert (Rees, 1973 ; Jorgensen, 1977 ; Pierre, 1982). Mais l'étude de la chimie des concrétions, et des minéralisations correspondantes, fait apparaître une mobilité certaine des éléments dosés, qui gêne une hypothèse de système clos.

- *Origine profonde du soufre.*

En dehors d'une source de soufre réduit biogène, la réduction inorganique est un mécanisme qui peut expliquer sa présence. Les sulfates marins sont réduits en traversant la pile sédimentaire lors des circulations convectives. Mais le soufre peut provenir d'une origine mantellique directe, par une contribution magmatique, ou indirecte par lessivage des roches de la croûte et du manteau. Les compositions isotopiques sont proches de zéro avec $\delta^{34}\text{S} = +0,5 \pm 1$ ‰ (Arnold et Sheppard, 1981).

En résumé, l'hypothèse la plus simple pour expliquer ces valeurs assez intermédiaires consiste donc à considérer un mélange entre un fluide profond (d'origine mantellique ou non) et l'eau de mer jurassique.

Ces données restent qualitatives et ne peuvent être exprimées en terme de pourcentages respectifs de chacune des phases. Une hypothèse de réduction bactérienne paraît peu probable car au delà de 70°C, celle-ci devient inopérante (Arnold, 1976 ; Arnold et al., 1977). Au delà de 350°C, l'interaction sulfate-sulfure devient réversible (Arnold, 1975 ; Arnold et al., 1977). Ces deux limites de température sont données par les minéralisations de type Kuroko. Si l'on se

réfère aux données thermométriques de la barite, les températures mesurées (+150°C) limitent, par conséquent, les possibilités de réduction bactérienne.

b) Coexistence sulfate-sulfure, équilibre isotopique et composition isotopique du fluide minéralisateur.

La coexistence sulfate-sulfure peut être discutée en terme d'équilibre chimique mais aussi en terme d'équilibre isotopique. Chimiquement, cette coexistence est possible dans des conditions de fugacité d'oxygène et de pH assez strictes (Figure 39) :

- A 150°C, le champ de co-stabilité des deux minéraux dessine une bande étroite qui s'étale d'une zone à fugacité d'oxygène élevée pour un pH très acide, à une zone de fugacité intermédiaire pour un pH neutre.
- A 250°C, pour une même composition molaire de soufre total, elle se restreint considérablement et se déplace vers une zone correspondant à des fO_2 plus élevées de l'ordre d'une puissance logarithmique.

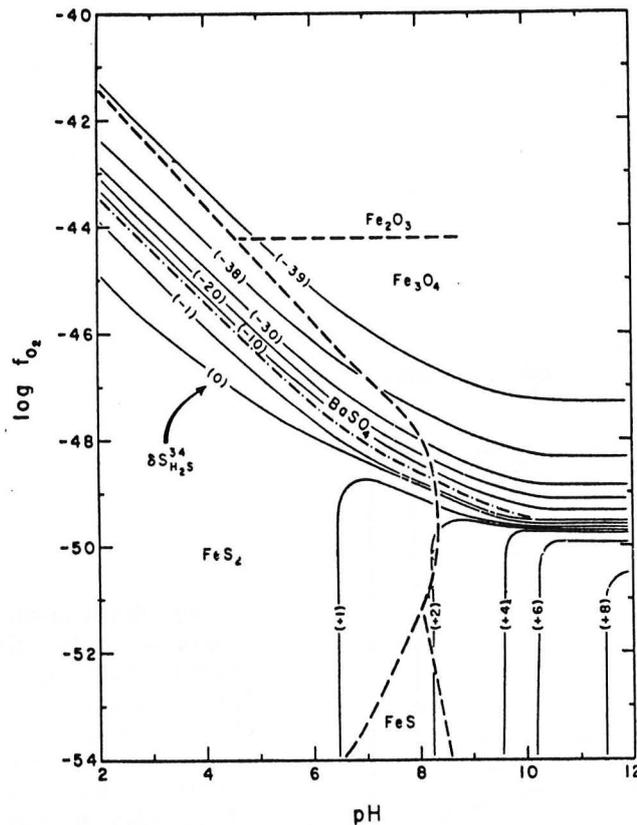


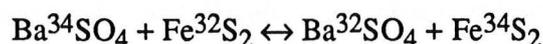
Fig. 39 : Comparaison des positions des contours de $\delta_{34}S_1$ avec les champs de stabilité des minéraux Fe-S-O et de la barite à 150°C et force ionique unitaire d'après Ohmoto (1972).

--- limite de solubilité de la barite pour $m_{Ba^{2+}} \cdot m_{\Sigma S} = 10^5$

---- limites de stabilité des minéraux à Fe-S-O pour $\Sigma S = 0,001$ moles/kg H_2O

— contours $\delta_{34}S$. Les valeurs entre parenthèses correspondent à H_2S pour $\delta_{34}S_{\Sigma S} = 0$ ‰.

L'absence d'équilibre chimique induit nécessairement un déséquilibre isotopique mais il peut y avoir équilibre chimique sans que l'équilibre isotopique soit atteint (Arnold, 1982). Celui-ci est régi par la réaction:



La coexistence sulfate-sulfure constitue un excellent géothermomètre quand l'équilibre isotopique est atteint (Arnold, 1982) et que les sulfates et les sulfures sont cogénétiques. Plus l'écart entre les courbes, c'est-à-dire le fractionnement isotopique, est important, plus la paire minérale représente un bon géothermomètre (Rye et Ohmoto, 1974).

A 150°C (température estimée pour la précipitation des sulfates), le fractionnement isotopique théorique entre sulfates et sulfures, obtenu à partir de ces courbes, est de +40 ‰ tandis que les valeurs réelles sont respectivement égales à $\Delta^{34}\text{S}_{\text{Barite-Pyrite}} = 10,4 \text{ ‰}$ et $10,1 \text{ ‰}$ pour BU2 et BU15. Ces valeurs correspondraient dans le cas d'une précipitation à partir d'un même fluide, avec équilibre isotopique, à des températures l'ordre de 550°C (Figure 40). Il paraît donc clair qu'il n'y a pas eu d'équilibre isotopique entre les deux phases minérales, et les différents minéraux peuvent témoigner de différents états de mélange, ou de différents niveaux de précipitation.

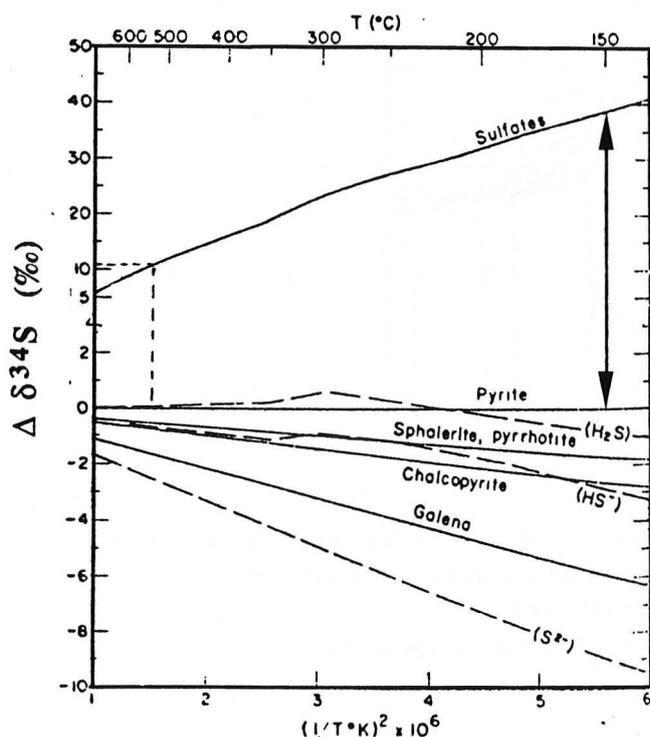


Fig. 40 : Fractionnement des isotopes du Soufre entre les différentes espèces hydrothermales sulfurées et sulfatées rapportées à la pyrite d'après Rye et Ohmoto (1974).

Les courbes en tiretés correspondent aux espèces en solution tandis que les lignes correspondent aux minéraux. A moins de 150°C (température de cristallisation de la barite), le fractionnement entre les sulfates et les sulfures est de l'ordre de plus 40 ‰, s'il y a eu équilibre isotopique. Pour un $\Delta \approx 10$ à 11 ‰ (cas des concrétions), il faudrait envisager des températures de cristallisation de l'ordre de 500°C (en équilibre isotopique).

L'équilibre isotopique est favorisé par la cinétique de réaction (Arnold, 1982). Dans les systèmes hydrothermaux, c'est la rupture du tétraèdre SO_4 qui constitue l'étape déterminant la vitesse d'atteinte de l'équilibre en S^{IV} et S^{VI} (Arnold et Sheppard, 1981). Des expériences ont montré que cet équilibre est rapidement atteint à des températures supérieures à 250°C dans des conditions sévères ($m_{\Sigma\text{S}}$ et m_{H^+} élevés). Parallèlement, l'équilibre isotopique peut-être atteint dès 250°C comme dans les systèmes de sources chaudes acides de Vulcano (Italie). A des températures plus faibles, le déséquilibre est plus probable (idem), et cela semble se vérifier dans cette étude.

Si l'équilibre isotopique n'est pas atteint, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ de barites en coexistence avec la pyrite sont nécessairement plus faibles que celles de niveaux pauvres en pyrite (Willan et Coleman, 1983) puisqu'il existe des échanges isotopiques entre ces deux minéraux. De la même façon, au cours de ces échanges, les $\delta^{34}\text{S}$ de la pyrite sont plus élevés.

En admettant une sub-contemporanéité des phases, plus une concrétion est riche en barite, plus les compositions isotopiques de ses pyrites doivent donc être élevées. C'est précisément l'inverse qui se produit avec les échantillons BU2 et BU15. Ils sont tous deux riches en barite tandis que l'échantillon COR montre un axe central essentiellement carbonaté, pourtant la concrétion COR possède les compositions isotopiques de pyrite les plus élevées.

En première approximation, il paraît logique d'éliminer les possibilités d'échanges isotopiques, c'est-à-dire de syncrystallisation des deux minéraux. Mais ces différences restent ténues et une légère variation du $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ du fluide ou des conditions physicochimiques ($f\text{O}_2$ et pH ; Figure 40) peut modifier notablement le $\delta^{34}\text{S}$ du minéral par rapport à celui du fluide minéralisateur (Ohmoto, 1972 ; Rye et Ohmoto, 1974). Par exemple :

- un fractionnement isotopique, dans des conditions de $f\text{O}_2$ et de pH croissantes, près des limites des champs $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4$ provoque un enrichissement d'environ 20% en ^{32}S .
- pour des conditions de $f\text{O}_2 < -34$ et de pH acide à neutre (champ de H_2S) la composition isotopique du minéral reflète exactement celle du fluide (Ohmoto et Rye, 1979 in Willan et Coleman, 1979).

Il convient donc de manipuler prudemment ces données sans tirer de conclusions trop rapides quant aux valeurs initiales du fluide minéralisateur. Elles ne peuvent en aucun cas fournir d'arguments définitifs, compte tenu de la somme impressionnante de données physicochimiques non encore contraintes. Par contre, si l'on admet qu'un fractionnement par réduction bactérienne ne peut expliquer les valeurs mesurées pour la pyrite, l'hypothèse d'un mélange de fluide s'intègre parfaitement dans un modèle général de genèse de la minéralisation.

4. Cas des nodules de marcasite.

Il existe, dans la marnière des Preyrauds, un niveau proche du banc repère cone-in cone, particulièrement riche en sulfures de fer exprimés sous forme de marcasite.

Celle-ci représente la phase minérale dominante de "grappes" ou d'amas de nodules, plus ou moins jointifs, décimétriques et aplatis pouvant atteindre jusqu'à 25 cm x 12 cm x 8 cm pour un poids supérieur à 7 kg ($D_{\text{mesurée}} = 4 \text{ à } 4,2$).

Les nodules correspondent, selon la terminologie employée par Pailleret (1983) dans le cas des nodules barytiques, à des nodules de croissance discontinue. La partie centrale possède une texture isotrope, finement grenue, tandis que se développent à l'extérieur une enveloppe sphérolitique centimétrique. Les nodules peuvent être, par ailleurs, recouvert d'une croûte millimétrique de marcasite. Leur surface montre les faces prismatiques en "cercueil" des cristaux (Photo 36). Ce sont des formes d'équilibre qui témoignent d'une croissance lente. Les cristaux de marcasite sont cimentés par une matrice argilo-carbonatée. Il existe un réseau septarien tridimensionnel "aléatoire" de barite.

La croissance de ce type de nodule est expliquée par Pailleret (1983) en trois étapes :

- La partie centrale se formerait en milieu isotrope non compacté à partir de solution fortement sursaturée.
- La partie externe correspondrait à un développement dans un milieu en voie de compaction à partir d'une solution faiblement sursaturée.
- La croûte serait liée à un arrêt de la croissance par abaissement de la concentration de la solution nourricière à une valeur inférieure à la sursaturation, puis reprise des apports et de la croissance.

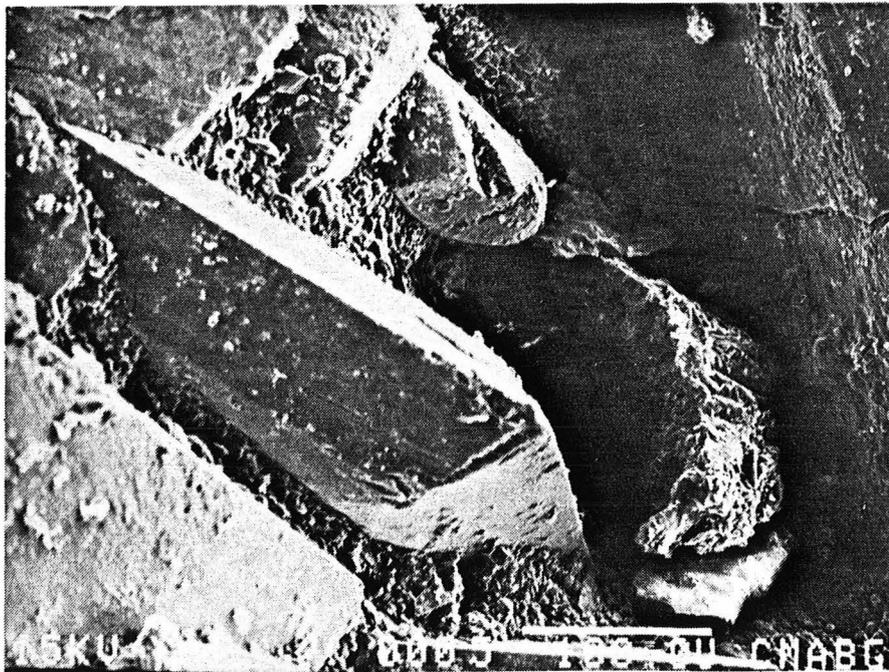


Photo 36 : Cristaux de marcasite (en "cercueil") caractéristiques des nodules (microscopie électronique à balayage).

5. Mode de formation des sulfures.

La morphologie très automorphe des cristaux de pyrite, avec des faces cubiques (001) et dodécaédriques (210) nous renseigne sur ses conditions de formation. Les faces exprimées sont, en terme de cinétique, les faces qui possèdent les vitesses de croissance les plus lentes et correspondent aux formes d'équilibre.

L'absence d'agrégats framboïdaux, souvent rapportés aux pyrites sédimentaires (i.e. Love, 1957) Love et al., 1984), est caractéristique, quand les marnes encaissantes en sont pleines.

a) Formation en environnement diagénétique.

La formation de la pyrite en condition de diagenèse précoce est tout à fait possible dans un milieu de dépôt comme l'était celui des Terres Noires.

- Réduction bactérienne.

* Mécanismes et localisation.

La formation de la pyrite en milieu sédimentaire, en condition de diagenèse précoce, nécessite la réduction des sulfates marins en sulfures, exprimés sous forme de H₂S. Cette réduction est l'oeuvre de bactéries anaérobies qui utilisent la matière organique comme source d'énergie (Figure 41).

La réaction chimique qui correspond à ce phénomène peut ainsi s'écrire, de manière simplifiée :



L'hydrogène sulfuré réagit immédiatement avec le fer d'origine marine ou détritique en formant de la pyrrhotine. C'est à partir de cette pyrrhotine que se développe la pyrite, selon la réaction :



Les figures 34 et 35 permettent de visualiser :

- les variations du taux de réduction bactérienne en fonction de l'apport en SO₄²⁻,
- et les variations de concentration de la pyrite et du sulfate, le taux de réduction bactérienne en fonction de la profondeur.

La pyritisation intervient principalement dans les vingt premiers centimètres de sédiment, par le fait que les bactéries sulfato-réductrices sont anaérobies. La limite inférieure de la pyritisation ne dépasse pas 60 cm, au delà de laquelle la concentration en H₂S devient quasiment nulle (baisse de moitié de la concentration en sulfates) (Berner, 1980).

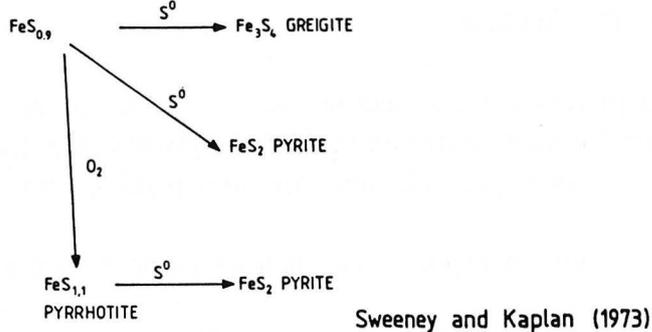
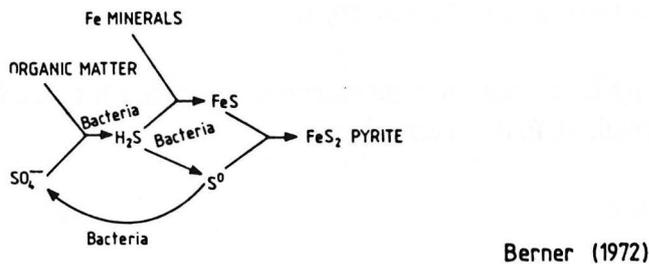
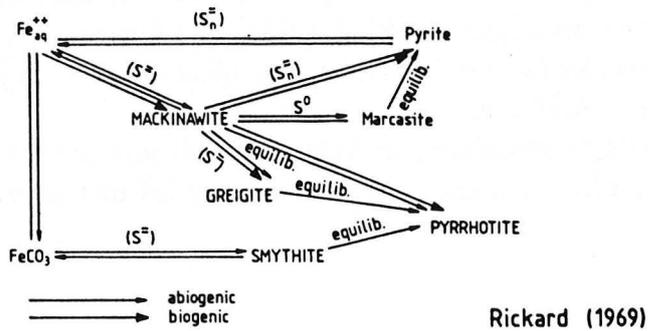


Fig. 41 : Mécanismes de formation de la pyrite d'après Morse et al. (1987).

Si le fond marin est situé au dessus de l'oxycline, les bactéries ne peuvent vivre au contact de l'eau ; elles entretiendront, par conséquent, un milieu anoxique en produisant du CO_2 au cours de la réduction des sulfates.

* *Facteurs limitants.*

Un certains nombre de facteurs limitent donc la formation de la pyrite en milieu de diagenèse précoce. Ce sont :

- La fugacité d'oxygène qui règle le rapport $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$.

- L'absence ou la rareté de la matière organique (source d'énergie des bactéries sulfato-réductrices),
 - La vitesse de diffusion des ions dans le sédiment. Elle contrôle l'apport d'hydrogène sulfuré et de soufre. La réduction bactérienne augmente la concentration en hydrogène sulfuré, en diminuant celle des sulfates. Cela détermine un gradient et une diffusion de l'hydrogène sulfuré qui migre à l'extérieur du sédiment, tandis que les sulfates diffusent corrélativement à l'intérieur, induisant une précipitation disséminée de la pyrite (Berner, 1980),
 - La réactivité du fer, limitée en milieu euxinique, comme dans les Terres Noires.
- *Distinction entre pyrites bactériogéniques et non-bactériogéniques.*

L'absence ou la présence de bactéries sulfatoréductrices a souvent permis d'expliquer la différence entre les formes de la pyrite (cf discussion in Trudinger, 1982). Il est vrai que les pyrites de milieu diagénétique forment généralement des framboïdes caractéristiques et que leur taille n'excède guère quelques micromètres. Il est maintenant montré, grâce à la conjonction de travaux de laboratoire et d'observations de terrain, que les morphologies framboïdales dépendent plus largement des conditions physico-chimiques pendant la croissance que d'une activité spécifiquement bactérienne (Berner, 1970 et 1984 ; Trudinger, 1982 ; Morse et al., 1987).

Morse et al. (1987) concluent que "*the major pathways of iron sulphide formation are identical in the presence or in absence of bacteria*", puisqu'il n'est pas possible d'établir une différence de structure ou de chimisme entre les cristaux d'origine bactériogénique ou non-bactériogénique, pour les mêmes milieux et les mêmes conditions de croissance (Rickard, 1969).

Raiswell (1982) a mis en évidence, après Howarth (1979) et Berner et al. (1979), l'influence du pH dans le cas de concrétions carbonatées pyriteuses. Ils ont montré qu'un faible pH amène les monosulfures, qui donneraient théoriquement des agrégats framboïdaux, en sous-saturation par rapport à la solution tandis que la pyrite se trouve en sursaturation et précipite directement.

Par contre, Luther et al. (1982) discutent la coexistence de formes euhédrales et de framboïdes dans des salines, par des processus différents ; les framboïdes se formant lentement, à travers la formation de la greigite (thiospinelle de fer, Fe_3S_4), et les cristaux automorphes par précipitation directe rapide, sans intervention bactérienne.

En résumé, si les bactéries sulfato-réductrices jouent un rôle primordial et limitant par le fait qu'elles réduisent les sulfates marins en sulfures, elles n'ont, par contre, aucun contrôle de la morphologie et du chimisme des minéraux précipités, si ce n'est en terme de sursaturation en S^{--} . Le clivage entre pyrite bactériogénique et non-bactériogénique à partir du simple chimisme est inadéquat puisque les bactéries n'ont apparemment aucun rôle dans cette opération. La pyrite apparaît être, à l'inverse, un excellent marqueur des conditions physico-chimiques (pH,

concentration en éléments de la première série de transition ou en arsenic et antimoine du milieu de formation et/ou du fluide minéralisateur...) et de la cinétique de croissance.

b) Formation en environnement hydrothermal.

La formation de pyrites en milieu hydrothermal n'a pas été souvent décrite en tant que mécanisme.

Entre 70°C et 350°C, la probabilité de réduction bactérienne est discutée et les résultats sont apparemment contradictoires. En effet, la réduction bactérienne deviendrait inopérante pour certains auteurs au delà de 70°C ou 85°C (Arnold, 1976 ; Arnold et al., 1977 ; Radke et Mathis, 1980) ; l'interaction sulfate-sulfure est figée et il n'est pas possible de précipiter des sulfures à partir de sulfates marins. Au delà de 350°C, l'interaction sulfate-sulfure devient réversible (Arnold, 1975, Arnold et al., 1977). Ces deux limites de température ont été définies à la suite des travaux sur les minéralisations de type Kuroko.

Il ne faut pas, cependant, dissocier abusivement hydrothermalisme et réduction bactérienne. Ce sont généralement des phénomènes distincts, sans lien de cause à effet, et superposables. Il existe en effet, en contexte sédimentaire notamment, de nombreux dépôts hydrothermaux où l'intervention bactérienne est reconnue dans la formation de la pyrite. C'est le cas de certains gisements synsédimentaires exhalatifs pour lesquels les températures de formation sont largement comprises entre les "températures limites" de 70°C et 350°C.

Mais, la présence de soufre à l'état réduit dans les fluides minéralisateurs permet la formation de pyrites sans l'intervention de bactéries. La réduction des sulfates en sulfures intervient au cours de la traversée de la pile sédimentaire. Les diverses étapes de formation de la pyrite sont donc simplifiées et remplacées par une précipitation directe. Ainsi, les pyrites qui prennent naissance en contexte hydrothermal, sans intervention des bactéries sulfato-réductrices, possèdent une morphologie bien automorphe, comme dans le cas de Huelva (Arnold et al., 1980) où elles expriment des faces cubiques et pentagono-dodécaédriques. Ces morphologies sont précisément celles que l'on observe dans les concrétions du Sud-Est de la France.

De la même façon, en zone de rift, les exhalaisons hydrothermales de soufre réduit permettent le développement de fortes concentrations de pyrite (i.e. Février, 1981 ; Janecky et Seyfried, 1984). Et d'une manière générale, certains auteurs (Plimmer, 1978 ; Plimmer et Finlow-Bates, 1978) considèrent que la minéralogie même des sulfures de fer (pyrite et/ou pyrrhotite) est significative de l'âge et de la distance des dépôts par rapport aux événements (caractère proximal ou distal).

En fait, les caractères les plus probants pour évaluer l'origine hydrothermale des pyrites restent bel et bien les caractères chimiques précédemment décrits (éléments trace et isotopes du soufre).

c) *Conclusions.*

L'étude minéralogique et chimique de la pyrite, phase minérale sulfurée quasiment unique, a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les grains de pyrite sont toujours exprimés sous forme de **monocristaux automorphes**, quelles que soient leurs tailles (de 100 μm à quelques centimètres). Les cristaux présentent des **faces (001) (cubiques)**, striées, et des **faces (210) (pentagonododécédriques)**. Il n'existe jamais d'**agrégats framboïdaux**. Les morphologies exprimées sont très semblables à celles des pyrites de l'Ile d'Elbe étudiées par Deschamps et al. (1983) et de la Sierra de Los Cameros (Arnold et al., 1980). Mais, **la morphologie des cristaux de pyrites, et leur taille sont des arguments ambigus en faveur d'une hypothèse hydrothermale**, au sens large, parce que ces caractères peuvent également refléter un environnement diagénétique.
- De véritables petits amas ont été identifiés (jusqu'à un quart à un demi mètre cube).
- La distribution concentrique, l'évolution de la taille et de la densité de répartition des grains de pyrite résulte vraisemblablement d'une **imprégnation centrifuge** du cortex par le fluide minéralisateur.
- Les **teneurs en cobalt, nickel et arsenic** (et à un moindre degré, en cuivre, zinc et sélénium) et les valeurs de certains de leurs rapports (Co:Ni et S:Se) sont très **inhabituables pour des pyrites d'origine diagénétique**. Elles sont, par contre, **similaires à celles des pyrites des gisements massifs sulfurés**. Ces éléments ne sont pas assez concentrés dans l'eau de mer, les sédiments et leurs eaux interstitielles pour coprécipiter dans de telles proportions avec la pyrite : Il serait nécessaire d'envisager des migrations d'éléments, mais celles-ci ne peuvent vraisemblablement guère excéder une distance supérieure à un mètre dans un milieu de sédimentation à forte dominante argileuse comme celui des Terres Noires. **L'importance des teneurs de ces éléments mineurs indique donc une formation à partir d'un fluide, en partie allochtone, hydrothermal ou non, dont l'origine sera ultérieurement discutée.**
- L'hypothèse d'une origine allochtone peut être confortée par des observations de terrain :
 - . Les volumes de certains amas pyriteux sont importants (de l'ordre du mètre cube) alors que l'on observe, en général, une dissémination des minéraux en contexte diagénétique (Berner, 1980).
 - . Les concrétions et les amas pyriteux recoupent la stratification et/ou la schistosité.
 - . Enfin, l'arrangement concentrique de la ceinture pyriteuse dans le cortex des concrétions rappelle celui des cheminées et des fumeurs hydrothermaux, formé par circulation des fluides minéralisateurs dans un conduit et imprégnation centrifuge des épontes de ce conduit.
- **La solution de croissance évolue d'un pôle arsénifère vers un pôle nickelifère.** L'origine du soufre peut être liée à un **mélange entre un fluide minéralisateur et les eaux marines jurassiques**, à l'inverse de la barite.

- La présence de galène a été signalée, **anecdotiquement**, dans des fentes tardives d'une concrétion échantillonnée en périphérie du diapir de Propiac.

II.4. Problèmes de la déformation.

Dans cette étude, les marques de la déformation permettent une meilleure compréhension de la chronologie des phases, donc de la genèse des minéralisations et des concrétions. Néanmoins, l'objet de cette partie n'est pas de faire une étude approfondie de la déformation, mais plutôt un inventaire des figures significatives qui permettent la reconstitution des phénomènes.

La matrice argilocarbonatée du cortex ne montre aucune orientation préférentielle. Elle est souvent marquée par des schistosités de dissolution (Photo 37), des fractures et parfois par un réseau septarien. Chaque cortex présente différents stades de fracturation qui peuvent dépendre de son homogénéité intrinsèque et de son orientation par rapport aux directions de contraintes. D'une manière générale, la déformation, et les variables intensives (pression, température) qui lui sont associées, sont plus facilement identifiables dans les minéraux que dans le cortex.

Deux types de réponse aux contraintes sont visibles :

- Une déformation plastique (intracristalline).
- Une déformation cassante des minéraux.

1. La déformation intracristalline.

a) *Les calcites.*

Dans la calcite centrale, elle est caractérisée par :

- des sous-grains d'une part.

Les sous-grains sont polygonaux et plurimicrométriques, sans orientation préférentielle (Photo 38). Ils dessinent alors des mosaïques limitées par les joints de grains. Mais, ils présentent parfois un allongement dans la direction c, soulignant les sphérolites initiaux.

- des macles et des clivages d'autre part.

Les macles polysynthétiques mécaniques et les clivages sont nombreux et parfois répartis de façon dense. Les plans de macles et clivages sont ployés et courbes, légèrement désorientés par rapport aux limites de grains, ou matérialisent des bandes de déformation et des kink-bands (Photo 39). Ils forment des réseaux simples ou doubles avec des angles compris entre 90° et 120°, suivant l'orientation de la coupe par rapport au cristal.

Barber et Wenk (1979) ont suggéré que les macles lamellaires se sont édifiées dans des conditions de températures relativement basses (même si elles peuvent se produire en condition

de métamorphisme élevée). A basse température, la déformation est alors largement représentée par des macles de glissement dans le plan (0112) selon la direction [01.1] (Barber et Wenk, 1976).

La calcite palissadique est affectée par une recristallisation parfois générale de la frange qui oblitère les microstructures antérieures. Quelques cristaux isolés montrent, cependant, les mêmes macles et clivages, rarement courbes.

b) Les sulfates.

Les grands cristaux tabulaires de sulfates de baryum-strontium sont assez homogènes et presque dépourvus de trace de déformation. Ils présentent parfois des macles mécaniques (Photo 40) et des phénomènes de microfracturation. Les cristaux montrent fréquemment des bordures à extinction inhomogène ou roulante (Photo 41).

Les sulfates apparaissent donc plus compétents que la matrice carbonatée et peu déformable dans les conditions de pression, température et pression fluide qui ont prévalu au cours de l'évolution dans le temps.

Par contre, près du diapir de Propiac, les sulfates des concrétions montrent des figures de déformation très spectaculaires, attribuées à une déformation plastique de basse température, liée aux contraintes des mouvements halocinétiques et à la présence de fluides périadiapiriques (Gaidon, 1987). Ces figures de déformations et leur interprétation seront discutées ultérieurement.

Il n'existe pas de microstructures proprement dite (absence de polygonisation des grains) dans **les lamelles de célestite**, mais les minéraux montrent toujours une légère extinction roulante associée au phénomène de courbure du réseau. Les lamelles ont pu encaisser la déformation en se ployant ou en se brisant.

c) La pyrite.

Le cas de la pyrite est un peu différent. La pyrite est connue pour avoir une réponse cassante à la déformation, bien que Graf et Skinner (1970, in Arnold et al., 1980) aient conclu à son caractère théoriquement indéformable dans toute les conditions pression-température de la croûte terrestre. Elle peut ainsi être affectée (Arnold et al, 1980 ; Arnold, 1981):

- par une déformation plastique par glissement,
- par une recristallisation dynamique (haute pression et basse température).

Dans l'état actuel de nos observations, les pyrites des concrétions ne montrent pas de limites de sous-grains et de réseaux de parois de dislocations en microscopie électronique à transmission.

Photo 37 : Schistosité de dissolution dans le cortex argilo-carbonaté (CO) en liaison avec les fractures de la partie centrale (lame mince, lumière polarisée).

Photo 38 : Déformation de la calcite centrale avec réorganisation complète en sous grains polygonaux, très peu désorientés les uns par rapport aux autres, limités par les joints de grains initiaux (restauration ?) (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 39 : Macles et clivages courbes, répartis de manière très dense, dessinant des kink-bands et des bandes de déformation légèrement désorientés (lame mince, lumière polarisée).

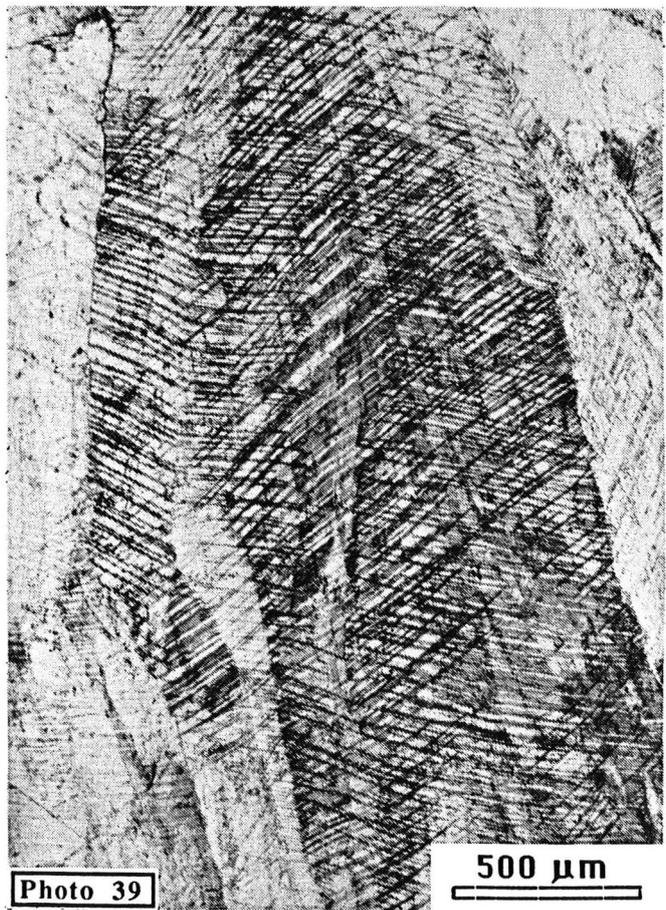
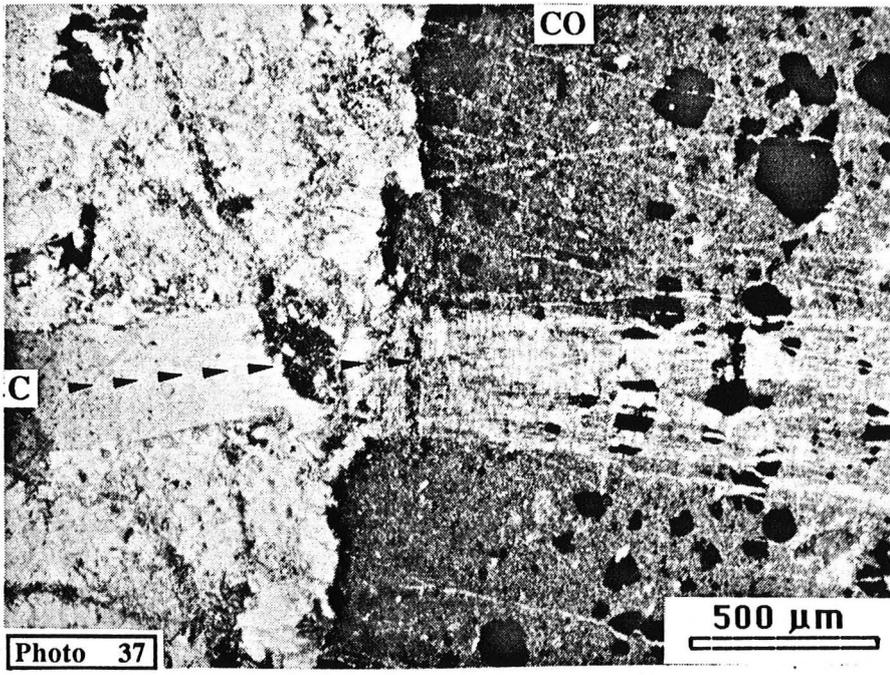
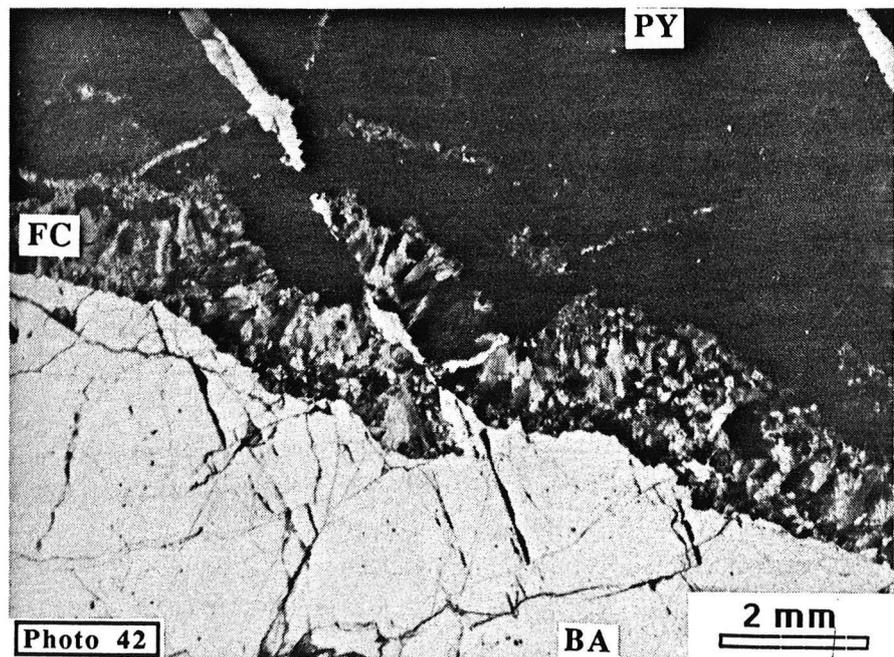
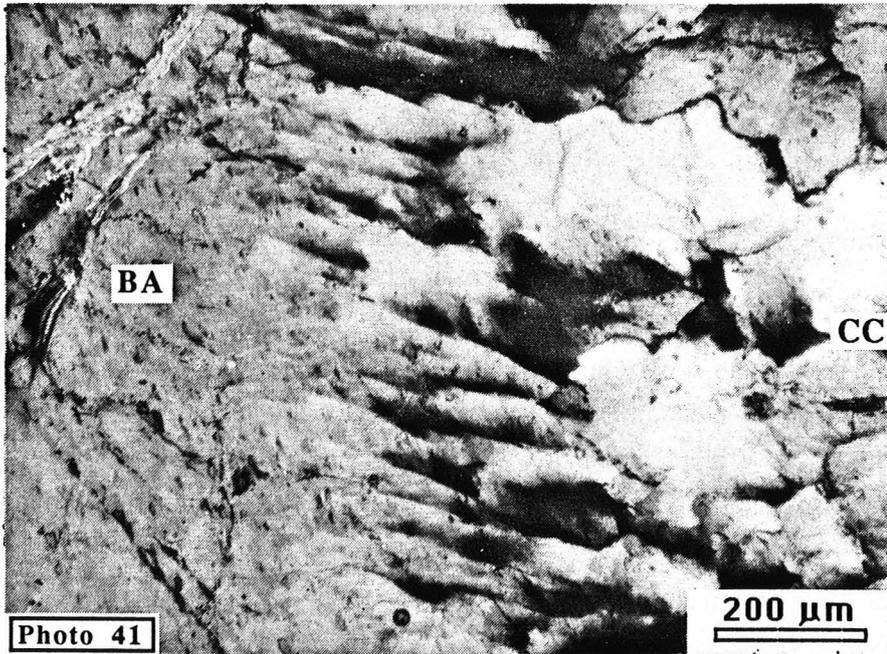
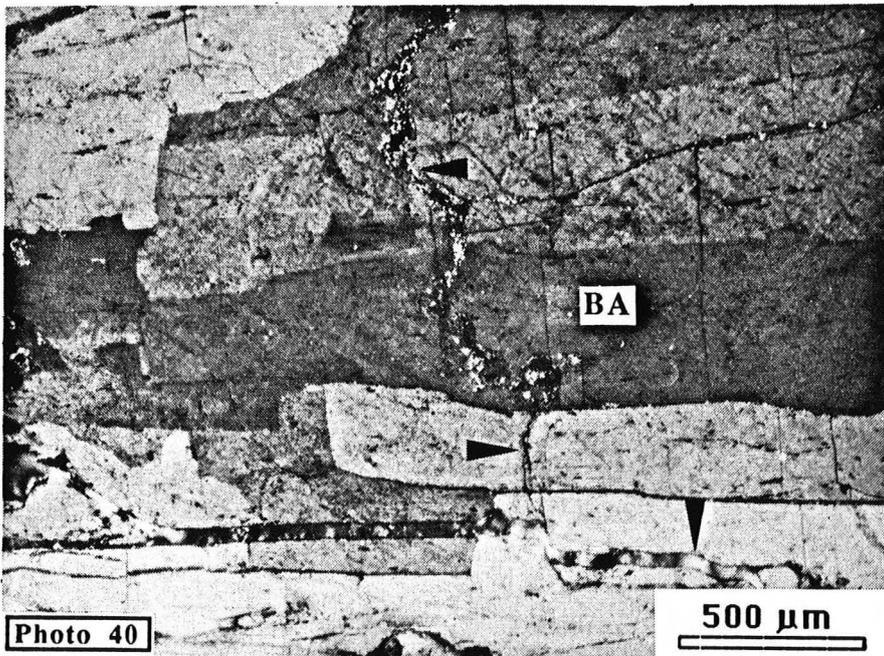


Photo 40 : Macles mécaniques dans un grand cristal tabulaire de barite, soulignées par des fractures de même orientation (F). D'autres fractures sont subperpendiculaires à l'allongement du minéral et sont remplies d'oxyhydroxydes de Fer (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 41 : Bordure déformée d'un grand cristal de barite (BA) en contact avec la calcite centrale (CC) (lame mince, lumière polarisée analysée).

Photo 42 : La frange palissadique (FC) et la frange pyriteuse (PY), initialement continues, sont affectées par une fracture en décrochement qui témoigne d'une déformation cisailante (D2 dans le texte) et qui est cimentée par un grand cristal de barite (BA) (lame mince, lumière polarisée analysée).



La pyrite contient, par contre, des défauts plans (Photo 34) qui correspondent probablement à des glissements. Ceci est compatible avec les résultats d'Arnold. En effet, dans une matrice carbonatée, la pyrite devient plus déformable à cause d'une diminution simultanée :

- du champ de contrainte,
- de la solubilité de la pyrite et,
- de l'énergie libre de surface,

qui correspond à l'adsorption des carbonates sur les faces des cristaux de pyrite.

2. La déformation cassante.

Différentes étapes de déformation cassante ont été mises en évidence au sein d'une même concrétion. Chaque concrétion apparaît comme un micro-milieu avec différents stades de déformation, similaires mais non synchrones, du fait de sa position propre par rapport au champ de contrainte et dans la colonne stratigraphique ; il est difficile de faire des corrélations d'une concrétion à l'autre.

D'une manière générale, quatre grands types de fractures sont distingués :

- Le cortex est seul affecté et il est cimenté par les franges pyriteuses et calcitiques (D1),
- Certaines parties du cortex, auxquelles sont accolées les franges pyriteuse et calcitique, sont décollées et cimentées par les grands cristaux de barite (Photo 42) ou un mélange intime de calcite centrale et de célestite (D2),
- Les minéraux des franges pyriteuse et calcitique et la barite sont fracturés et cimentés par des calcites et des barites (s 1) tardives (D3),
- Tous les minéraux majeurs présentent des fractures remplies par l'ankérite en selle et les oxy-hydroxydes de fer (4).

De nombreuses autres petites fractures sont présentes et cimentées par de la calcite.

II.5. CHRONOLOGIE DES PHASES MINÉRALES.

Les relations entre les phases minérales et les étapes de la déformation sont particulièrement compliquées par des phénomènes contemporains et ultérieurs du développement de la concrétion, correspondant à une dissolution-cristallisation, une épigénie et une altération, qui masquent les associations primaires.

Cependant plusieurs points sont indéniables et permettent, à partir de concrétions pluriminérales et peu déformées, de proposer un schéma simple de chronologie des événements, sans toutefois qu'une relation directe avec les événements tectoniques ou tectonosédimentaires puisse être avancée :

- La pyrite de la frange est la première phase à se mettre en place. La morphologie de cristaux de bordure et leur absence d'inclusions (cf. supra) impliquent une croissance bidirectionnelle :
 - . centripète et lente, en solution dans un vide, du côté interne
 - . tandis que le front de croissance de la frange se fait vers l'extérieur par imprégnation.
- La frange de calcite palissadique cristallise ensuite rapidement selon l'axe c du minéral dans le vide central où elle exprime des faces de scalénoèdre en "dents de chiens".
- La cristallisation de la barite intervient ensuite, suivie d'une dissolution partielle et de la précipitation de célestite en lamelles, qui vont constituer l'armature de la mosaïque de calcite centrale postérieure.
- L'ankérite est une phase tardive, sans doute reliée aux phases tectoniques tardives (oligocènes ?) dans les concrétions péridiapiriques. Elle précède la cristallisation de la strontianite et du quartz.

A partir de ces relations entre les minéraux, un schéma chronologique est proposé figure 42.

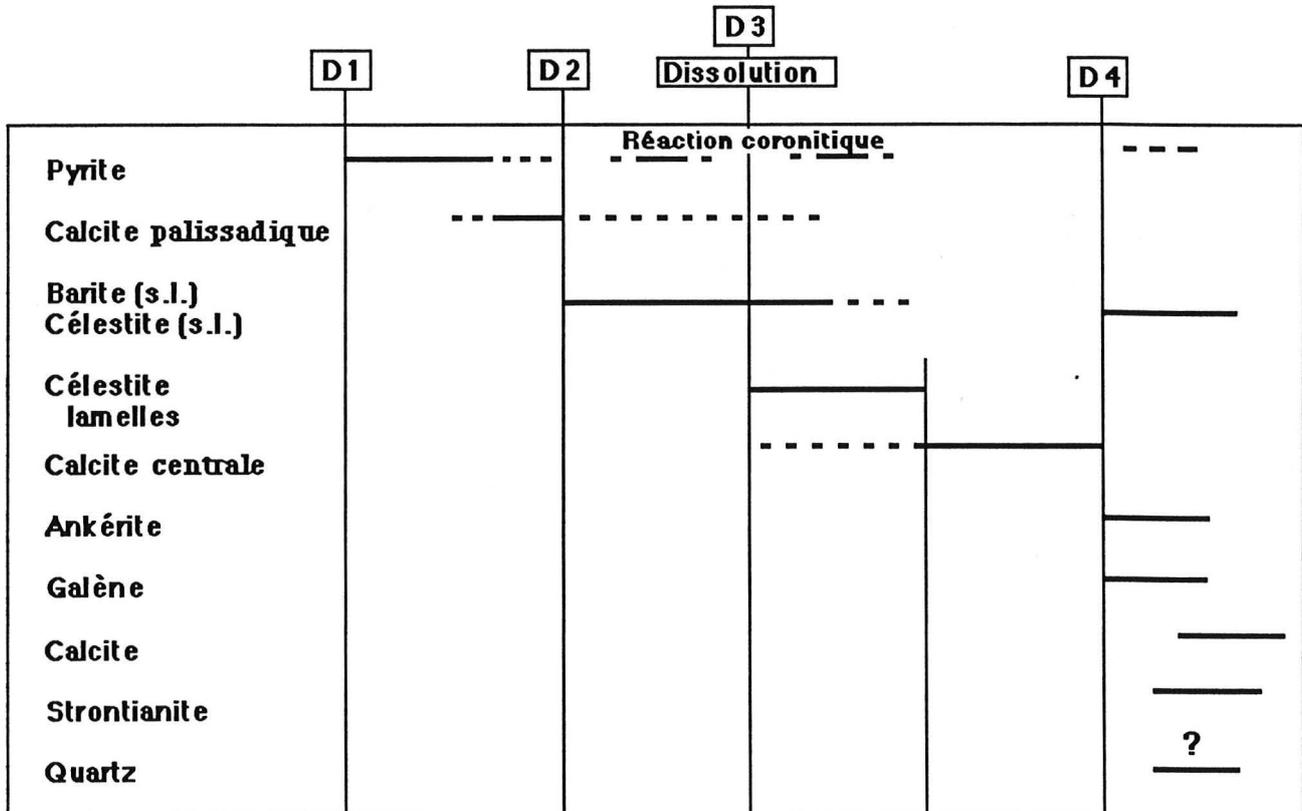


Fig. 42 : Chronologie des phases minérales des concrétions. Légende voir texte.

II. 6. CONCLUSIONS.

Au cours de la deuxième partie, nous avons abordé l'étude des concrétions par le biais de la minéralisation. Chacune des familles de minéraux, étudiée individuellement, a montré qu'il est logique de concevoir la formation de la minéralisation (au moins en partie) à partir de croissances en solution et de circulations de fluides que nous avons plus ou moins bien contraintes.

L'étude complète des concrétions nécessite également la réalisation d'une comparaison entre les cortex argilo-carbonatés des concrétions et les marnes encaissantes. Les circulations de fluides par percolation (et/ou diffusion) sont, en effet, susceptibles d'avoir laissé des traces dans les cortex et modifié les assemblages minéraux primaires.

TROISIEME PARTIE

CORTEX DES CONCRETIONS
ET ENCAISSANT

I. INTRODUCTION.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la particularité de la minéralisation et envisagé la possibilité de sa formation par percolation de fluides.

Par ailleurs, pendant la diagenèse ou tout autre évènement géologique impliquant une variation des paramètres physico-chimiques (P, T, composition des fluides...), un assemblage minéral primaire va se transformer jusqu'à disparition totale de certaines phases minérales et néoformation d'autres phases plus stables dans le nouvel environnement physico-chimique.

Dans notre cas, les interactions entre le fluide minéralisateur et les marnes encaissantes sont susceptibles d'avoir laissé des marques.

Par conséquent, l'objet de cette partie est de rechercher les éventuelles traces, minéralogiques ou chimiques, de la circulation d'un fluide minéralisateur, qui n'auraient pas été oblitérées postérieurement en condition de diagenèse profonde.

I. DONNEES DE LA MINERALOGIE.

II.1. LES MINERAUX NON ARGILEUX.

1. Les carbonates.

Le premier point de comparaison entre les cortex des concrétions et les marnes encaissantes est relatif à la différence de teneur en carbonates. Dans les concrétions, ces teneurs sont comprises entre 60 et 80 % (voir chimie en roche totale, Tableau 19), alors qu'elles ne dépassent pas 35 % dans les marnes (Gaillard et al., 1985) et qu'elles peuvent descendre à 5 % dans les marnes péri-corticales (voir chimie en roche totale, Tableau 21).

Les carbonates se trouvent principalement sous forme de micrite, avec de plus rares cristaux de sparite, calcite et dolomite.

Si cette différence est la plus banale, puisqu'elle est liée directement au critère de reconnaissance des concrétions dans l'environnement marneux, elle n'en demeure pas moins intéressante parce qu'elle établit le caractère précoce de la concrétion et sa formation dans un milieu non lithifié.

2. L'albite.

La présence de nombreux cristaux automorphes différencie nettement les cortex des marnes encaissantes. Ces minéraux néoformés présentent de nombreuses macles polysynthétiques et correspondent à des feldspaths à composition d'albite :

- identification d'un pic à 3,20 Å environ dans les diagrammes de diffraction (voir Figure 44)

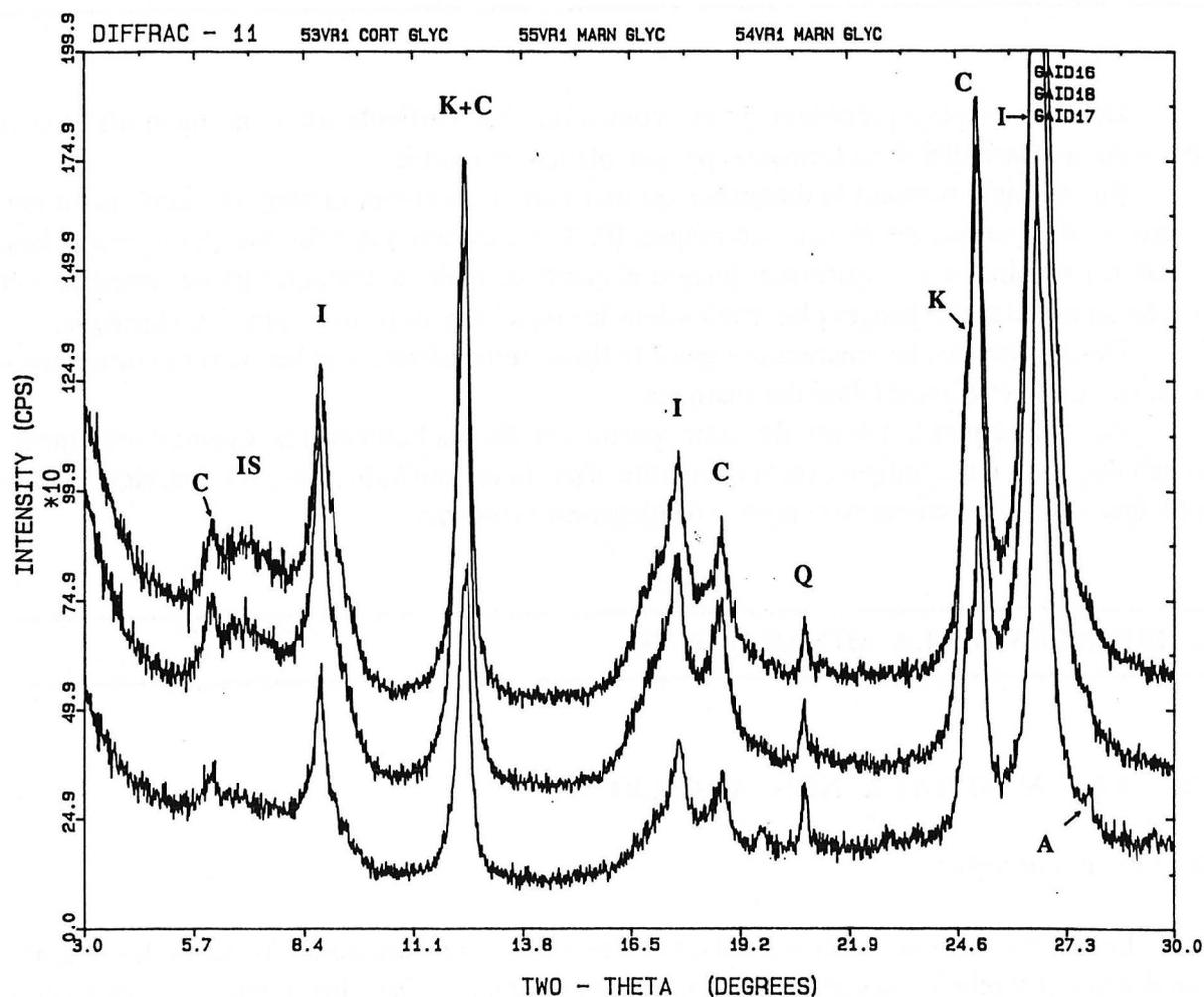


Fig. 44 : Superposition de spectres de diffraction X de populations argileuses (fraction inférieure à 2 μm). De haut en bas : cortex, marnes (au contact de la concrétion et à plusieurs mètres) après traitement au glycol. I : Illite, C : Chlorite, K : Kaolinite, IS : interstratifié illite-smectite, A : Albite.

- analyses STEM d'alumino-silicates riches en sodium et dépourvus de fer, magnésium et potassium (cortex 53CT, Tableau 17)

Leur proportion a été estimée par diffraction des rayons X à près de 30 % de la fraction décarbonatée.

Parallèlement, le cortex de la concrétion PB3, proche du diapir de Propiac, est recouvert d'une croûte brunâtre, d'un centimètre d'épaisseur, qui est presque uniquement composée d'albite, d'ankérite et de calcite.

La néoformation des feldspaths est classique en environnement sédimentaire. D'après Kastner et Siever (1979) :

- elle proviendrait de la précipitation directe à partir des eaux interstitielles et d'eaux de formation ou d'interactions entre ces eaux et les aluminosilicates détritiques et/ou diagénétiques,
- elle correspond à une formation à température faible à modérée, comprise entre 0° et 300°C,
- les albites sont préférentiellement associées aux roches carbonatées (c'est précisément notre cas) alors que les feldspaths potassiques le sont aux shales.

Ces albites pourraient résulter, comme le proposent ces auteurs, des interactions entre le fluide minéralisateur, en mélange avec les eaux interstitielles et/ou l'eau de mer, et l'encaissant marneux.

II.2. ETUDE DES POPULATIONS ARGILEUSES.

1. Diffractométrie des rayons.

a) *Les phases en présence.*

La minéralogie des argiles a été étudiée, à partir de lames orientées sur la fraction inférieure à 2 μm (considérée comme la plus significative), selon une procédure standard décrite en annexe. Les échantillons de cortex et de marnes périphériques correspondantes ont été ainsi comparés.

Il s'avère que les espèces argileuses sont les mêmes dans les cortex et dans les marnes, comme l'attestent les superpositions de spectres (Figure 44). La fraction inférieure à 2 μm se compose, dans les deux cas, de :

- Illite,
- Chlorite,
- Kaolinite,
- Interstratifiés irréguliers illite-smectite (IS).

Il n'existe pas de raies de surstructures, qui pourraient témoigner de la présence d'interstratifiés réguliers, de type Allevardite, décrite plus à l'Est par Artru (1972).

Seules, les proportions relatives entre les différentes phases argileuses varient (Tableau 14). Cependant, ces variations paraissent aléatoires (Figure 45) et reflètent en partie l'hétérogénéité des apports détritiques. Dans le détail, les cortex des concrétions et les marnes péricorticales sont plus riches en illite et chlorite, mais les points représentatifs des cortex sont répartis plus près du pôle chlorite que ceux des marnes péri-corticales. Les marnes plus distales des concrétions se caractérisent par des pourcentages plus importants en kaolinite.

Certains points de détail concernant les interstratifiés illite-smectite et la cristallinité (ou l'épaisseur des domaines cohérents) de l'illite sont intéressants (cf infra).

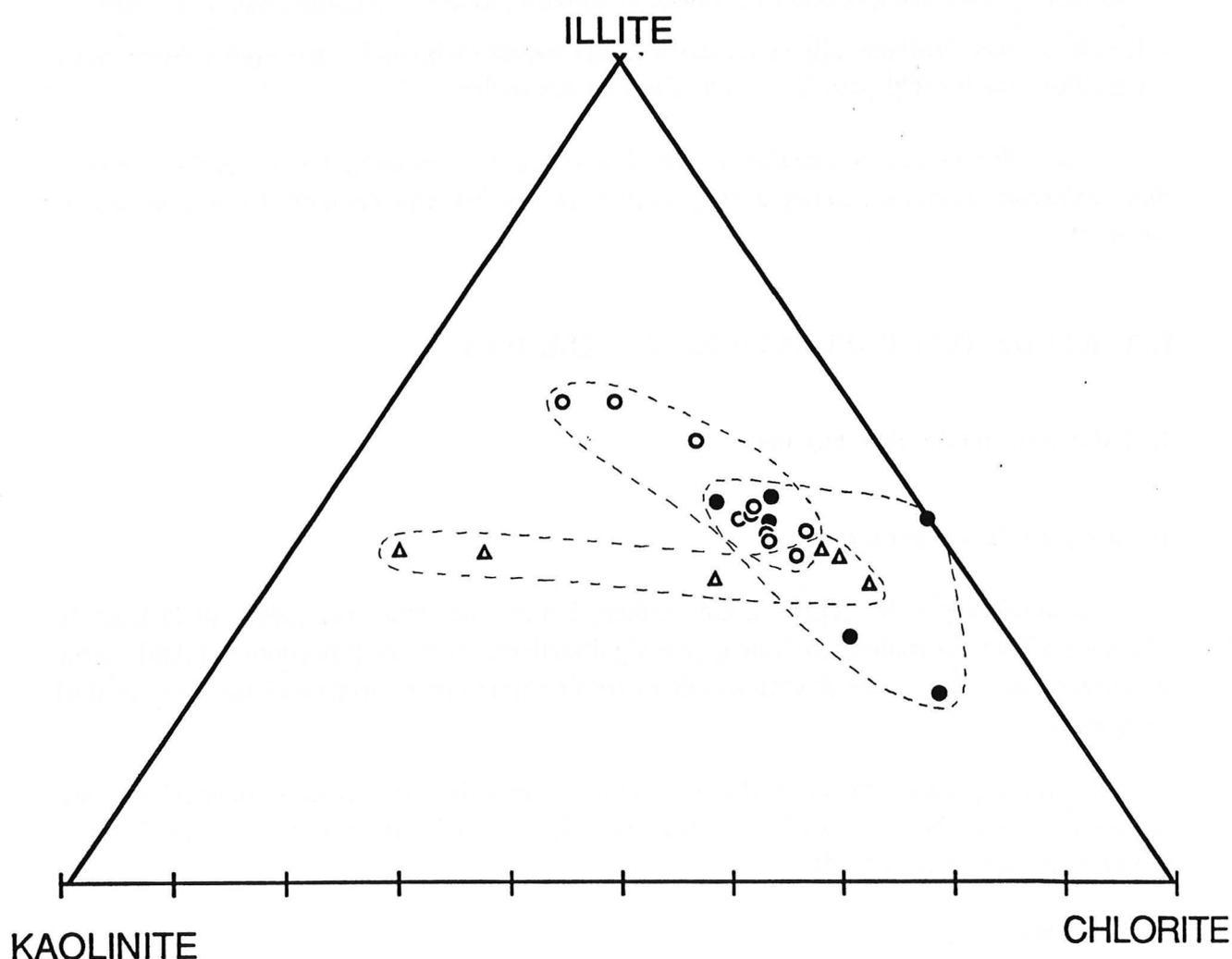


Fig. 45 : Répartition des points représentatifs des cortex et des marnes encaissantes en fonction des proportions d'illite, chlorite et de kaolinite. Cortex (ronds pleins). Marnes au contact des cortex (ronds vides). Marnes éloignées (triangles vides).



b) La série illite-smectite ou smectite-illite.

- Approche théorique.

La transformation, et la série correspondante, est possible dans les deux sens ; il s'agit alors :

- soit d'une dégradation de minéraux illitiques primaires,
- soit d'une aggradation des minéraux smectitiques primaires.

La réaction smectite \leftrightarrow illite, et par voie de conséquence la série Smectite-Illite (ou Illite-Smectite, selon le terme dominant), est la plus significative des transformations argileuses. Elle se produit dans une grande variété d'environnements géologiques (Smart et Clayton, 1985) et implique toute une série de réactions parallèles.

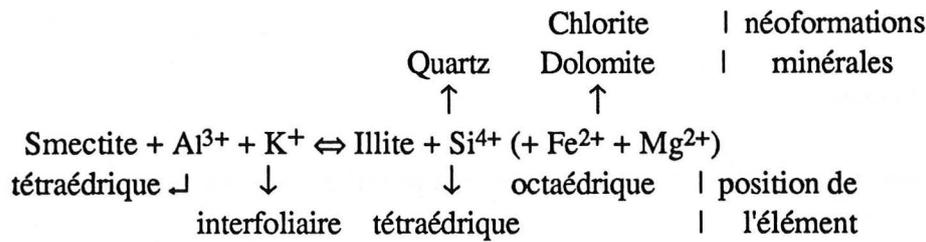
Elle présente un intérêt tout-à-fait particulier, notamment pour les pétroliers, par sa capacité à :

- produire une pression fluide intersticielle (de pore) élevée, par libération de l'eau interfoliaire de la smectite ou des feuillets smectitiques (Powers, 1967),
- fournir des agents de cimentation des formations-hôtes (comme dans le cas de grès, par exemple) par libération du silicium tétraédrique (Powers, 1967 ; Ahn et Peacor, 1985 ; Pollastro, 1985).
- expulser les hydrocarbures piégés en position interfoliaire dans les smectites des shales (Burst, 1969 ; Bruce, 1984),
- catalyser la formation d'hydrocarbures (Johns et Shimoyana, 1972).

La température est classiquement considérée comme un facteur limitant de la réaction, puisqu'elle détermine la proportion de smectite de l'interstratifié smectite-illite, dans des systèmes naturels ou synthétiques (respectivement, Hower et al., 1976 et Velde, 1969 in Velde et Nicot, 1985). La persistance en température est, par ailleurs, tout aussi importante (Eberl et Hower, 1976).

Mais, dans certains environnements diagénétiques, la température et la composition de la roche ne suffisent pas seules à expliquer les variations minéralogiques qui impliquent, en conséquence, l'intervention d'autres paramètres comme la pression (lithostatique versus hydrostatique) et la composition de la solution aqueuse (Velde et Nicot, 1985).

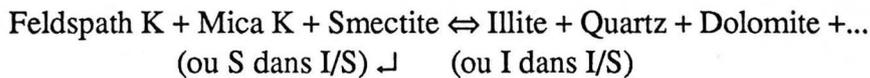
La disponibilité cationique est, ainsi, primordiale puisque la transformation smectite illite nécessite la présence d'aluminium et de potassium :



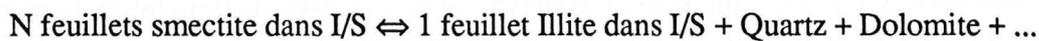
Cette réaction peut-être considérée comme isochimique ou allochimique à l'échelle de la particule :

- En effet, certains auteurs ont montré qu'il existe souvent une très nette corrélation entre la formation d'illite aux dépens de la smectite, ou l'agradation des termes smectitiques de la série smectite-illite, et la déstabilisation de feldspaths et de micas potassiques qui fourniraient aussi bien le potassium que l'aluminium (Hower et al., 1976). De la même façon, la kaolinite et la chlorite sont des minéraux clés de l'assemblage argileux et favorisent la formation de minéraux interstratifiés (Velde et Nicot, 1985).
- A l'opposé, d'autres auteurs ont proposé, à la suite de Boles et Franks (1979), un phénomène de "cannibalisation" intraparticulaire de la smectite. Cette réaction est d'ailleurs reconnue par Hower lui-même, en 1981, et montrée par Pollastro (1985), en microscopie électronique à balayage, et en analyse RX (EDS).

La réaction peut donc s'écrire :



ou



Mais s'il est possible de faire des bilans minéralogiques ou chimiques tout-à-fait satisfaisants pour expliquer la formation d'interstratifiés, décelés en diffractométrie des rayons X, la réalité de ces phases minérales intermédiaires est loin d'être toujours aussi évidente.

En effet, certains auteurs (Nadeau et al., 1985) considèrent que le profil des spectres résulte d'un effet de diffraction interparticulaire, où les feuillets interstratifiés de smectites perçus par les RX, sont liés à l'absorption des cations échangeables et de l'eau, ou des molécules organiques, à l'interface des empilements inférieurs à 50 Å.

Cependant, si une partie de ces soi-disant interstratifiés peut s'expliquer en terme d'artéfact, il n'en demeure pas moins que d'autres auteurs ont observé, en microscopie électronique, de réelles interstratifications (Klimentidis et Mackinnon, 1986) ou des paquets de feuillets d'illite au sein d'une matrice de smectite (Ahn et Peacor, 1985).

- Cas des Terres Noires et des concrétions.

Dans le cas des populations argileuses jurassiques des Terres Noires, certains arguments permettent de penser, sans ambiguïté, que la réaction se produit dans le sens smectite → illite (à l'inverse d'Awongo, 1985) :

- Il existe, en effet, dans la pile sédimentaire mésozoïque une évolution diagénétique classique, présentant une zonalité smectite-illite. Les pôles smectitiques purs, clairement exprimés dans les terrains plus récents (par exemple, les marnes bleues crétacées : Hite-Prat, 1985), disparaissent dans les terrains plus anciens.
C'est précisément le cas des Terres Noires où seules des formes d'interstratification avec l'illite sont repérées (absence de pic à 17,5 Å environ dans les spectres de RX, à partir de lames d'argiles orientées et glycolées).
- Les phases intermédiaires illite-smectite, avec des équidistances situées entre celles de l'illite ($\approx 10\text{Å}$) et de la chlorite ($\approx 14\text{Å}$), montrent de légères différences de comportement quand les lames orientées sont glycolées, selon qu'il s'agit d'un cortex ou d'une marne (Figure 44). Dans le cas des marnes, la dérive vers les petits angles (gonflement des feuilletts smectitiques saturés en glycol) est, en effet, plus importante que dans le cas des cortex. Ceci va dans le sens d'une agradation des interstratifiés smectite-illite.
Mais, ces différences restent ténues et sont difficiles à quantifier à l'aide de la diffraction, selon l'indice de Srodon par exemple (%I dans I/S), à cause de la présence d'illite vraie.
- Les indices de Kubler (largeur à mi-hauteur de la réflexion (001) de l'illite) et d'Esquevin (rapport des hauteurs des réflexions (001) / (002) de l'illite) ont été calculés, **pour une comparaison avec les données de la littérature concernant les Terres Noires** (Dunoyer de Segonzac, 1969 ; Artru, 1972 ; Awongo, 1985).

Deux modes de calculs ont été effectués :

- selon la méthode empirique classique (mesure de hauteur et de largeur de pic à mi-hauteur...voir annexe),
- à partir des logiciels de traitement des données brutes du système de diffractométrie (calcul des aires de pics, nombre de coups détectés au maximum des pics et largeur angulaire à mi-hauteur des pics).

Deux types de résultats ont été ainsi obtenus et permettent de construire les diagrammes (Figure 46 A et B) correspondant à ceux de Dunoyer de Segonzac (1969) et de Artru (1972). Ces diagrammes permettent les conclusions suivantes :

- Les indices d'Esquevin correspondants sont variables et anarchiques au sein d'un même diagramme. Il n'est pas possible de faire une distinction entre la population des illites des cortex et celles des marnes. Ces indices étant censés refléter le rapport Al / Mg de la particule argileuse (Dunoyer de Segonzac, 1969), ceci tendrait à faire penser qu'il n'y a pas de distinction chimique pour l'aluminium et le magnésium au moins, entre les différentes illites.

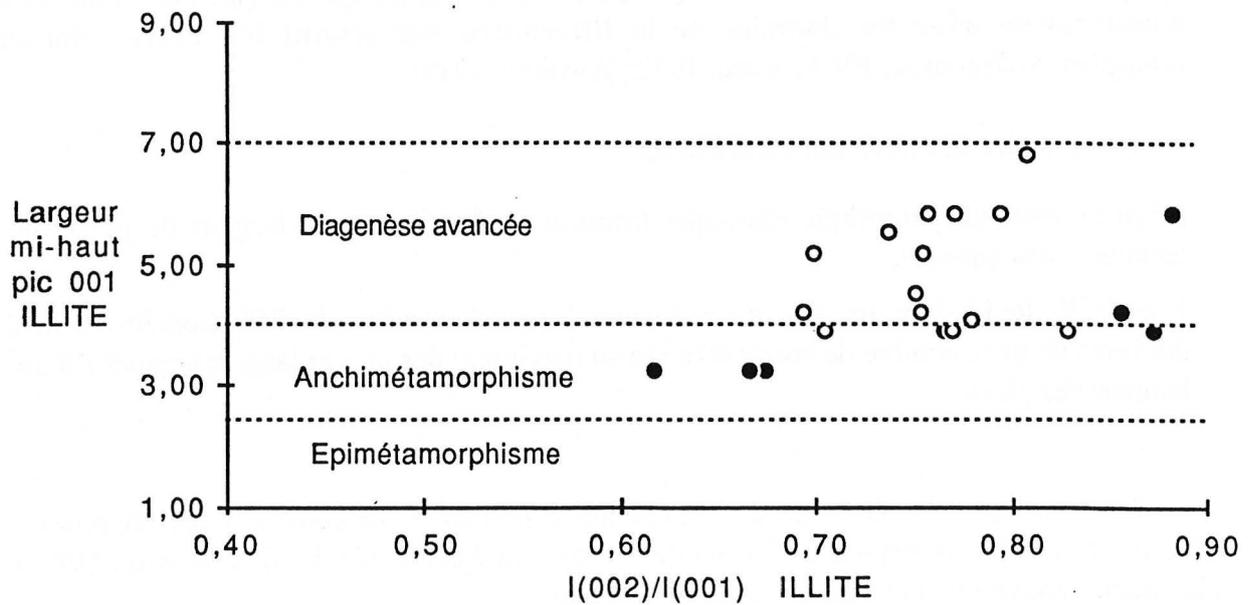
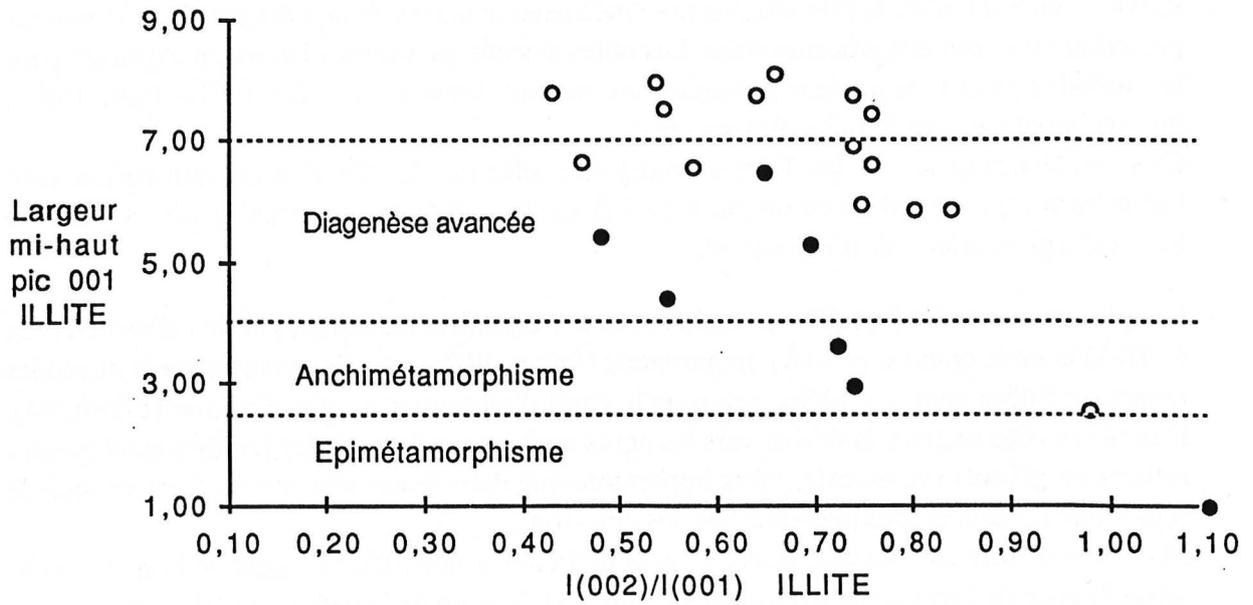


Fig. 46 : Répartition des points représentatifs des cortex et des marnes dans un diagramme indice de Kubler - indice d'Esquevin ($I(002)/I(001)$). A : méthode de calcul à partir des logiciels de traitements de données brutes, B : méthode empirique de mesure de hauteur de pics.

- Il n'existe pas de corrélation ($r = 0,10$) entre les indices d'Esquevin, obtenus par les deux modes de calcul.
- L'illite des cortex montre, presque systématiquement, une meilleure cristallinité (selon Kubler), c'est-à-dire une plus grande épaisseur des domaines cohérents, par rapport à celle des marnes, quelle que soit la méthode de calcul utilisée, en dépit d'une certaine variabilité.
- Les indices d'Esquevin (méthode graphique) sont comparables à ceux obtenus par Martin-Calle (1984), obtenus à partir de concrétions de même origine, mais d'un diffractomètre Philips (comme ceux de Artru, de Dunoyer de Segonzac ou de Kubler : anticathode de cobalt, déroulement mécanique du papier...). Ils sont, par contre, nettement différents de ceux de ces mêmes auteurs (Figure 47), obtenus à partir de marnes seules.

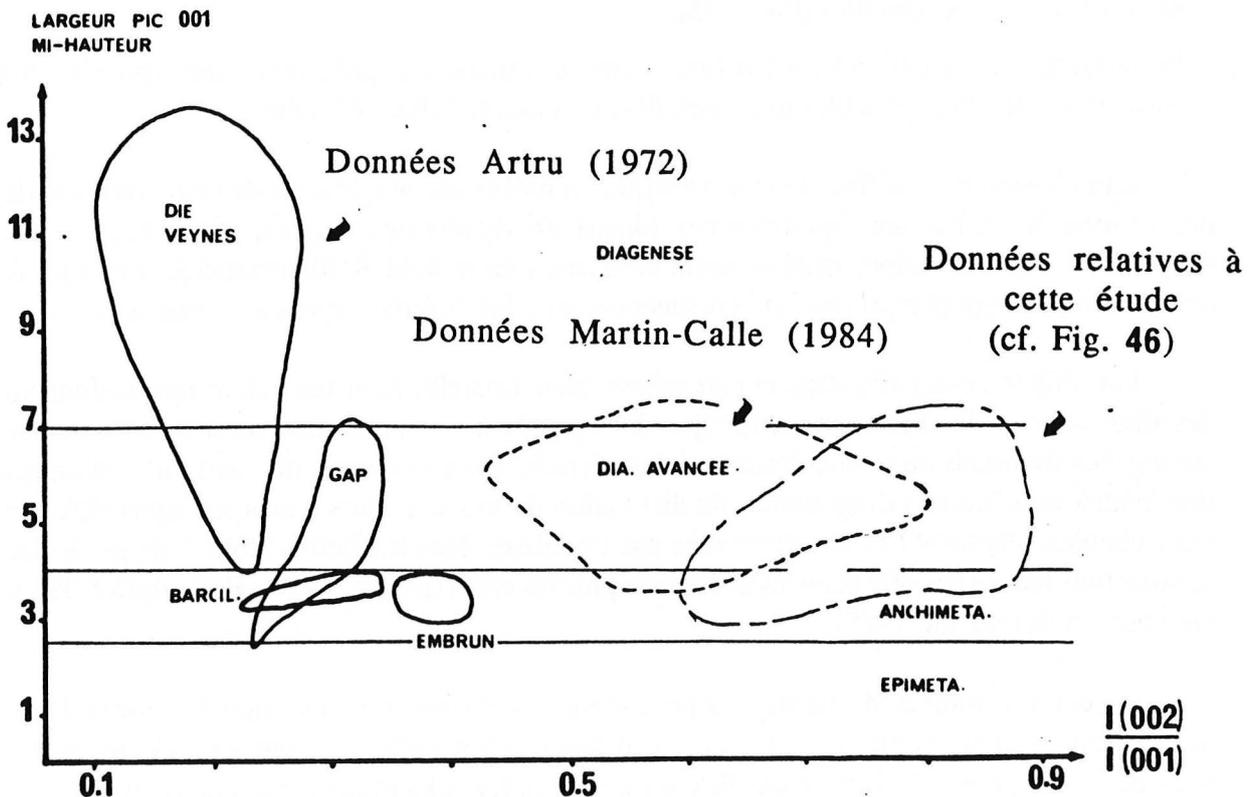


Fig. 47 : Comparaison des données de cette étude avec celles de la littérature. Les données de Martin-Calle (1984) ont été effectuées à partir d'un matériel équivalent (cortex et marnes proximales) et d'un appareil de mesure différent (diffractomètre Philips, anticathode de cobalt) ; elles sont globalement peu différentes. Les données d'Artru (1972) ont été réalisées sur des marnes uniquement (appartenant également aux Terres Noires), avec le même appareillage que Martin-Calle.

Ces variations minéralogiques peu spectaculaires méritaient une étude complémentaire qui dépassait largement le cadre de ce travail, étant donné la somme d'informations à vérifier (bilan précis de toutes les réactions minérales ; bilan de matière, au sein et en périphérie de la concrétion, dans une zone dite "d'influence" ; étude fine en microscopie électronique à balayage à la façon de Pollastro, 1985).

Une étude plus limitée a cependant été réalisée en microscopie électronique à transmission afin de déterminer si une telle approche apportait des éléments de réponse significatifs.

2. Microscopie électronique conventionnelle (CTEM) sur suspension.

En premier lieu, les résultats de l'étude à partir de suspensions établissent l'impossibilité de différencier clairement les populations des cortex et des marnes, parce que seule une information qualitative est disponible.

Morphologiquement et texturalement, les particules se regroupent distinctement en deux populations :

- la première contient les individus à aspect floconneux, sans réel contraste, qui évoquent manifestement des smectites (Photo 43),
- la seconde comprend les individus, à fort contraste ou présentant des moirés, qui correspondent à des particules micacées, illite ou chlorite (Photo 44 à 46).

La précision de la diffraction électronique est moins bonne que celle de la diffractométrie des rayons X. Ainsi les équidistances (d_{020}) de différentes argiles, mesurées sur les diagrammes de diffraction, généralement comprises entre 4,48 Å (dioctaédrique) et 4,62 Å (trioctaédrique) sont peu précises et la distinction entre les différents types n'est pas aisée.

Par ailleurs, des particules, apparemment monocristallines et bien contrastées, donnent des diagrammes de diffraction correspondant plutôt à des smectites ou à des particules composées de nombreux sous-domaines désorientés. Et, à l'inverse, des particules d'aspect floconneux donnent des diagrammes de diffraction de monocristaux ; tous les intermédiaires étant visibles (Photos 47 et 48). Il n'existe pas (ou plus), dans les Terres Noires, de particules de smectites lattées comme dans les sédiments plus récents (Hoffert, 1980 ; Holtzappel, 1983 ; Steinberg et Rautureau, 1985).

Un certain nombre de particules présentent des limites très automorphes, liées à des surcroissances (Photo 50) ou à des néoformations (Photo 49). Ce sont généralement des particules de type mica, chlorite ou illite ou quelques rares kaolinites (Photos 51 et 52). Ces observations montrent donc que, si la kaolinite et la chlorite sont considérées comme détritiques par Dunoyer de Segonzac (1969) et Artru (1972), **elles peuvent être également néoformées. Les néoformations de particules micacées sont apparemment plus fréquentes dans les cortex que dans les marnes encaissantes.**

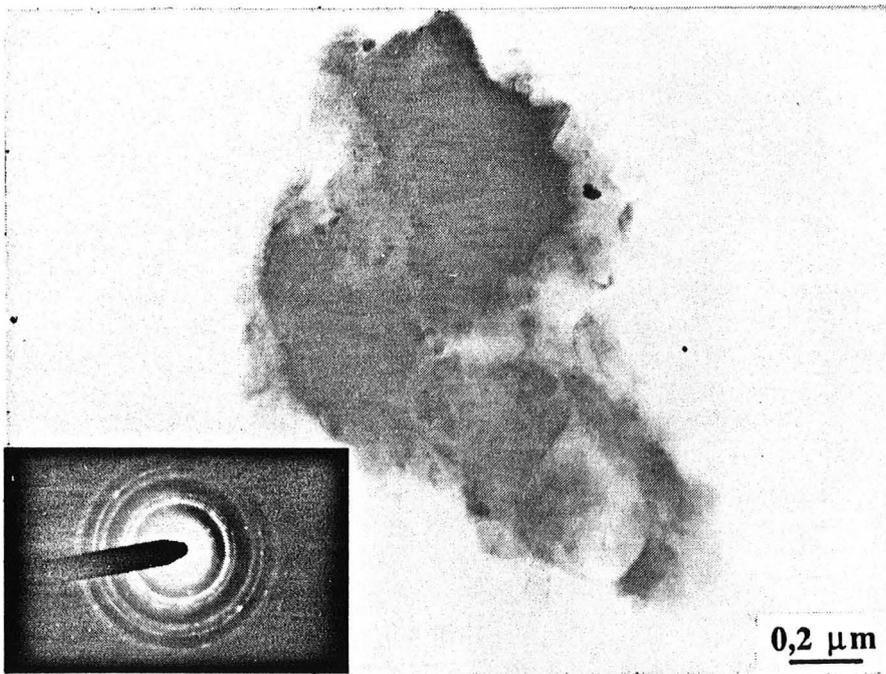


Photo 43 : Particule de smectite floconneuse et son diagramme de diffraction électronique (réflexions $hk0$), typique de l'arrangement turbostratique des feuillets de smectite. Cortex de concrétion.

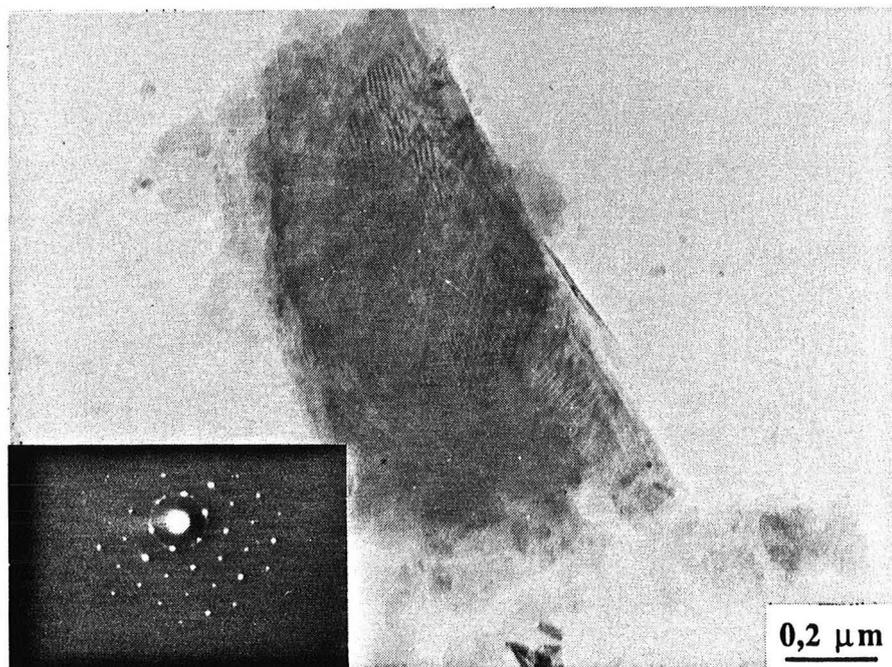


Photo 44 : Particule détritique de phyllite, illite ou chlorite, sans contour géométrique net, et son diagramme de diffraction électronique (monocristal, réflexions $hk0$). Le moiré observé indique une faible rotation d'une partie des feuillets. Marne.

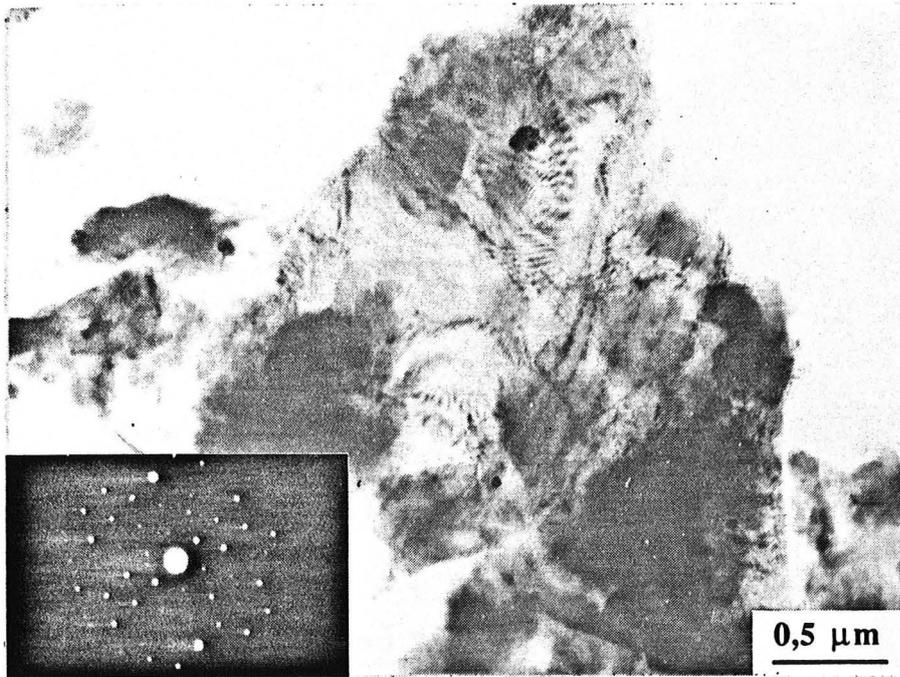


Photo 45 : Particule monocristalline détritique de chlorite sans contour géométrique net et son diagramme de diffraction électronique (réflexions $hk0$). Cortex de concrétion.

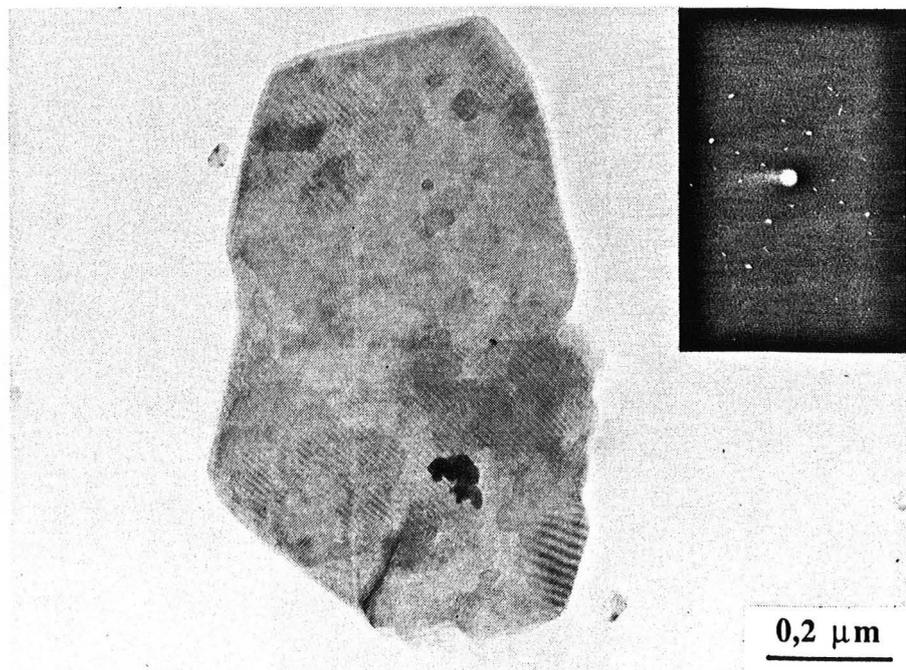


Photo 46 : Particule monocristalline d'illite (?) au contour géométrique net, présentant des domaines avec de très beaux moirés légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Particule en cours d'agradation. Cortex de concrétion.

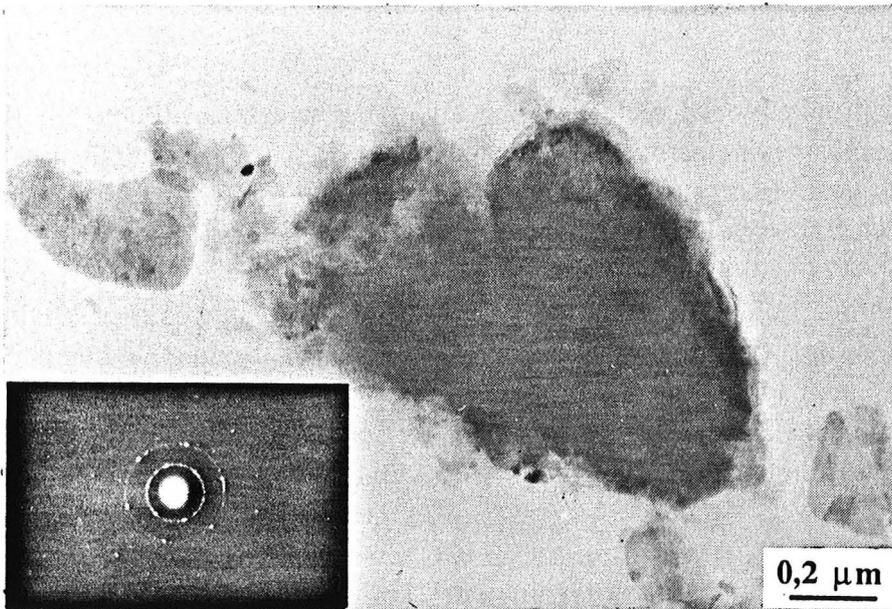


Photo 47 : Particule de smectite floconneuse présentant un diagramme de diffraction électronique ponctué intermédiaire . Cortex de concrétion.

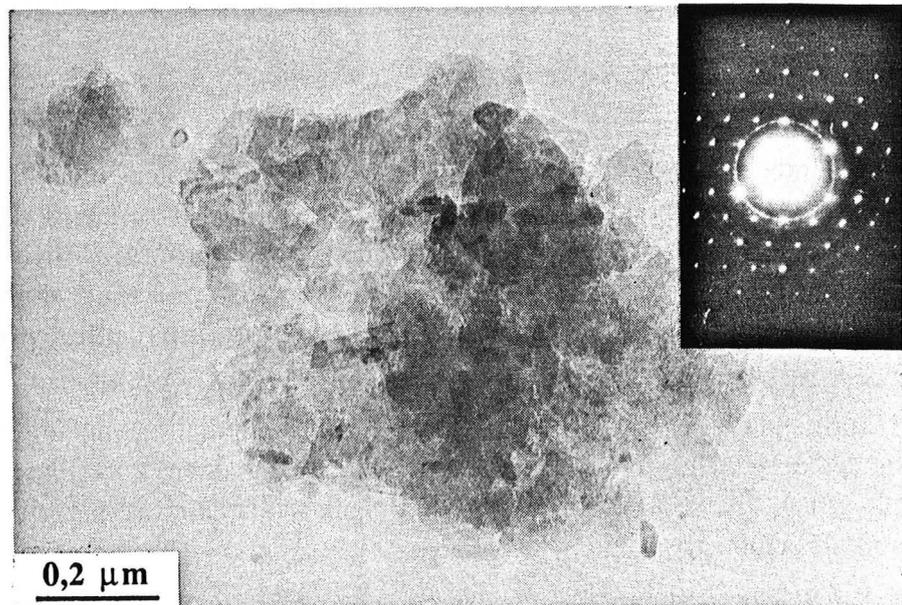


Photo 48 : Particule en cours d'organisation montrant des sous-domaines orientés. Cortex de concrétion.

La goethite montre, quand elle est décelée, des formes typiques en agrégats (Photo 53). Il existe également des assemblages de particules filamenteuses et de particules globuleuses, semblables à ceux décrits par Debrabant et al. (1979) et Hite-Prat (1985), interprétés par ces auteurs comme des particules d'opale ou des fragments de diatomées dissoutes (Photo 54).

La microscopie électronique à partir de suspensions présente un réel intérêt pour l'étude des transformations minérales (morphologie, relation de réseau...). Mais le manque d'informations structurales, pour appréhender les problèmes d'interstratification, a déterminé la mise en oeuvre d'une étude dans la troisième dimension (direction c des particules), à partir d'inclusions et de coupes orientées, réalisée à l'Institut Français du Pétrole.

3. Microscopie électronique en transmission sur coupes orientées (CTEM-STEM-AEM).

a) Résultats cristallographiques.

L'impossibilité d'utiliser simultanément l'image des feuillets cristallographiques, la diffraction et l'analyse chimique a réduit considérablement le champ d'investigation. Deux raisons principales expliquent ceci : la faible résistance des argiles sous le faisceau électronique particulièrement énergétique du STEM, et la mise hors-circuit temporaire de la microdiffraction électronique, lors du stage.

Dans un premier temps, certains points ont été mis en évidence (Gaidon, 1987b) :

- Il n'est pas possible, de faire une réelle distinction entre les particules des cortex et des marnes.
- Un grand nombre de particules possèdent des distances inter-réticulaires égales à 10 Å et sont identifiées sans ambiguïté comme des illites. La taille des particules, dans la direction c, est de l'ordre de 600 à 1500 Å. **L'arrangement des feuillets d'illite est parfois marqué par l'apparition de domaines cohérents d'épaisseur comprise entre 100 à 150 Å (Photo 55). L'existence de ces domaines pourrait expliquer l'effet d'interstratification, comme le proposent Nadeau et al. (1985).**
- D'autres particules montrent des distances interréticulaires plus importantes supérieures ou égales à 14 Å, parfois séparées en deux plans à 7 Å environ (Photo 56). La présence des plans à 4,5 Å, sécants par rapport aux plans principaux, est parfois visible. Ces particules sont des chlorites.
- Il existe, par ailleurs, toute une catégorie de particules dont les distances entre feuillets sont intermédiaires, avec des valeurs proches de 11,5 Å et 12 Å. Ces particules pourraient correspondre à des smectites ou des particules interstratifiées dont les feuillets smectitiques auraient subi un "écrasement". Ce phénomène est classiquement décrit dans la littérature (i.e.

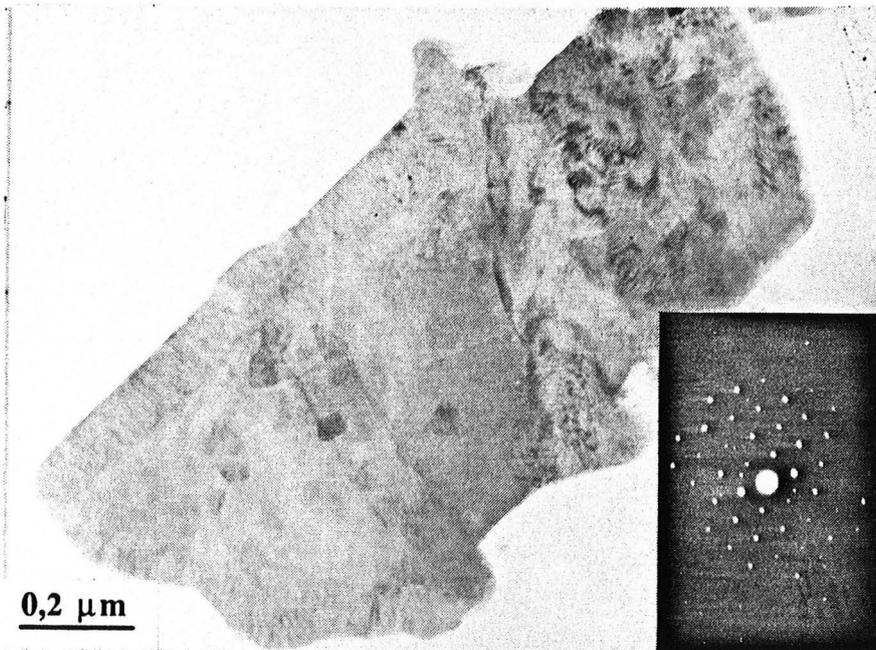


Photo 49 : Surcroissance (?) en bordure d'une particule de phyllite, illite ou chlorite. Cortex de concrétion.

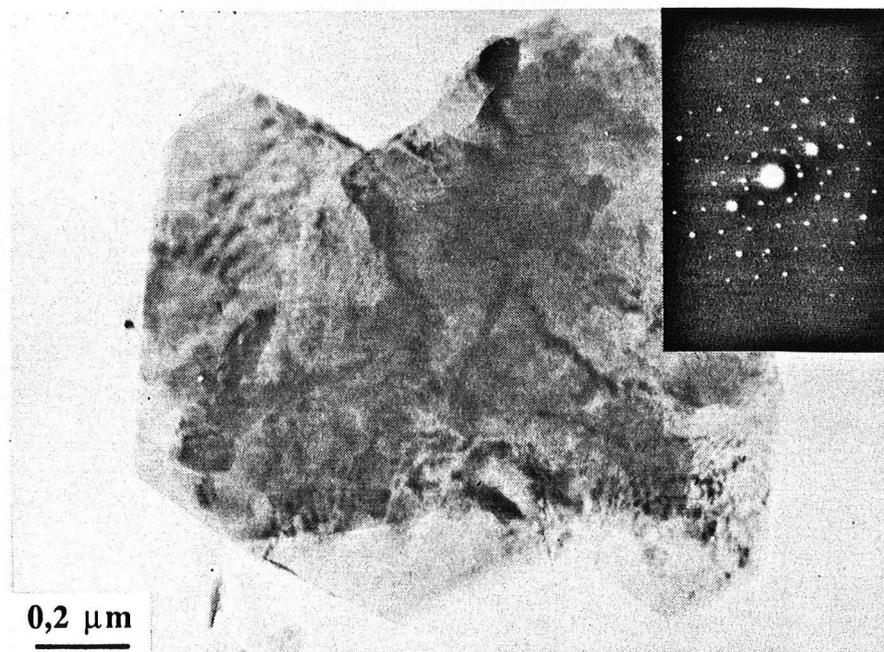


Photo 50 : Particule néoformée de phyllite, illite ou chlorite, et son diagramme de diffraction électronique. Cortex de concrétion.

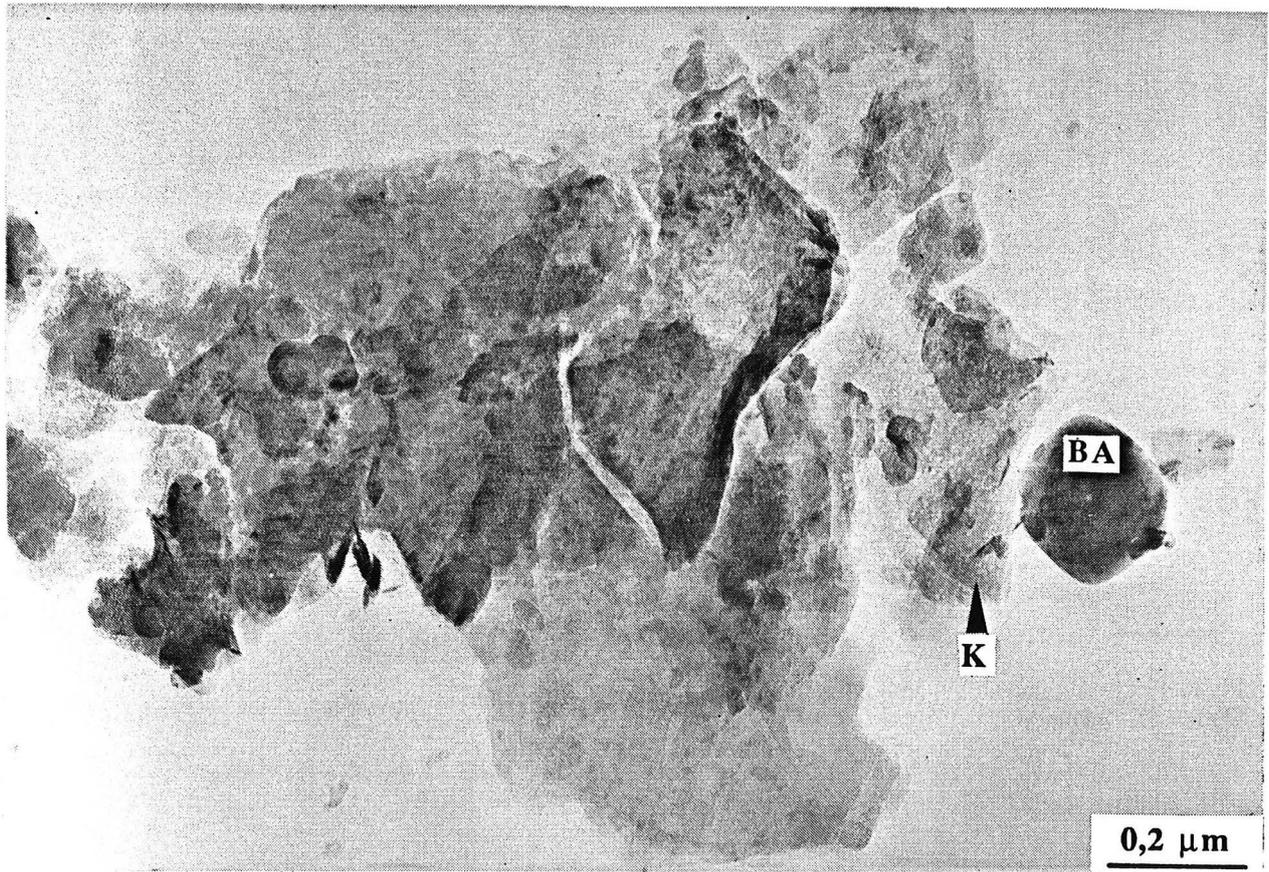


Photo 51 : Assemblage de particules de la fraction décarbonatée de la roche dans lequel on peut reconnaître une kaolinite (K) héritée et très dégradée. BA correspond à un micro-cristal de barite. Cortex de concrétion.

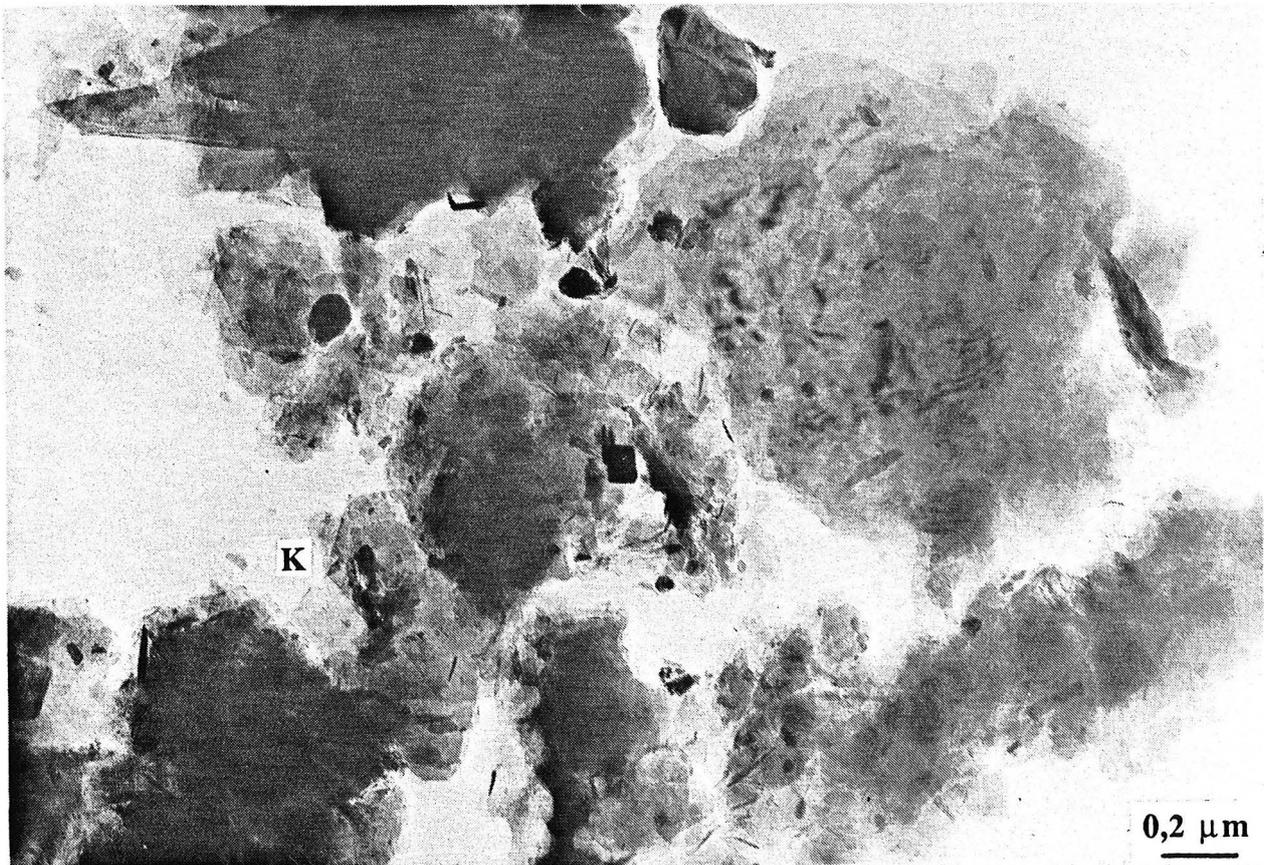


Photo 52 : Assemblage de particules de la fraction décarbonatée de la roche dans lequel on note des kaolinites (K) néoformées avec des contours hexagonaux nets. Marne.

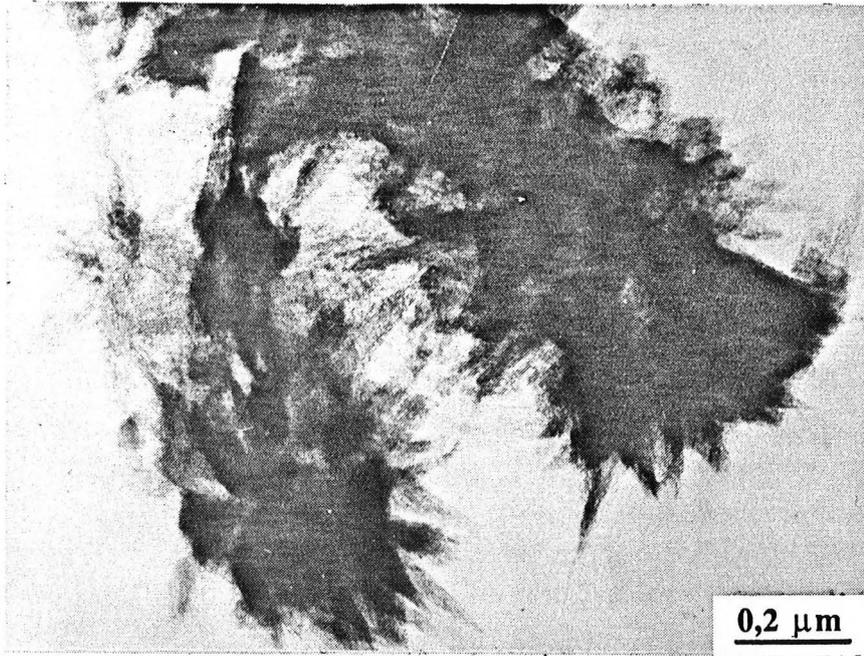


Photo 53 : Assemblage caractéristique de goethite. Marne.

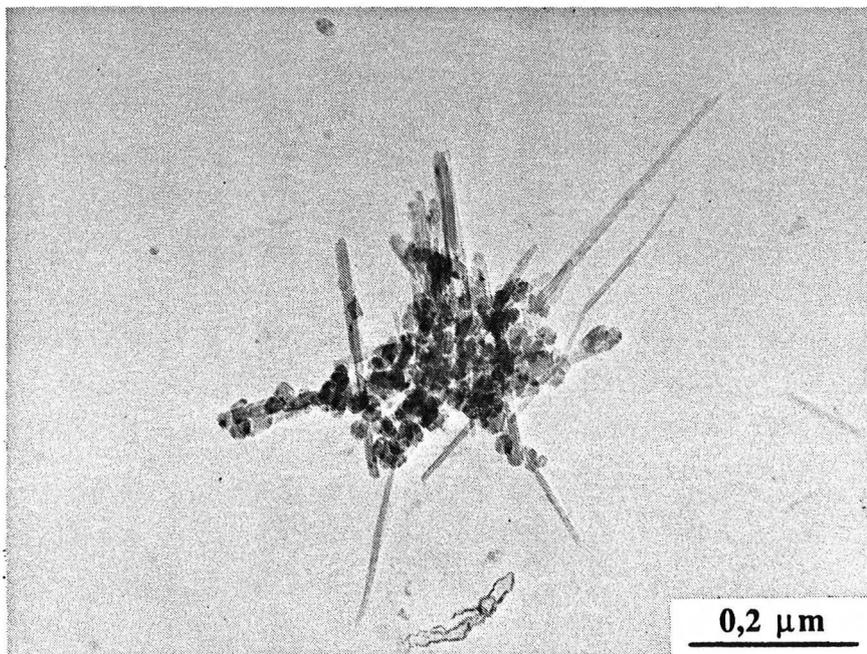


Photo 54 : Agrégat de particules filamentameuses et de particules globuleuses rappelant des particules d'opale ou des fragments de diatomées dissoutes (Debrabant et al., 1980 ; Hite-Prat, 1985). Cortex de concrétion.

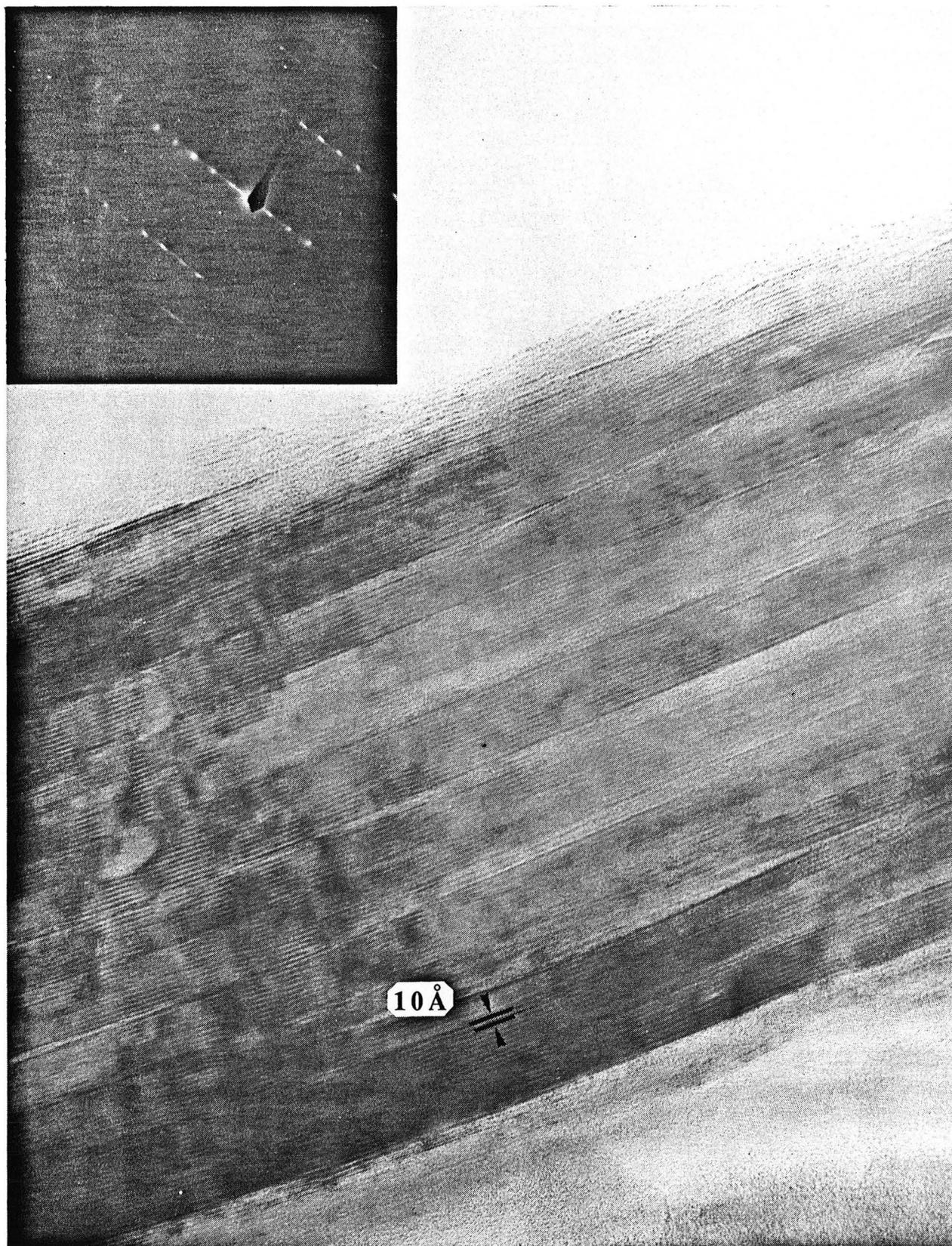


Photo 55 : Photo TEM d'une coupe parallèle à c^* d'une particule illitique et diagramme de microdiffraction associé. Noter les domaines de cohérences de l'illite représentés par des empilements de dix à quinze feuillets à 10 Å.

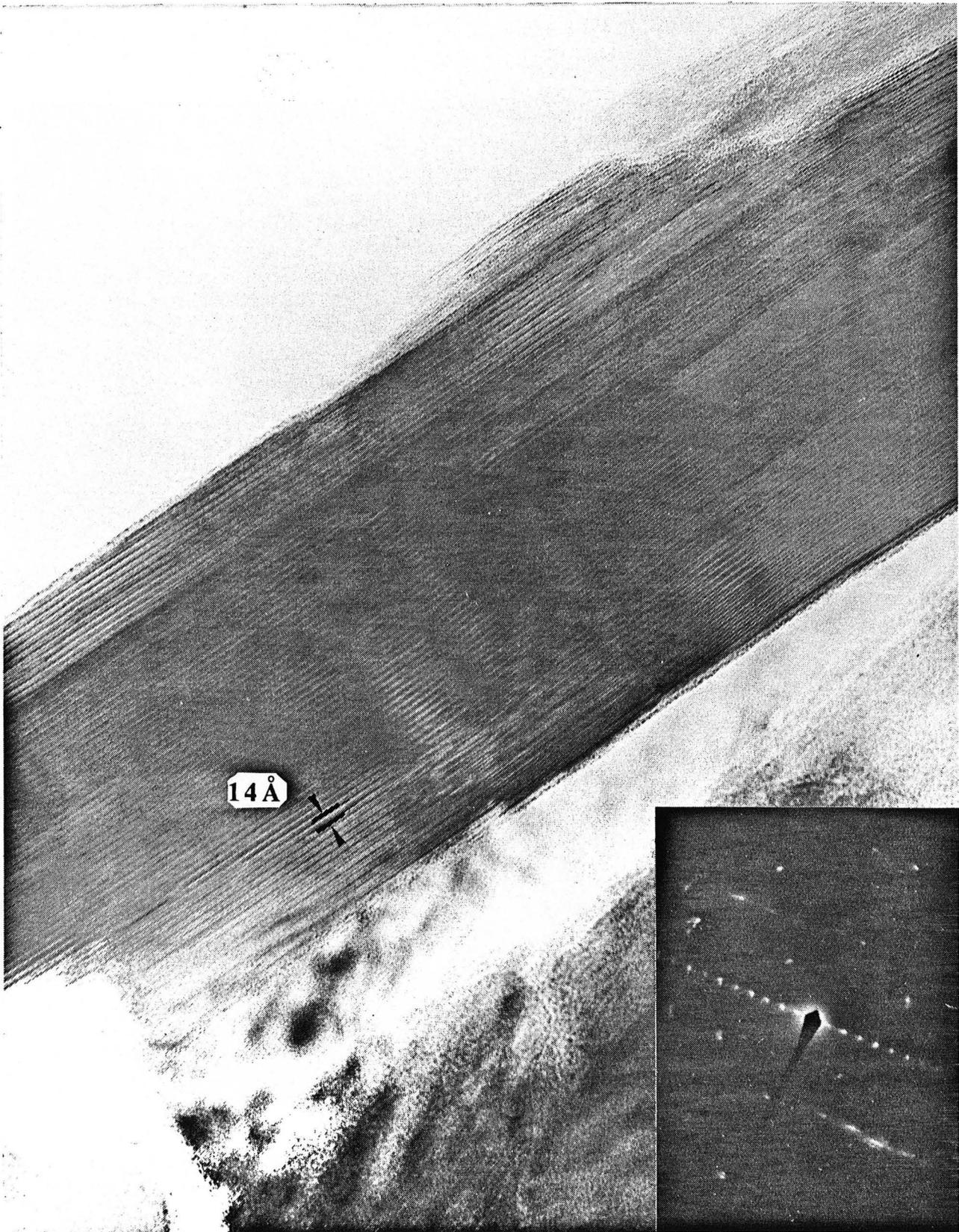


Photo 56 : Photo TEM d'une coupe parallèle à c^* d'une particule de chlorite et diagramme de microdiffraction associé.

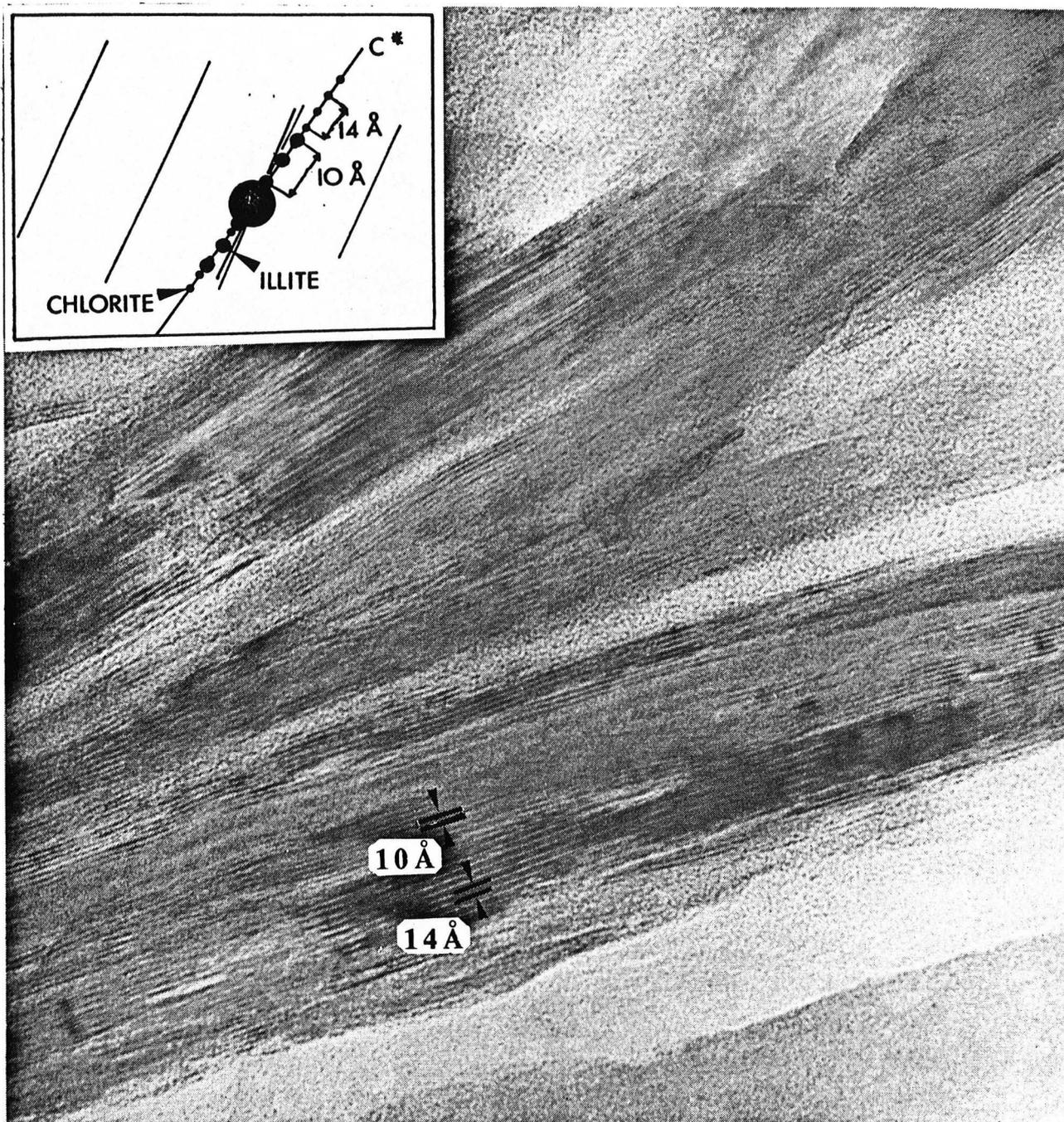


Photo 57 : Photo TEM d'une coupe parallèle à c^* d'une particule mixte qui montre une coalescence de domaines à 10 Å (ou plus) (série illite-smectite) et de domaine à 14 Å (chlorite), et schéma du diagramme de diffraction associé.

Ahn et Peacor, 1985). Il résulte de la perte en eau interfoliaire des feuillets de smectites lors de la mise sous vide et des interactions avec le faisceau électronique.

En ce qui concerne les problèmes de l'interstratification, les premiers résultats sont encore peu significatifs. Certaines répartitions des feuillets peuvent être liées à une réelle interstratification, mais elles peuvent également résulter d'une altération des feuillets sous le faisceau ou d'une mauvaise focalisation (travail "dans le noir" pour éviter d'altérer les feuillets).

Ainsi, en l'absence de données complémentaires, toutes conclusions trop rapides s'avèrent abusives.

Il faut cependant noter la présence de particules composées de paquets d'illite et de chlorite, qui donnent des diagrammes de diffraction intermédiaires (Photo 57). Cette coalescence est corroborée par le chimisme de nombreuses particules de chlorite (A.1.) et rappelle les résultats de Deconnink (1984).

b) Cristallochimie.

Les analyses et les formules structurales correspondantes sont regroupées dans les tableaux 15 à 18.

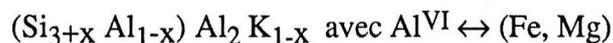
Deux grandes populations argileuses se distinguent (Figure 48) :

- les membres de la série illite-smectite,
- les argiles très nettement ferro-magnésiennes (de type chlorite et dérivées)

L'absence de minéraux de type kaolinite, malgré leur identification en RX, sera discutée plus tard.

- La série Illite-Smectite.

Les formules structurales des membres de la série illite-smectite ont été calculées sur la base de 6 cations (hors potassium), à partir de la formule idéale d'illite :



Cette série montre une évolution régulière et continue, d'un pôle smectitique très faiblement substitué en site tétraédrique ($\text{Si}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}}$) vers un pôle illitique, riche en aluminium total (Figure 49 A et B), pour des teneurs en potassium croissantes (Figure 50 A et B). Les teneurs en fer et magnésium sont plus variables.

En fait, dans le détail, on retrouve la tendance de la réaction théorique à libérer le fer et le magnésium des positions octaédriques (Figure 51 A et B, Figure 52 A et B). A ce fond commun se superposent des points d'analyses présentant des teneurs en fer et magnésium

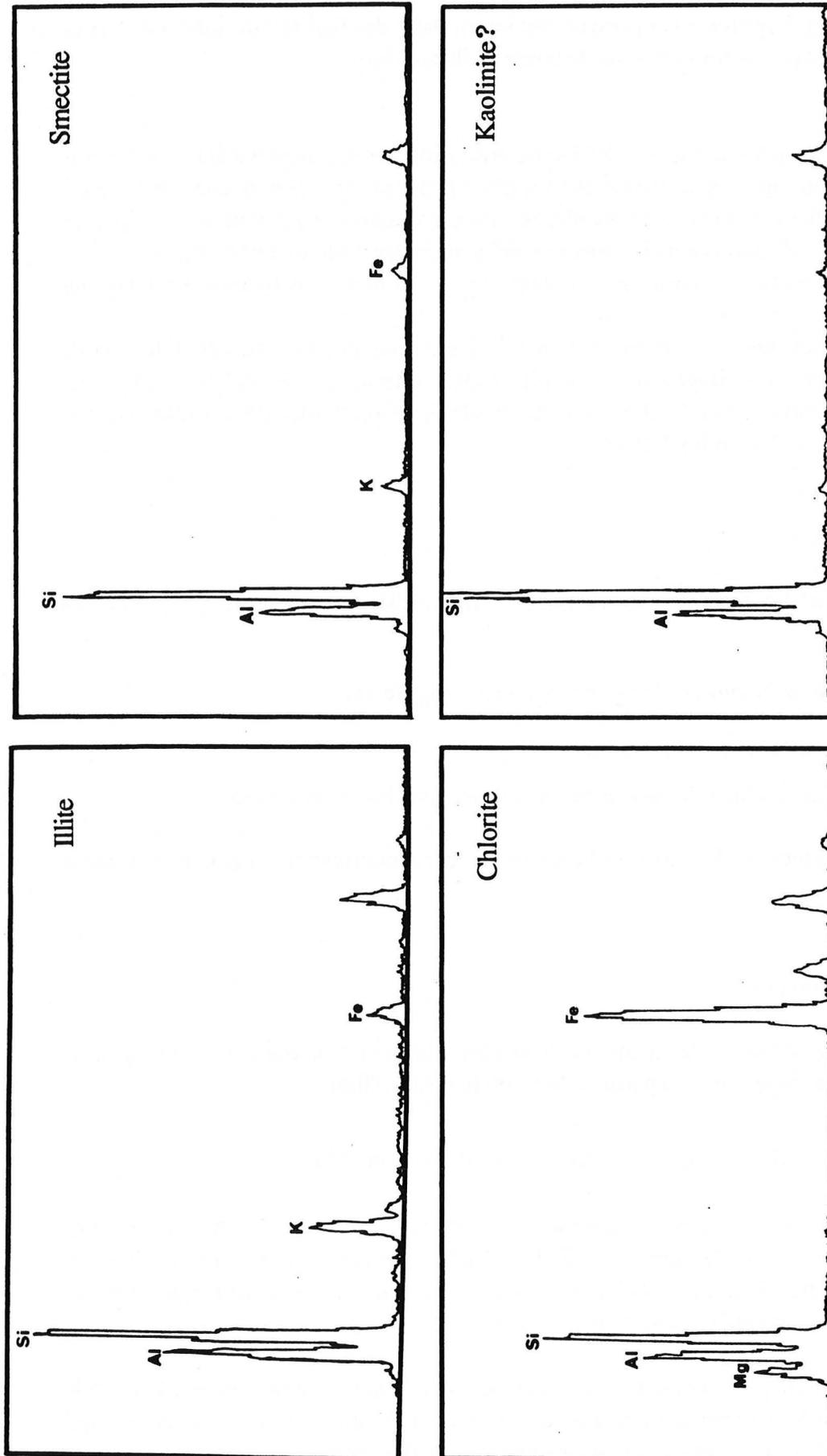


Fig. 48 : Spectres d'analyse AEM représentant les différentes populations argileuses : Illite, Smectite, Chlorite et spectre anormalique rapporté à une kaolinite partiellement détruite par le faisceau électronique (sur-dosage relatif du silicium, voir texte).

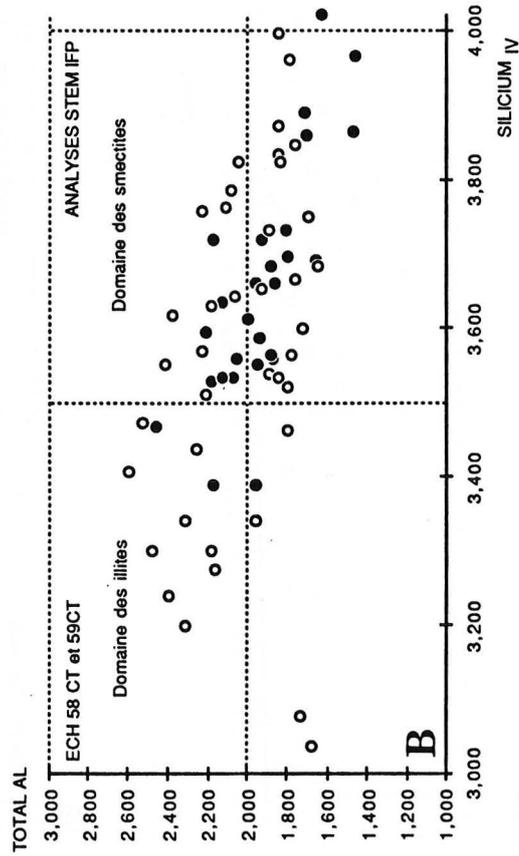
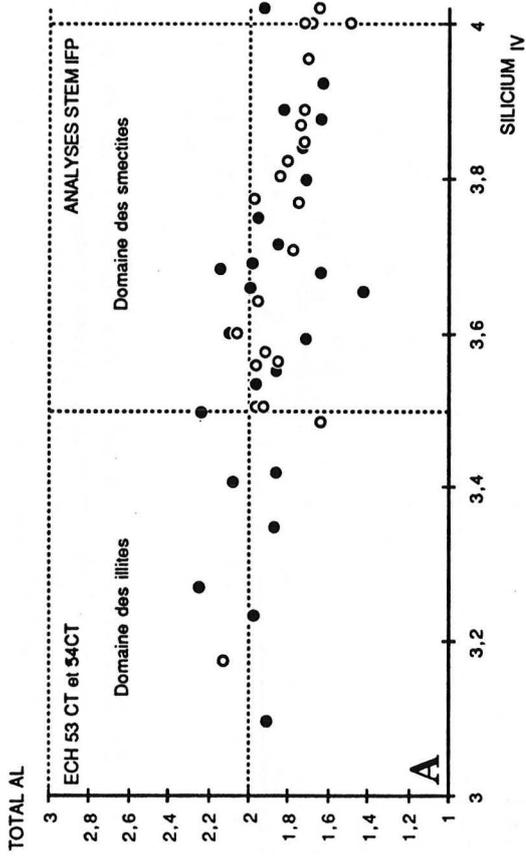


Fig. 49 : Répartition Al total-Si^{IV} des membres de la série Smectite-Illite à partir des formules structurales (ronds pleins: cortex ; ronds vides : marnes). A : Couple 53CT-54CT. B : Couple 58CT-59CT.

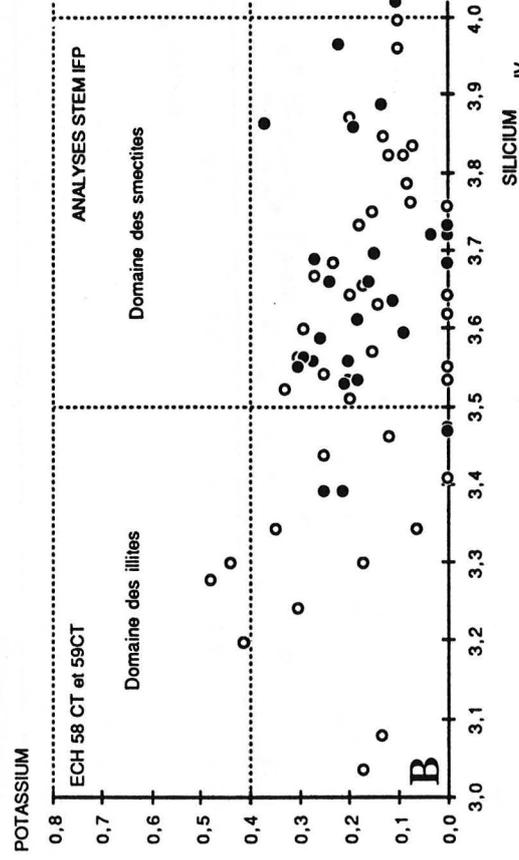
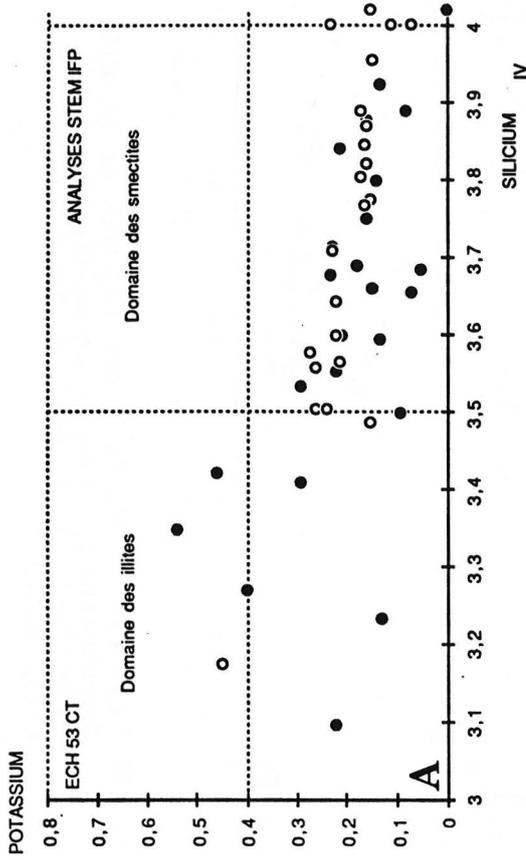


Fig. 50 : Répartition K-Si^{IV} des membres de la série Smectite-Illite à partir des formules structurales (ronds pleins : cortex ; ronds vides : marnes). A : Couple 53CT-54CT. B : Couple 58CT-59CT.

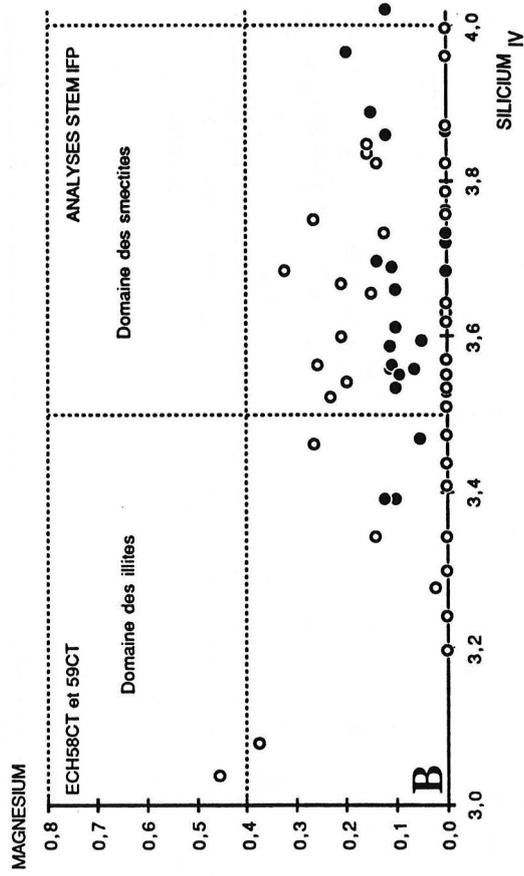
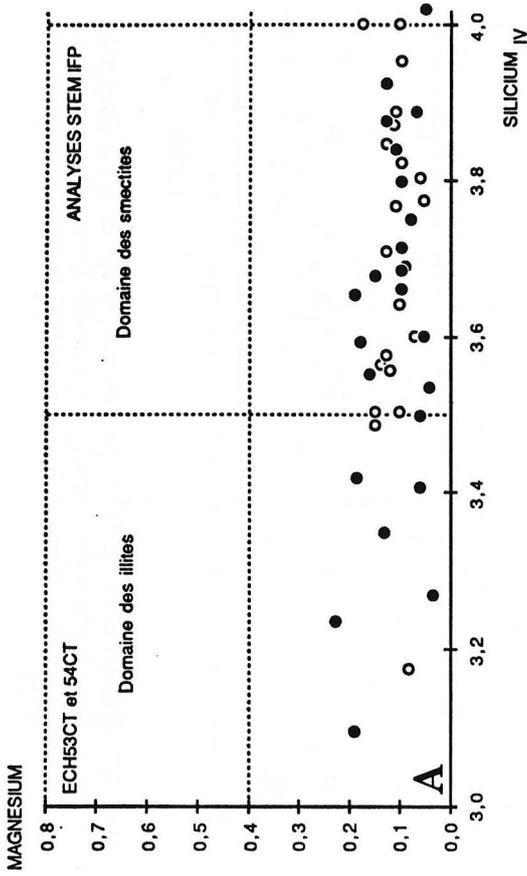


Fig. 52 Répartition Mg-Si^{IV} des membres de la série Smectite-Illite à partir des formules structurales (ronds pleins : cortex ; ronds vides : marnes). A : Couple 53CT-54CT. B : Couple 58CT-59CT.

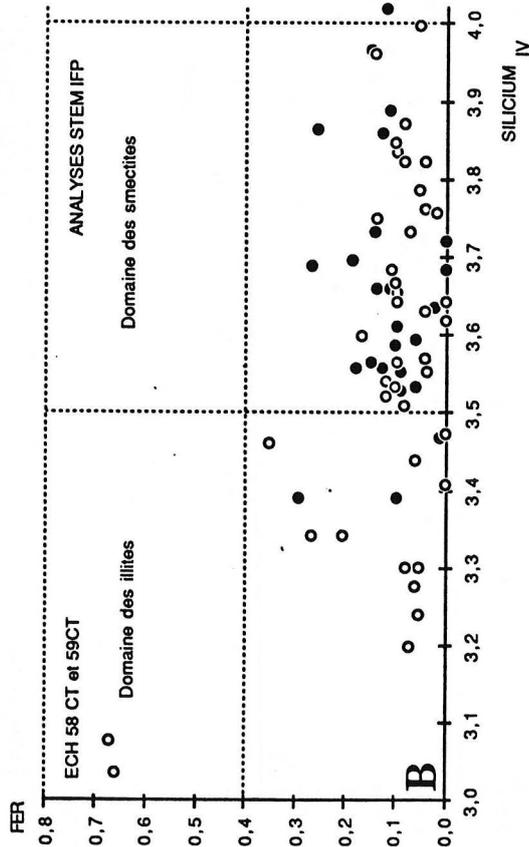
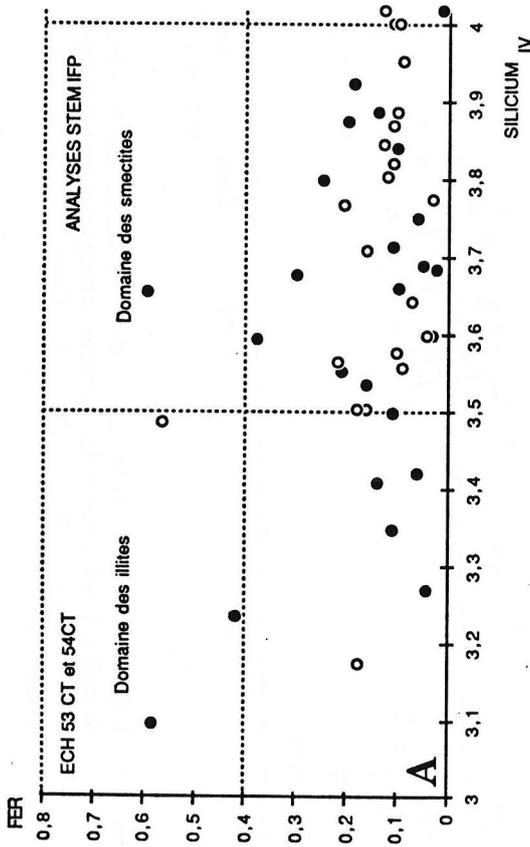


Fig. 51 Répartition Fe-Si^{IV} des membres de la série Smectite-Illite à partir des formules structurales (ronds pleins : cortex ; ronds vides : marnes). A : Couple 53CT-54CT. B : Couple 58CT-59CT.

particulièrement élevées pour des termes illitiques qui peuvent s'expliquer de différentes manières.

L'étude comparative des membres de la série Illite-Smectite dans le cas de deux couples d'échantillons cortex (53CT et 58CT) - marne (54CT et 59CT) aboutit à des résultats contradictoires :

- Dans le cas du couple 53CT-54CT, les points d'analyses du cortex se répartissent préférentiellement dans le champ des illites, à l'inverse des points d'analyses de la marne qui sont plutôt dans celui des smectites. Ce clivage est compatible avec les données de la diffractométrie des rayons X (variation du degré d'interstratification des membres de la série smectite-illite). Il est également en accord avec un modèle de percolations de fluides qui modifieraient les termes de la série.

Mais l'hypothèse d'une modification par un effet de diagenèse différentielle est tout aussi possible puisqu'il existe une différence de porosité-perméabilité entre le cortex calcaire et la marne (intervention de la diffusion). Dans ce cas, il faudrait invoquer une déstabilisation parallèle de particules alumino-potassiques comme la plupart des auteurs, mais nous n'avons pas réalisé d'étude de la répartition de ces minéraux qui permettrait de trancher en faveur d'une hypothèse ou de l'autre.

- L'étude du couple 58CT-59CT montre une répartition différente, sinon inverse. Elle permet de penser que la répartition est tout à fait aléatoire, sans distinction entre les argiles des cortex et celles des marnes, comme l'indice d'Esquevin semblait le laisser supposer.

D'un point de vue purement analytique, il est important de noter que le dosage de l'échantillon 59CT a été réalisé dans des conditions d'intensité et de tension différentes qui peuvent rendre compte des écarts observés et laissent un doute sur les résultats.

Les matériaux ont été enfouis ultérieurement en condition de diagenèse profonde et la marque du fluide minéralisateur, si elle a existé, peut se trouver maintenant complètement masquée.

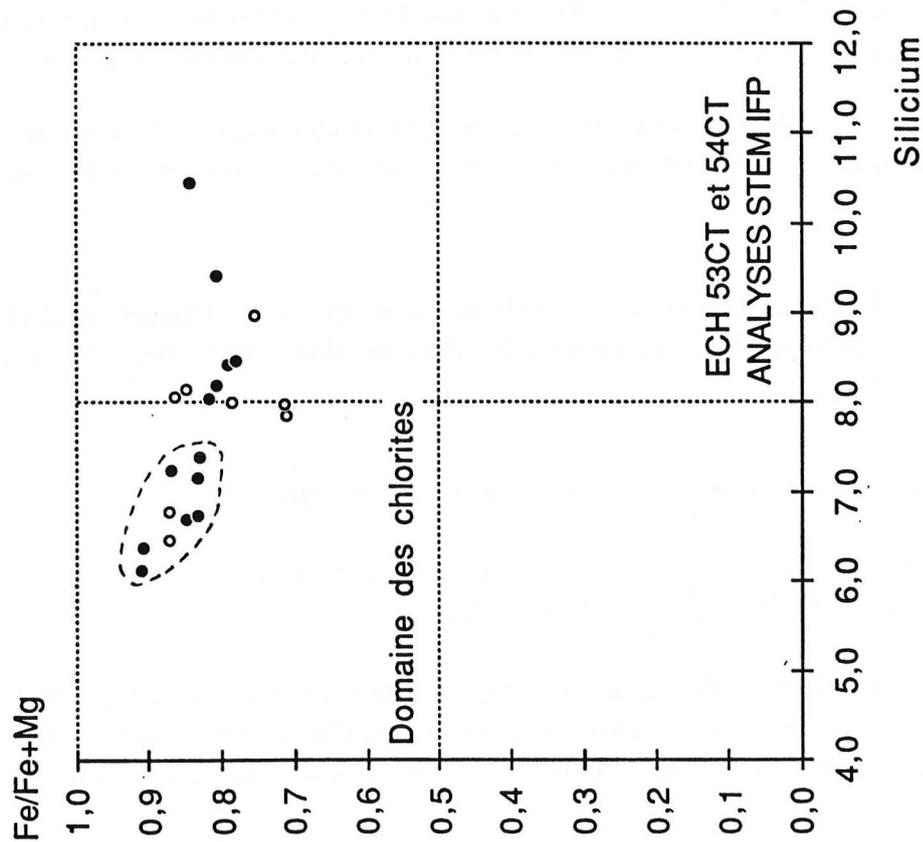
Il existe un certain nombre d'analyses qui montrent des teneurs en silicium un peu trop élevées ; cette anomalie est, en partie, liée à des conditions analytiques (cf discussion : problème des kaolinites).

- Les argiles ferro-magnésiennes de type Chlorite.

Les formules structurales ont été calculées sur la base de 20 cations, à partir d'une formule type $(Mg,Al,Fe)_{12}[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_{16}$.

La chlorite peut être tout aussi bien héritée (résultat de l'altération de micas ferro-magnésiens) que néoformée. Dans le premier cas, elle se trouve habituellement en grandes particules. La fraction d'étude, inférieure à 2 μm , a donc toutes chances d'être plus pauvre en

CHLORITE 53 et 54CT



CHLORITE 58 et 59CT

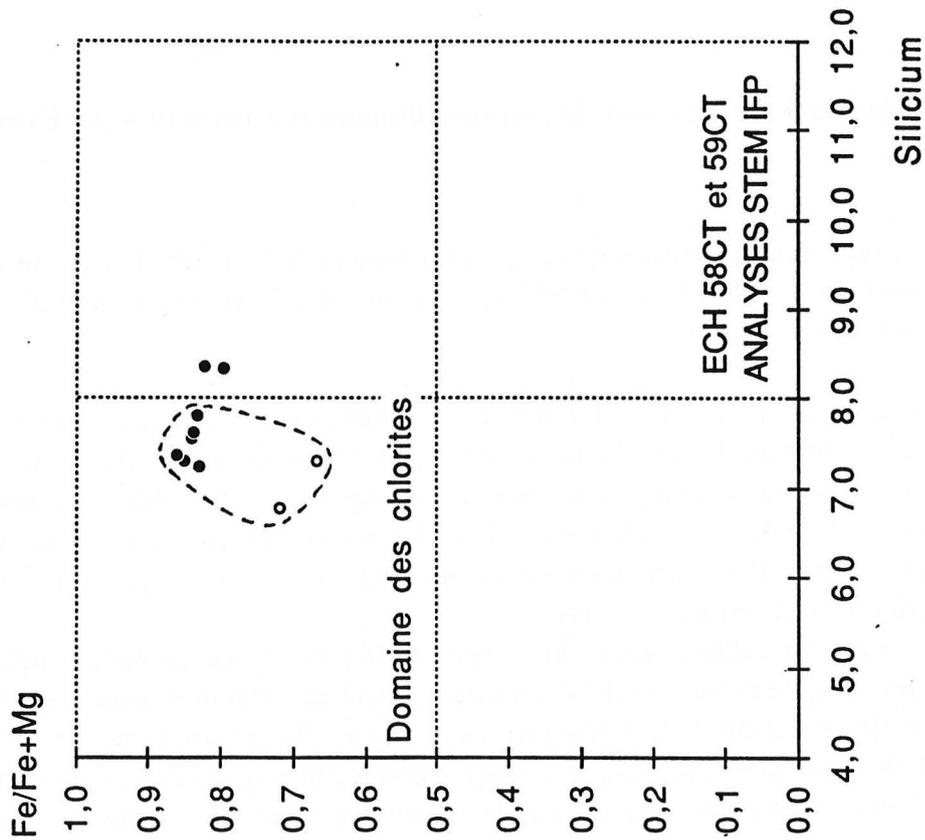


Fig. 53 : Répartition des chlorites (tireté) et des mixtes chlorite-illite dans le diagramme de Leake (1978) à partir des formules structurales (ronds pleins : cortex ; ronds vides : marnes).

chlorite héritée s'il existe des particules néoformées, comme en attestent certaines argiles très automorphes (CTEM).

Les chlorites néoformées peuvent récupérer le fer et/ou le magnésium libérés lors de la réaction smectite-illite et constituer un argument indirect pour mettre en évidence une transformation de smectite en illite.

L'examen des chlorites de cortex et des marnes montre que celles-ci appartiennent sans discrimination au type Brunsvigite (diagramme de Leake), avec des rapports Fe/Fe+Mg compris entre 0,7 et 0,9 (Figure 53). Ces résultats sont en parfait accord avec l'analyse chimique de chlorites donnée par Artru (1972). Dans le détail, les chlorites des cortex sont légèrement plus riches en fer et en aluminium que celles des marnes, plus magnésiennes (Figure 54). Ce caractère plus ferrifère des chlorites des cortex pourrait suggérer un état d'avancement supérieur de la transformation des feuillets de smectite en illite, comme le laissaient supposer les allures de

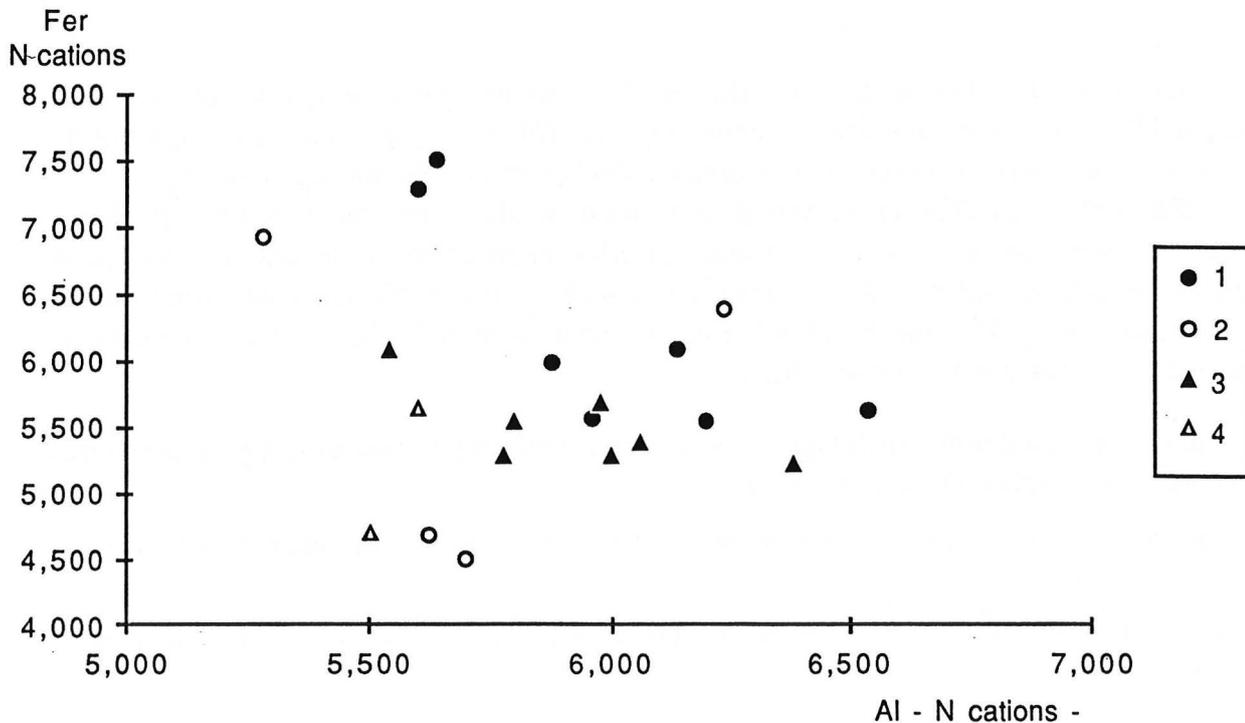


Fig. 54 : Représentation des chlorites dans un diagramme fer-aluminium à partir des formules structurales recalculées. 1 : Cortex 53CT - 2 : Marne 53 CT - 3 : Cortex 58 CT - 4 : Marne 59CT.

spectres des rayons X. Selon cette hypothèse, les chlorites devraient également être plus pauvres en aluminium (voir réaction théorique et Velde, 1985). Ce n'est manifestement pas le cas. Il n'est donc pas possible de raisonner sur la base de simples échanges croisés entre fer et magnésium, d'une part, et aluminium, d'autre part, entre la série smectite-illite et les chlorites.

Les phénomènes sont, sans doute, plus complexes et les contraintes insuffisantes pour tirer des conclusions sur ces transformations. En effet, la mobilité et la recombinaison des éléments ne sont certainement pas limitées à ces réactions et à ces minéraux argileux. Il est donc nécessaire d'élargir le système à l'échelle de la concrétion et des apports externes.

Cette particularité chimique implique un comportement différentiel du fer et du magnésium et permet de proposer deux hypothèses non exclusives l'une de l'autre :

- Le fer est apporté du milieu externe par les fluides et l'enrichissement observé ne rend pas compte de recombinaisons locales.
- Le magnésium, libéré lors des interactions fluides-minéraux, et plus précisément lors de la réaction smectite-illite, a diffusé vers les zones centrales où il a co-précipité avec la calcite palissadique, sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique. Les chlorites du cortex se trouvent, dès lors, appauvries en magnésium par rapport au fer. Pour corroborer cette hypothèse, il convient d'ajouter que le magnésium est un des éléments les plus facilement hydrolysables. Cette caractéristique lui confère une plus grande mobilité que les autres constituants des argiles.

L'examen de détail de la chimie des chlorites montre également que les particules du couple 53CT-54CT sont globalement moins siliceuses (Figure 53) que celles du couple 58CT-59CT. Cette différence traduit vraisemblablement des hétérogénéités chimiques locales.

Par contre, les teneurs en silicium de certaines particules, cortex ou marnes indifférenciés, posent un problème intéressant. Elles sont, en effet, anormalement élevées, de sorte qu'un certain nombre d'argiles se répartissent, au sein de la figure 53, dans une zone qui ne correspond plus au domaine des chlorites et pas encore à celui des illites. Trois explications peuvent rendre compte de ces anomalies :

- Une explication d'ordre analytique : sur-dosage relatif du silicium par rapport aux autres éléments (absorption du rayonnement),
- Une interférence du faisceau électronique avec des particules voisines appartenant à la série smectite-illite,
- Une interstratification ou une coalescence entre des feuillets de l'illite (ou de smectite) et de la chlorite.

Toutefois, ces problèmes analytiques (cf Gaidon, 1987b) ne suffisent pas à expliquer la dérive du silicium. De plus, une sélection minutieuse des particules analysées a été réalisée afin d'éviter les phénomènes d'interférences avec d'autres particules.

Ces anomalies du chimisme de certaines particules sont cohérentes avec les résultats cristallographiques précédents, concernant la coalescence des domaines à 10 Å et des domaines à 14 Å visible sur la photo 57, et compatibles avec une transformation de type :



De la même manière, il est alors possible d'expliquer les teneurs trop élevées en fer et magnésium de certains membres de la série illite-smectite.

Un calcul élémentaire des proportions de chlorite et d'illite dans les particules, est proposé à titre indicatif (Tableau 18) à partir des analyses anormales des deux groupes d'argiles. Le calcul est simple et basé sur un équilibrage du silicium. Dans ce cas, les résultats sont exprimés sous forme de pourcentage de chlorite et d'illite plutôt que sous forme d'une formule structurale qui n'aurait aucun sens.

- Le problème des kaolinites.

Le cas des kaolinites est un peu particulier. S'il n'existe apparemment pas de particules identifiées au STEM comme des kaolinites, de nombreux individus présentent, cependant, une composition chimique limitée principalement aux deux éléments de base, silicium et aluminium, mais avec une très nette dominance de silicium.

Les kaolinites sont des phyllites dont la structure comprend autant de silicium que d'aluminium, mais elles se dégradent particulièrement vite sous le faisceau électronique. Le temps d'irradiation pour l'analyse étant égal à 200 s, la particule de kaolinite a, par conséquent, toutes les chances d'être partiellement ou complètement détruite lors de l'opération. Cette destruction est d'ailleurs visible sur certaines particules dont on remarque qu'elles sont fréquemment excédentaires en silicium. L'aluminium, plus mobile sous le faisceau électronique, est alors sous-dosé par rapport au silicium.

Cette destruction possible du réseau des kaolinites permet d'expliquer, à la fois :

- l'absence d'analyses identifiables comme des kaolinites,
- la présence d'analyses complètement anormales, avec un très fort excès de silicium.

La répartition de ces analyses particulières, dans les échantillons, n'est pas tout à fait aléatoire. Dans le cas du couple 53CT-54CT :

- elle représente trois analyses sur cinquante (6 %) dans l'échantillon 53CT (cortex),
- elle représente huit au moins sur quarante cinq (18 %) dans l'échantillon 54CT (marne).

Si la statistique est bonne (échantillonnage toujours supérieur à 30), il semblerait qu'il y ait plus de particules assimilables à des kaolinites dans les représentants marneux et cette légère différence est un argument de la modification du cortège argileux.

4. Conclusions.

Les différences minéralogiques ne sont pas très spectaculaires, en dehors des proportions de carbonates et d'albite. Au niveau des argiles, si elles permettent d'envisager une réelle mobilité des éléments, celle-ci peut s'expliquer de nombreuses manières :

- par une recombinaison isochimique à l'échelle des particules (réaction de "cannibalisation" des membres de la série illite-smectite),
- par une recombinaison isochimique à l'échelle de la concrétion, avec un processus d'interdiffusion (réactions parallèles destructives...),
- selon un mode allochimique de percolation (\pm diffusion).

Ainsi, les variations observées pourraient traduire une modification des populations argileuses initiales lors d'interactions entre le fluide minéralisateur et les marnes, mais elles n'apportent, en aucun cas, la preuve indiscutable de percolations de fluides à travers la pile sédimentaire. Une évolution diagénétique "normale" pourrait conduire aux mêmes observations.

La composition minéralogique des argiles est globalement indifférenciée dans les marnes et les cortex mais les variations se manifestent à l'échelle particulière, ainsi, les phénomènes de dissolution, de surcroissances et de néoformations sont préférentiellement liés au cortex des concrétions.

Différents points ont été mis en évidence :

- au niveau cristallographique :
 - . L'illite des cortex montre une meilleure cristallinité que celle des marnes (une plus grande épaisseur des domaines cohérents).
 - . De nombreux termes intermédiaires de la série illite-smectite sont observés en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à partir de suspensions ou de coupes.
 - . La réalité de l'interstratification illite-smectite (au sens classique du terme), si elle existe, n'a pas été, pour l'heure, mise en évidence en microscopie électronique à partir des coupes, selon la direction cristallographique *c*. A l'inverse, il semblerait que l'effet d'interstratification, visible en diffraction des rayons X, soit lié à la présence de domaines cohérents de l'ordre de 100 à 150 Å. Par contre, il existe des particules qui montrent des interstratifications (s.l.) de domaines chloritiques et illitiques (ou smectitiques).

- au niveau chimique :

- . Les termes intermédiaires de la série illite-smectite du cortex se répartissent préférentiellement dans le champ des illites, pour un des couples d'échantillon étudié (53CT-54CT). Cette distinction n'est pas vérifiée dans le cas de l'autre couple (58CT-59CT), mais les conditions analytiques d'étude étaient différentes pour l'échantillon 59CT, et peuvent avoir modifié notablement la réponse à l'analyse.
- . La composition chimique des chlorites correspond à celle des brunsvigites, dans les deux matériaux, mais les particules corticales se caractérisent par une plus grande richesse en fer et aluminium. Au cours des interactions fluides-minéraux, la transformation des chlorites des marnes pourrait libérer une partie du magnésium qui servirait à la constitution de la calcite palissadique.

III. DONNEES DE LA GEOCHIMIE.

III.1. GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES.

Un certain nombre d'éléments chimiques, correspondant à la première série de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et au plomb, baryum et strontium ont été dosés, en roche totale, dans les cortex des concrétions et les marnes encaissantes. Ils sont caractéristiques des gisements synsédimentaires exhalatifs (Finlow Bates, 1979 ; Large, 1980 ; Goodfellow et al., 1983) et la similarité des contextes géodynamiques des Terres Noires et de ces gisements avait déjà été remarquée par Gaidon et al. (1985a).

D'autres auteurs (Bonatti et al., 1972 ; Crerar et al., 1982) ont également construit, à partir des mêmes éléments, des profils géochimiques de sédiments prélevés dans un contexte géodynamique très différent (centres d'expansion océanique), où l'hydrothermalisme est classique.

Afin de comparer réellement la chimie des cortex de concrétions et des marnes encaissantes, nous avons réalisé, au sein de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies, des prélèvements moyens des marnes, selon un maillage le plus rigoureux possible, en tenant compte, cependant, des conditions d'affleurement et de la proximité ou non de concrétions. Ce prélèvement systématique a permis d'établir notre propre fond géochimique commun.

1. Données spécifiques aux marnes.

a) *Le fer et les éléments sidérophiles Co et Ni.*

Malgré quelques teneurs plus ou moins fortes (Tableau 19), probablement liées à des hétérogénéités minéralogiques locales, les teneurs en fer ne montrent pas de variations importantes. Elles sont en moyenne égales à 2,66 % et sont très proches de celle de Gaillard et

al. (1985). Il n'existe aucune distinction entre les marnes péri-corticales des concrétions et les marnes des prélèvements de référence.

Le fer se trouve principalement présent sous la forme :

- de sulfures, pyrite et marcasite,
- d'oxy-hydroxydes comme la goethite.
- et dans des phyllosilicates, essentiellement la chlorite.

Les deux sulfures se forment en environnement réducteur mais la marcasite requiert des conditions acides tandis que la pyrite se forme normalement en conditions plus alcalines ou neutres (Siesser, 1978). Ils sont abondants et épigénisent des restes d'organismes (Artru, 1972). Les proportions relatives entre ces deux minéraux n'ont pas été évaluées dans le cadre de cette étude.

Il convient cependant de rappeler la présence des nodules de marcasite, de taille pluridécimétrique, groupés en amas ou en grappes, ou alignés dans la stratigraphie. Ces nodules sont localisés dans la partie Sud-Est de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies, dans une zone étroitement associée à un banc "cone-in-cone" bipartite. A l'approche du banc, les marnes s'appauvrissent progressivement en fer et dessinent une zonalité qui peut atteindre 2 mètres de chaque côté (Tableau 19). Ce banc possède un coeur lenticulaire ferreux, plus ou moins continu. Mais le calcaire qui le compose est particulièrement appauvri en fer. Il semblerait qu'il y ait eu migration du fer en diagenèse précoce.

Artru (1972) décrit, au sein du membre inférieur, un certain nombre de petits lits millimétriques de goethite qu'il considère être l'indice d'une oxygénation périodique des eaux, limitant la réduction des sulfates et précipitant l'excès de fer sous forme d'hydroxydes. Rien n'indique, cependant, qu'il ne s'agisse pas d'une décomposition de la pyrite initiale.

Nous avons, en effet, mis en évidence en MET des surcroissances de goethite sur la pyrite, au sein des concrétions. Cette oxydation de la pyrite et le développement topotactique de la goethite sont tout à fait fréquents dans les Terres Noires même et reflètent une évolution ultérieure de la pyrite plutôt que des conditions de dépôts. Ceci ne remet pas en cause, bien entendu, l'hypothèse d'un milieu spécifique de formation de la goethite (en lits millimétriques), oxygéné périodiquement, mais constitue un complément d'information.

Le cobalt et le nickel montrent des teneurs particulièrement homogènes, respectivement groupées autour de :

- 11 ppm (avec des valeurs comprises entre 6 et 17 ppm) et,
- 43 ppm (avec des valeurs comprises entre 18 et 61 ppm).

Ces données sont légèrement inférieures à celles de Artru (1972) et de Gaillard et al. (1985) mais elles restent du même ordre de grandeur. Il n'existe pas d'anomalie notable, en ce qui concerne ces deux éléments, dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies.

Nous avons vu précédemment que le cobalt et le nickel peuvent se substituer au fer divalent dans la structure de la pyrite qui incorpore préférentiellement le cobalt.

b) Le cuivre et les éléments chalcophiles plomb et zinc.

Les teneurs moyennes en cuivre, plomb et zinc sont respectivement égales à 22 ppm (14-63 ppm), 15 ppm (5-49 ppm) et 89 ppm (31-151 ppm) (Tableau 19). Ces éléments sont également liés aux phases sulfurée et organique (Artru, 1972). Le plomb et le zinc montrent d'assez bonnes corrélations avec le cuivre ; $r = 0,78$ (cuivre-zinc) et $0,66$ (cuivre-plomb).

Artru (1972) a utilisé, à partir des données de Knitze (1965), la somme $S = (Mo+Pb+Zn+Cu)$ comme indicateur de potentiel d'oxydo-réduction (Figure 55) par le fait que le comporte-

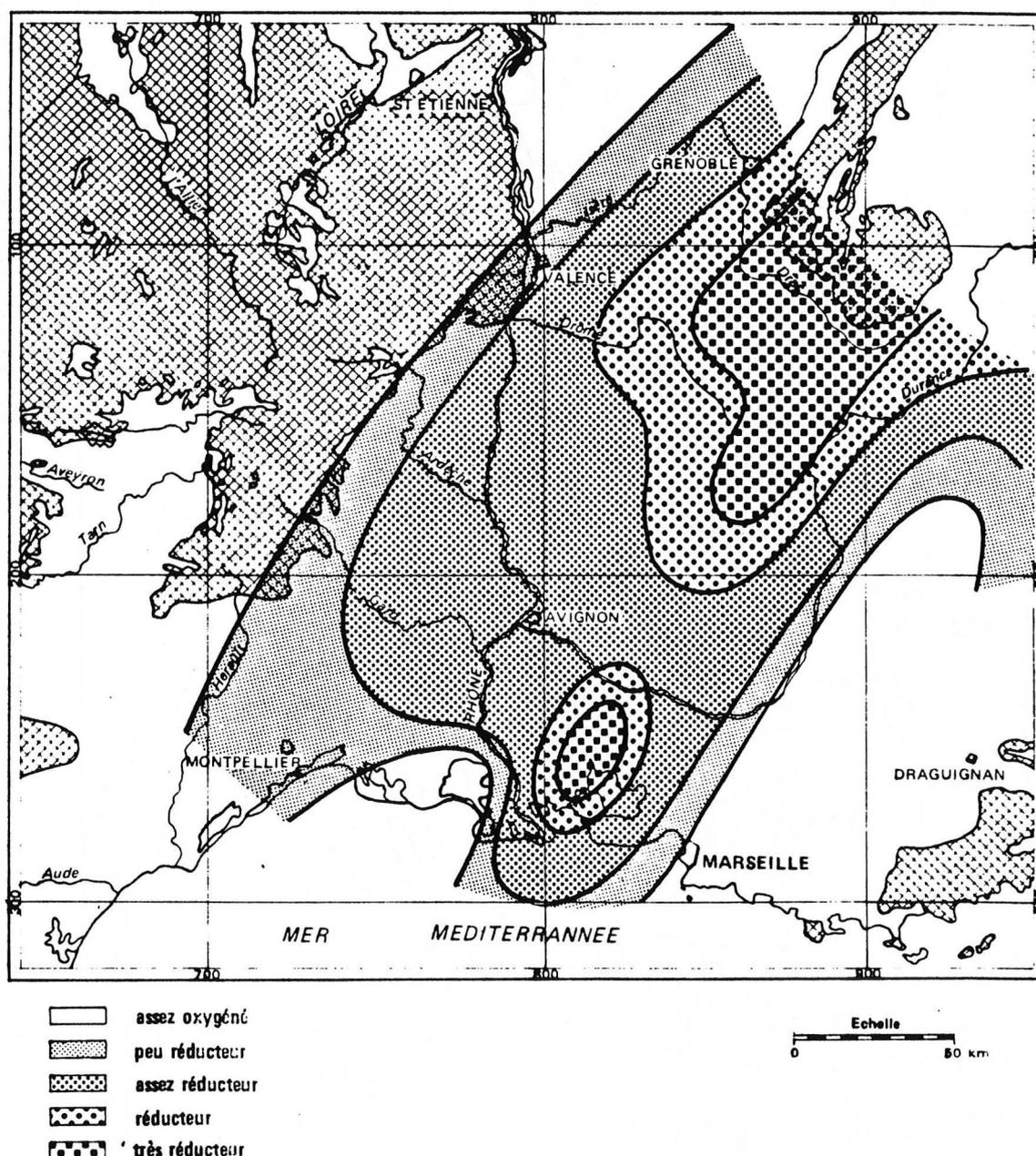


Fig. 55 : Interprétation en terme d'oxydo-réduction du milieu de dépôts des Terres Noires à partir du dosage des éléments traces (Mo, Pb, Zn, Cu) selon Artru (1972).

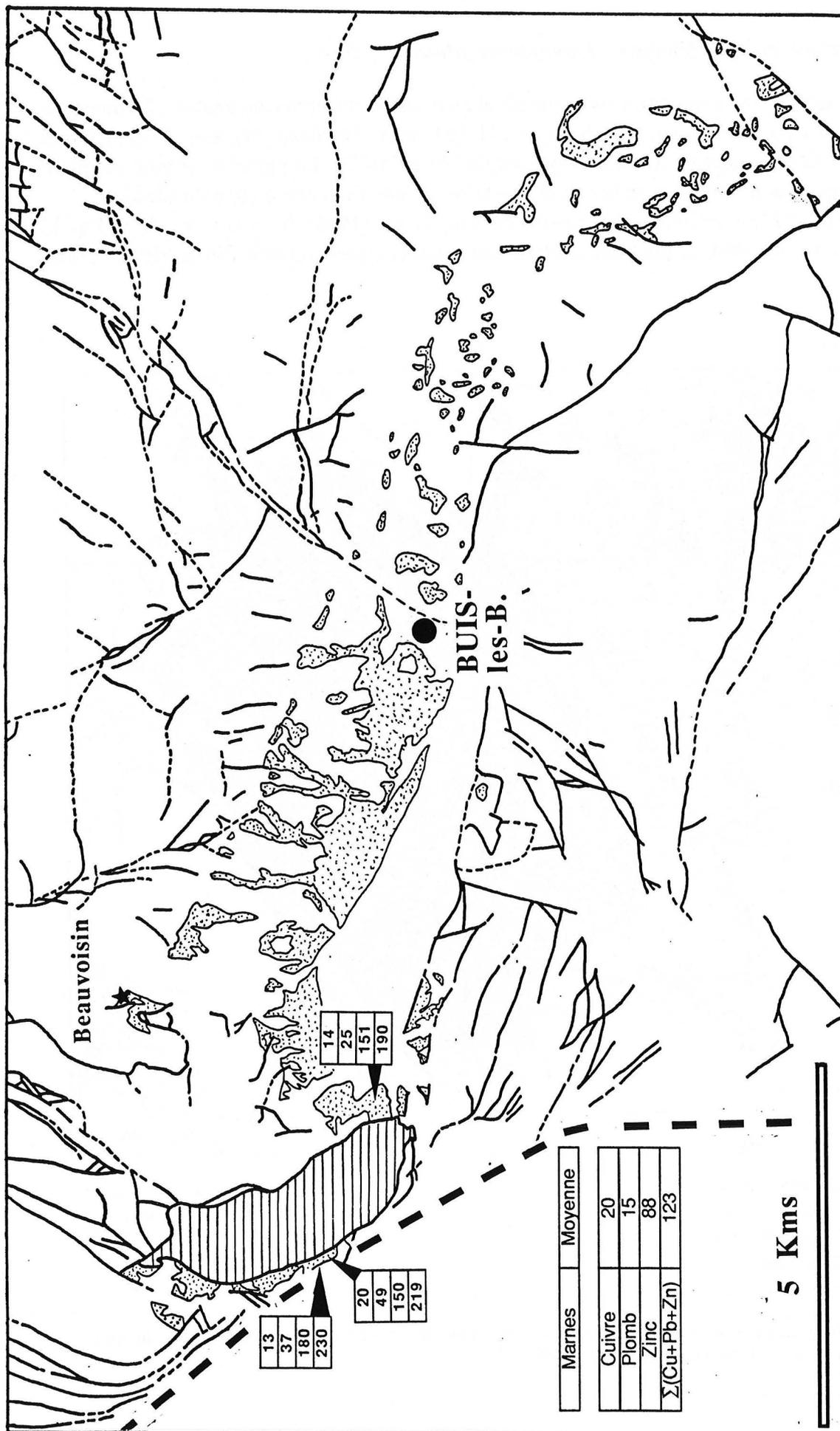


Fig. 56 : Répartition des teneurs anormales de marnes en cuivre, plomb et zinc par rapport au fond géochimique commun de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. Gros tireté : Limite des chaînes subalpines. Hachures horizontales : Diapir de Propiac. Grisé : Affleurements de Terres Noires.

ment de ces éléments est identique. Le molybdène n'a pas été dosé. En dépit de cela, les valeurs obtenues sont globalement supérieures à celles annoncées par Artru, surtout si l'on applique une correction comme celle de Gaillard et al. (1985) pour passer d'une teneur en roche totale à une teneur équivalant à 100% d'argiles. Cette approximation est raisonnable dans la mesure où les carbonates de cuivre, plomb et zinc ne sont pas des constituants majeurs des Terres Noires et où les substitutions de ces éléments avec le calcium sont limitées dans les carbonates.

Dans le détail, chaque analyse a été resituée dans l'anticlinal en fonction de son lieu de prélèvement (Figure 56) ; cela permet en effet de déceler une anomalie Cu-Pb-Zn (variable selon les éléments) centrée sur le diapir de Propiac. Cette anomalie n'est pas réellement surprenante puisque de nombreux indices métallogéniques ont déjà été signalés en périphérie des diapirs occidentaux du Bassin du Sud-Est, notamment dans la région de Propiac (Stobielski, 1844 ; Michel-Levy, 1897 ; Paquier, 1900 ; Rouvier, 1960 ; Meloux, 1972). Ils ont été expliqués par la circulation des fluides péri-diapiriques et ont parfois fait l'objet de concessions d'exploitation. Cette anomalie permet de préciser les relations entre le diapir et les concrétions.

c) Le baryum et le strontium.

Ils présentent un comportement sensiblement identique. Leurs teneurs sont assez homogènes (Tableau 19), avec des moyennes respectives de 43 ppm (20 à 100 ppm) et de 265 ppm (115 à 487 ppm).

La répartition des teneurs en baryum dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies est plutôt monotone. Dans le cas du strontium, elle semble du même type si l'on considère la série de mesures relatives aux marnes de référence. Il faut néanmoins signaler l'existence d'une valeur particulièrement élevée (6650 ppm) dans une marne péri-corticale. Cette valeur pourrait être interprétée comme un cas isolé mais il existe, parallèlement, dans les mêmes zones, de nombreux cortex avec des valeurs aussi élevées, sinon supérieures (jusqu'à 2,8%). Cette observation sera discutée ultérieurement.

Les teneurs moyennes sont corrélées avec les éléments de base des alumino-silicates de type feldspaths authigènes et argiles alumineuses ($r = 0,68$ entre Ba et Al_2O_3 et $r = 0,67$ entre Sr et Al_2O_3 d'après Artru, 1972). Ils peuvent donc être adsorbés par les argiles comme tendent à le faire penser ces corrélations, d'autant que les teneurs en carbonates sont inférieures à 35% dans les Terres Noires (de 5 à 20% en ce qui concerne nos propres données).

La fixation des cations divalents de type baryum (et strontium) est variable selon le type d'argile. La capacité d'absorption de la kaolinite est en effet considérablement moins importante (voire nulle) que celle de l'illite ou de la montmorillonite (Fuchs, 1980). La composition argileuse des Terres Noires à dominance d'illite et de chlorite permet de penser qu'il peut exister, dans des limites raisonnables, une fixation des éléments baryum et strontium (les teneurs restent faibles). Cette fixation dépend cependant étroitement du rapport Ba / ions étrangers monovalents, puisqu'elle est régie par la loi de répartition des échanges ioniques sur les minéraux argileux :

$$K = \frac{(\text{cation } 1^+ \text{ en solution})}{\sqrt{(\text{cation } 2^+ \text{ en solution})}} \frac{(\text{cation } 1^+ \text{ adsorbé})}{\sqrt{(\text{cation } 2^+ \text{ adsorbé})}}$$

et réduite, en cela, par la présence de sodium et de potassium.

De petites quantités de strontium peuvent entrer dans le réseau des carbonates :

- 380 ppm environ, à 20°C, pour la calcite, d'après le coefficient de partage de Holland et al., 1966,
- 8500 ppm environ, à 20°C, pour l'aragonite, d'après celui de Kinsman et Holland, 1969.

Au cours de la diagenèse, le strontium tend à sortir du réseau des carbonates (Randazzo et al., 1982 ; Renard et al., 1982). Ce phénomène explique les teneurs assez faibles typiques des carbonates anciens. Par ailleurs, la transformation aragonite-calcite permet une libération importante de strontium.

Les quantités de baryum dans les carbonates sont faibles, étant donné le rayon ionique du baryum plus élevé, mais la substitution Ba \leftrightarrow Ca reste possible car la formation d'un carbonate de baryum est thermodynamiquement peu énergétique (Sverjensky, 1984).

Mais, dans l'ensemble, ces éléments se concentrent préférentiellement dans les fluides résiduels (faibles coefficients de partages du strontium et du baryum dans la calcite) plutôt que dans les calcites diagénétiques (Pingitore et Eastman, 1984).

d) Le manganèse : mise en évidence d'un niveau stratigraphique enrichi.

Le manganèse se distingue des autres éléments par un comportement un peu singulier. Ses teneurs se répartissent en deux groupes bien distincts (Figure 57 et tableau 21) :

- Le premier groupe montre des teneurs comprises entre 224 et 834 ppm (en moyenne 550 ppm) et constitue le fond commun des Terres Noires. Il n'existe pas de point de comparaison dans la littérature concernant cette formation marneuse, puisque cet élément n'a pas été dosé par Artru (1972), si ce n'est avec les quelques valeurs nettement plus basses (270 ppm en moyenne) publiées par Gaillard et al. (1985).
 - Le second groupe comprend des teneurs beaucoup plus importantes (et plus variables) qui oscillent entre 1000 ppm et 1800 ppm (1370 ppm en moyenne), pour atteindre 2200 ppm dans les marnes péri-corticales.
- ***Localisation et datation.***

Le report des points correspondants sur une carte de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies (Figure 58) montre une répartition non aléatoire des valeurs élevées (Gaidon et al., 1985b). Ces points s'alignent parallèlement aux limites stratigraphiques, sur le flan N-NE de l'anticlinal,

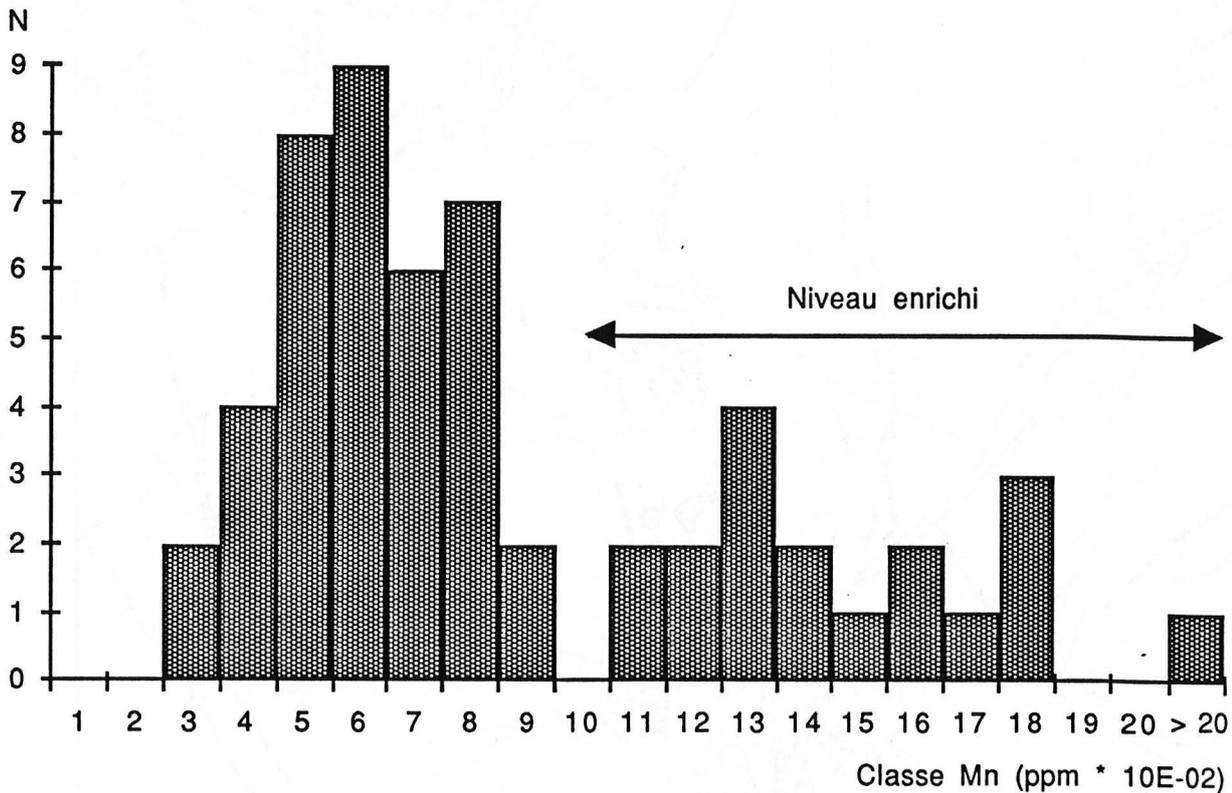


Fig.57 : Histogramme de fréquence des teneurs en manganèse des marnes (anticlinal de Buis-les-Baronnies). Mise en évidence d'une répartition grossièrement bimodale liée à la présence d'un niveau enrichi en manganèse dont les teneurs sont très variables et comprises entre 1000 et 2000 ppm.

déterminant ainsi une zone enrichie, localisée à un niveau précis du membre supérieur. En effet, toutes les valeurs sont comprises dans le sous-ensemble $J_{3,4}$ de la carte de Nyons au 1/50.000^e (Callovien moyen à supérieur-Oxfordien inférieur et base de l'Argovien).

Cette zone disparaît à l'Est de Buis-les-Baronnies et réapparaît localement :

- Dans la partie Sud-Est de l'anticlinal. Ceci peut s'expliquer, à la lueur d'un jeu conjugué de phases tectoniques cassantes, postérieures au plissement, et du niveau de l'érosion.
- Dans deux autres affleurements, au Nord-Est et au Sud-Est du diapir, au sein des séries marneuses remontées lors des phénomènes halocinétiques majeurs (Oligocène ; Perthuisot et Guilhaumou, 1983).

Cet enrichissement est nécessairement syngénétique ou, au plus, diagénétique anté-halocinèse) puisque le diapir de Propiac a intrudé les Terres Noires au cours de son ascension.

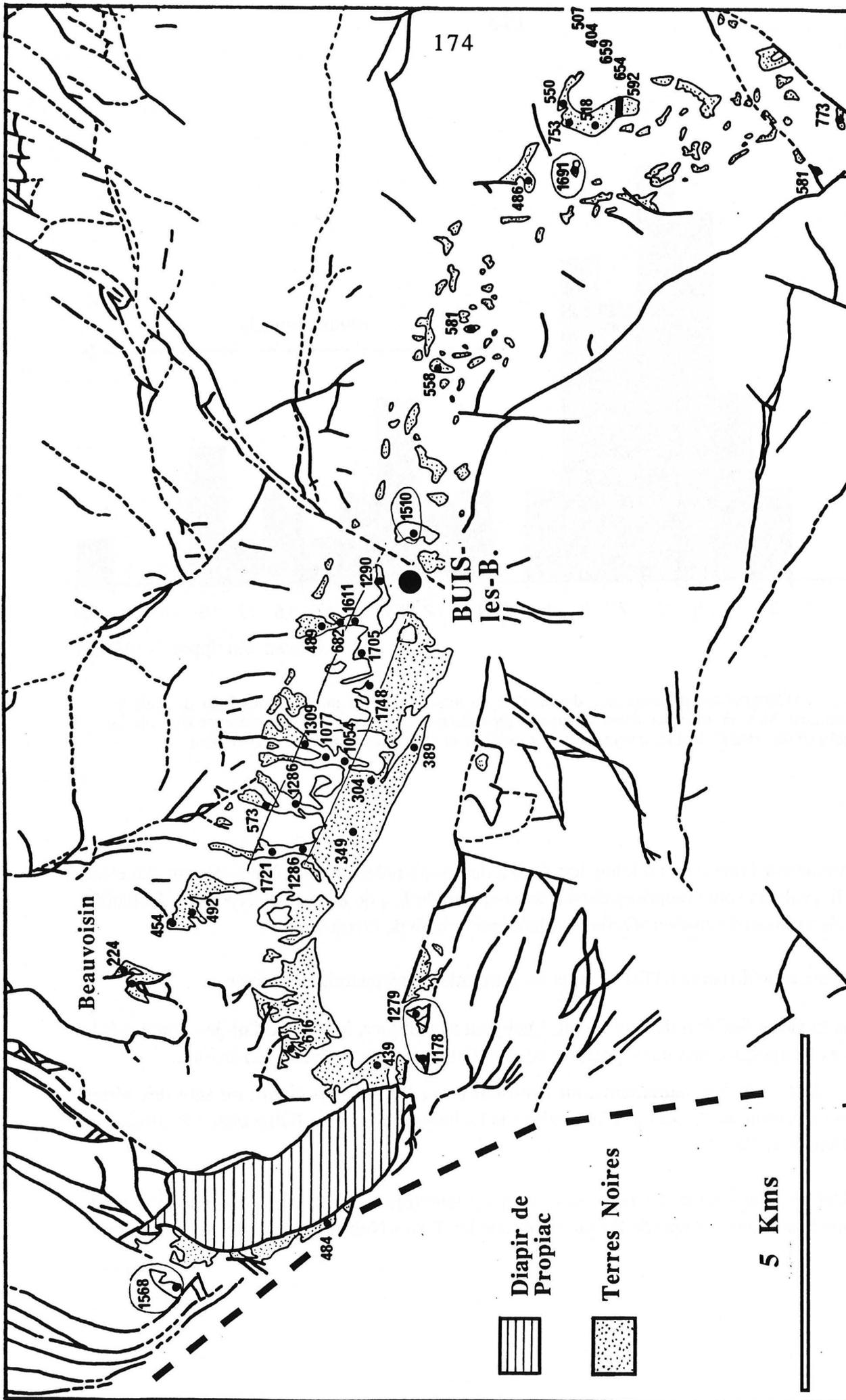


Fig. 58 : Répartition des teneurs en manganèse dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. Noter l'alignement parallèle aux limites stratigraphiques des teneurs supérieures à 1000 ppm.

La collecte de fossiles ne permet pas de déterminer sans équivoque l'âge du niveau stratigraphique (Callovien moyen-supérieur ou Oxfordien inférieur). On note la présence d'ammonites :

- de la famille des Périssphinctidae et des Lytocératidae,
- Hecticoceras (vraisemblablement, Lunuloceras ; détermination S. Elmi).

L'abondance de Rhoncholites (mâchoire de céphalopodes) et de Posydonomies constitue une particularité de certains affleurements.

Cette forme de faune ne représente pas les fossiles de zones indispensables à la détermination précise du niveau. Le niveau riche en manganèse se caractérise, cependant, par une absence quasi totale d'alternances marno-calcaires et correspond ainsi au niveau des marnes stériles décrit par Artru, dans le membre supérieur. Son épaisseur est estimée à plusieurs centaines de mètres.

- Mode de formation.

Le manganèse est un élément particulièrement mobile au cours de la diagenèse. Il est réputé pour migrer à travers les sédiments argileux pélagiques par diffusion dans les eaux interstitielles à la suite de changements des conditions redox. Il peut donc être reconcentré diagénétiquement dans des niveaux plus profonds faiblement oxydants, sous forme d'oxydes, ou réducteurs, sous forme de carbonates (Tsunogaï et al., 1979).

Les Terres Noires sont connues pour leur caractère fortement réducteur. La première hypothèse semble peu probable, d'autant que les éléments Cu, Pb, Zn, Ni, Co sensés migrer avec le manganèse au cours de la diagenèse, ne présentent pas d'enrichissements parallèles. Il est vrai qu'ils peuvent, à l'inverse du manganèse, coprécipiter avec les sulfures.

L'analyse fine des spectres de rayons X n'a pas permis de déceler de carbonates de manganèse. Malgré le faible taux de carbonates dans les marnes, une substitution $Mn \leftrightarrow Ca$ (pouvant atteindre 42% dans des calcites naturelles ; Deer et al., 1967) pourrait suffire à expliquer les teneurs en manganèse.

De nombreux auteurs signalent, dans des contextes géodynamiques variés (Bonatti et al., 1972 pour le rift Afar - Lambert et Scott, 1973 ; Russel, 1974 ; Gwozdz et Krebs, 1977 pour les gisements synsédimentaires Pb-Zn-Ba) la présence de halos de manganèse dans les roches encaissantes autour d'événements hydrothermaux.

La similitude entre les halos des gisements synsédimentaires et le niveau enrichi en manganèse est même frappante, puisque Gwozdz et Krebs (1977) signalent, à Meggen, des teneurs comprises entre 1000 et 2000 ppm pour un fond continu compris entre 400 et 900 ppm. Dans les deux cas, les teneurs sont aussi hétérogènes, de sorte que, s'il est possible de déceler l'anomalie Mn, il demeure impossible de tracer des lignes d'isoteneurs plus précises. Les

teneurs en manganèse de marnes prélevées à Suzette (près de Gigondas) et dans la région de Gap sont similaires au fond commun. Elles tendraient, par conséquent, à appuyer l'hypothèse d'un halo, centré sur Buis-les-Baronnies, plutôt qu'un niveau stratigraphique corrélable à l'échelle du bassin. Mais il faut préciser que les repérages stratigraphiques, dans ces deux zones, n'ont pas été aussi précis que dans l'anticlinal de Buis-les Baronnies.

La comparaison avec les halos de ce type de gisements est cependant limitée :

- Il est tout à fait concevable d'imaginer une hétérogénéité du potentiel redox à l'échelle d'un sous-bassin décakilométrique plutôt qu'à l'échelle du bassin du Sud-Est.
- L'étendue géographique du halo du manganèse est considérable (15 km de long pour Buis-les-Baronnies contre quelques kilomètres à Meggen) pour des indices métallogéniques sans comparaison : les concrétions ne présentent pas d'intérêt économique alors que Meggen constitue un des "monstres" à Pb-Zn-Ba.

2. Comparaison des données marnes-concrétions.

Les éléments analysés se répartissent en deux groupes au comportement inverse, à partir desquels il est possible d'établir les tendances générales de leurs variations (Gaidon et al., 1985b) :

- Les teneurs en baryum sont toujours supérieures dans les cortex, alors que les teneurs en manganèse et strontium sont plus anarchiques, mais possèdent la même tendance.
- Les teneurs en éléments chalcophiles et sidérophiles sont toujours inférieures dans les cortex,
- Un effet de contact est notable mais non systématique. Il peut exister une zonalité chimique qui ne se calque pas toujours sur celle du carbonate.

Mais, dans le détail, l'enrichissement en Ba, Sr, Mn et l'appauvrissement en Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Zn des concrétions par rapport à l'encaissant marneux n'est pas si simple. En effet, chaque concrétion se comporte un peu comme un cas particulier avec des profils de variations qui lui sont propres.

La figure 59 illustre cet état de fait. Elle représente deux profils totalement différents, qui s'éloignent assez du profil type, défini sur l'ensemble des objets échantillonnés :

- La concrétion VR1 provient du niveau riche en manganèse. Son cortex en est, paradoxalement, appauvri par rapport aux marnes. Le baryum et le strontium ont, quant à eux, un comportement typique du cas général et les marnes périphériques en sont légèrement enrichies. L'effet de contact est à peine sensible dans le cas des éléments appauvris, qui ont des teneurs sensiblement équivalentes dans les deux types de marnes.
- Le cas de la concrétion PRO2 est encore plus singulier. Le strontium est en quantité considérable dans le cortex (7960 ppm) et dans les marnes périphériques (28000 ppm). Le

manganèse décroît fortement du cortex vers les marnes tandis que les éléments appauvris et le baryum sont sensiblement affectés au contact du cortex, puisque les compositions sont intermédiaires ou similaires à celles du cortex.

Ces relations cortex-encaissant vont maintenant être étudiées en détail, pour chaque famille d'éléments, en liaison avec leurs minéraux hôtes.

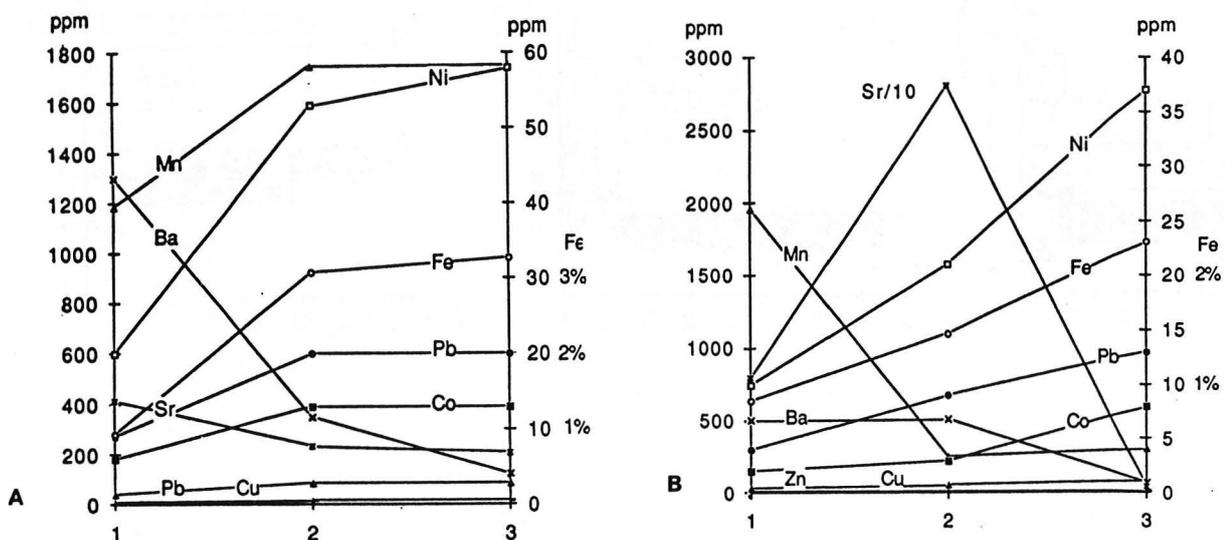


Fig. 59 : Profil de variation des éléments traces des marnes (M), marnes de contact avec la concrétion (MC) et cortex (C). L'échelle de valeur pour un élément se trouve du même côté que son symbole. A : Concrétion VRI prélevée dans le niveau riche en manganèse. B : Concrétion PR02.

a) Les éléments sidérophiles (cobalt et Nickel) et chalcophiles (cuivre, plomb et zinc).

Une comparaison basée sur ces éléments est difficile à réaliser puisque que ce ne sont ni des éléments trace classiques des argiles ni des carbonates, si ce n'est le zinc pour les argiles ou le cuivre (\pm plomb et zinc) pour les carbonates, d'autant plus qu'il existe de nombreux cristaux de pyrite dans certaines parties corticales (soigneusement évitées à l'échantillonnage pour ne pas fausser la comparaison).

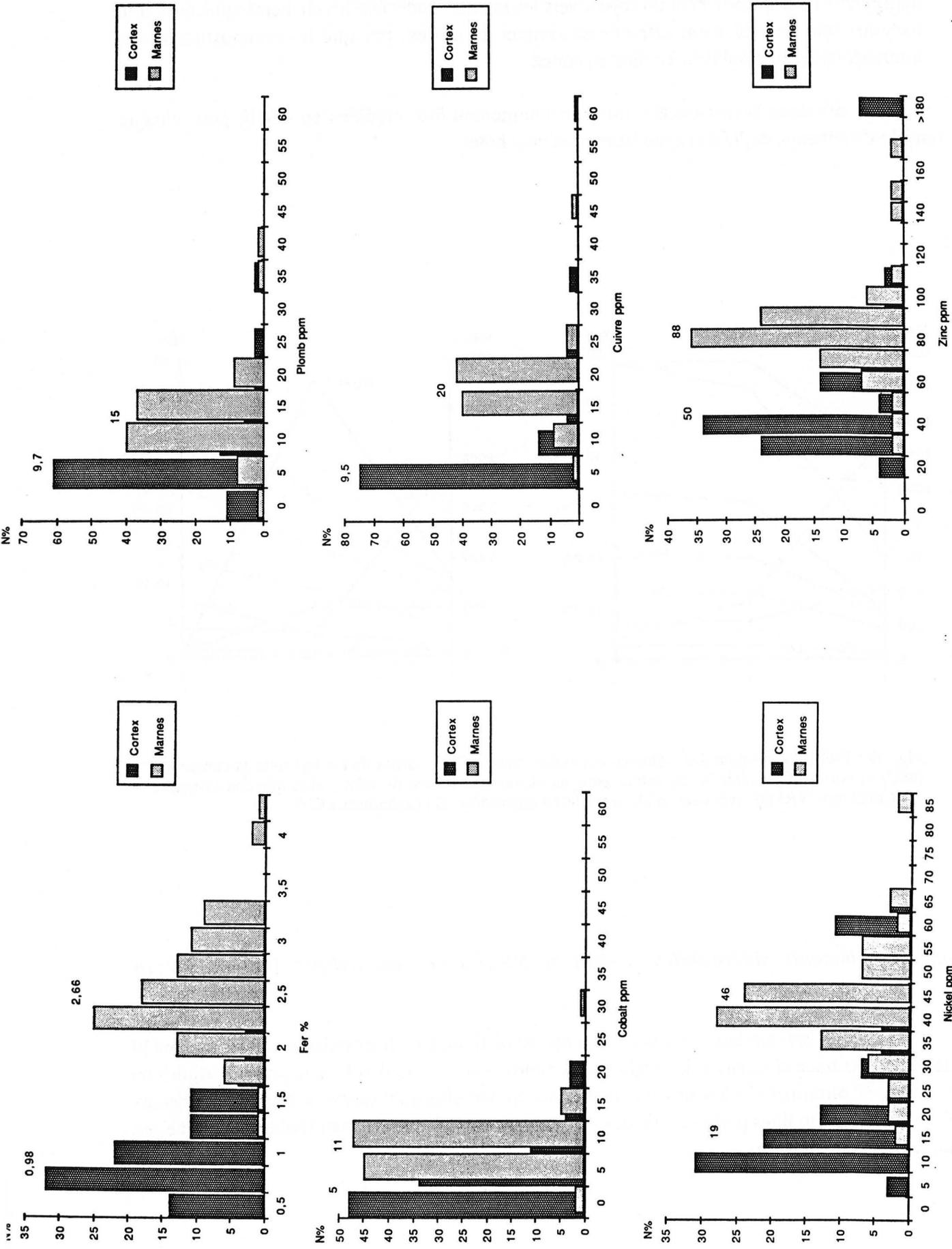


Fig. 60 : Histogramme de répartition des teneurs comparées entre marnes et cortex. Les valeurs indiquées au dessus correspondent aux moyennes respectives de chaque populations

La figure 60 représente les histogrammes de répartition des teneurs dans les cortex et les marnes de références, auxquelles se superposent, à titre de comparaison, les valeurs moyennes de chaque famille.

Les teneurs des cortex sont nettement inférieures à celles des marnes de référence. Cette différence peut difficilement correspondre à une dilution due aux différentes proportions des phases minérales (argiles-carbonates) étant donné les faibles possibilités d'absorption sur les argiles et de substitution avec les carbonates :

Il n'existe pas de relation simple entre CaCO_3 et ces éléments (Figure 61) car ces éléments ne sont pas strictement liés à la phase carbonatée. Les droites de régression ont été calculées et les coefficients de corrélations sont très variables. La proportion de carbonates peut jouer le rôle indirect et important de dilution.

Puisque la phase argileuse prédomine dans les marnes, là où les teneurs de ces éléments sont les plus importantes, il convient de vérifier s'il peut exister un lien de cause à effet.

Les teneurs corrigées (ramenées à 100 % d'argile) ne sont pas identiques dans le cas des marnes et des cortex donc ces éléments ne sont pas strictement liés aux argiles, puisque la minéralogie entre les cortex et les marnes est identique et que les proportions relatives entre les différentes familles argileuses ne sont pas significativement différentes.

Les variations chimiques propres des argiles peuvent également modifier ces données. Une correction intégrant le chimisme des argiles n'est pas actuellement possible, parce que même l'analyse STEM ne permet pas de déceler, dans le cortège argileux des Terres Noires et des cortex de concrétions, d'autres éléments que Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ti, et Fe.

Comme dans le cas des marnes, les cortex de concrétions périadiapiriques montrent des enrichissements notables (Figure 62).

En dehors du plomb qui n'a jamais été identifié dans les pyrites des concrétions, tous les éléments cités peuvent se substituer, en quantité variable, avec le fer divalent dans la structure de la pyrite. Il est plus concevable, par conséquent, d'imaginer que **ces éléments ont migré avec le fer au moment des interactions entre le fluide minéralisateur et l'encaissant** pour aller nourrir la précipitation de la pyrite.

b) Le baryum et le strontium.

Le baryum montre, à l'inverse des éléments précédents, un très net enrichissement puisque, par rapport aux 35 ppm en moyenne des marnes, les cortex possèdent des teneurs nettement plus élevées qui peuvent atteindre plus de 2 000 ppm. Le mode de mise en solution acide (eau régale) pour l'analyse ne permet pas la dissolution des microcristaux de barite ; en conséquence ces teneurs sont réellement considérables.

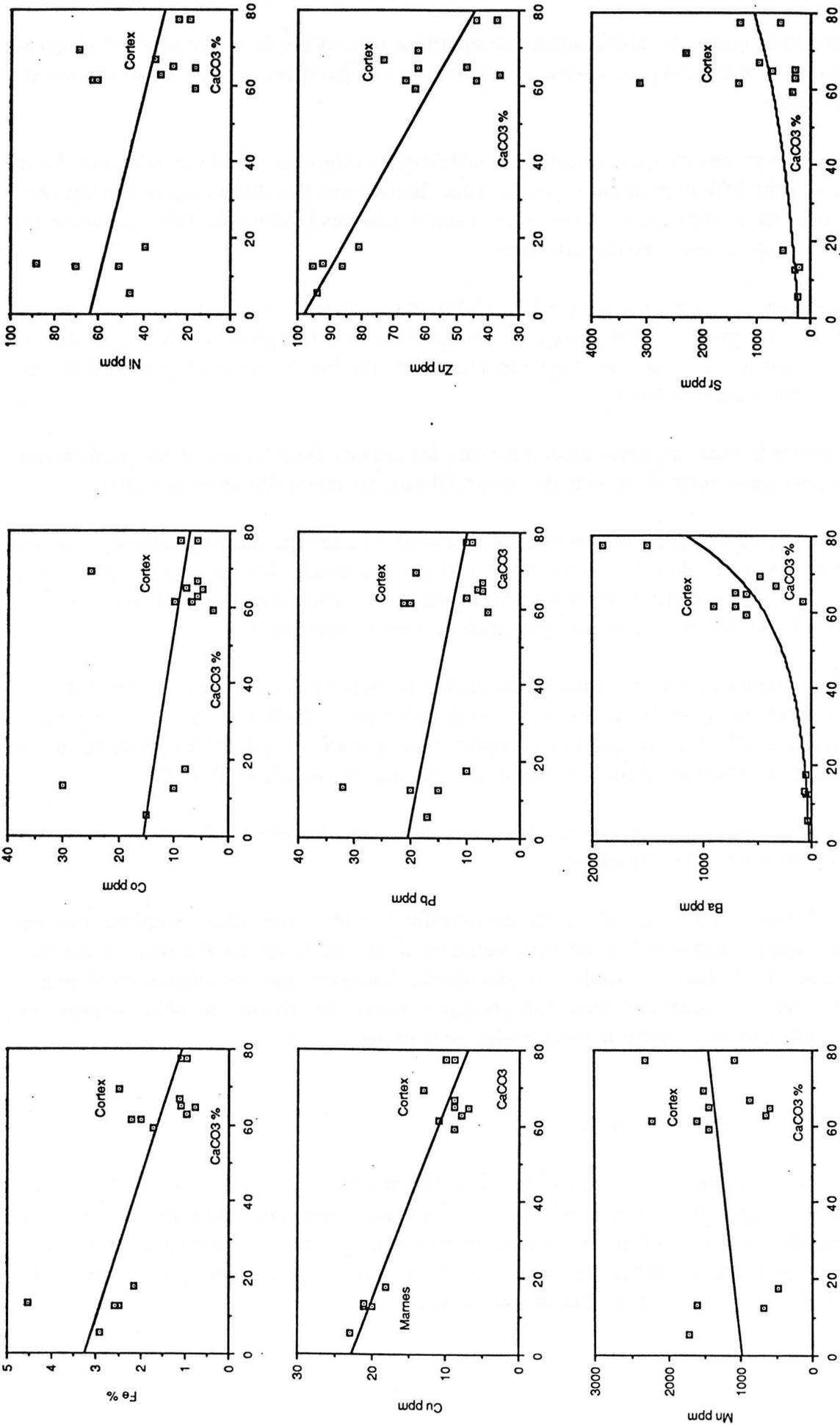


Fig. 61: Teneurs en éléments trace en fonction du pourcentage de carbonate de calcium, pour les marnes (faible pourcentage) et les cortex (fort pourcentage).

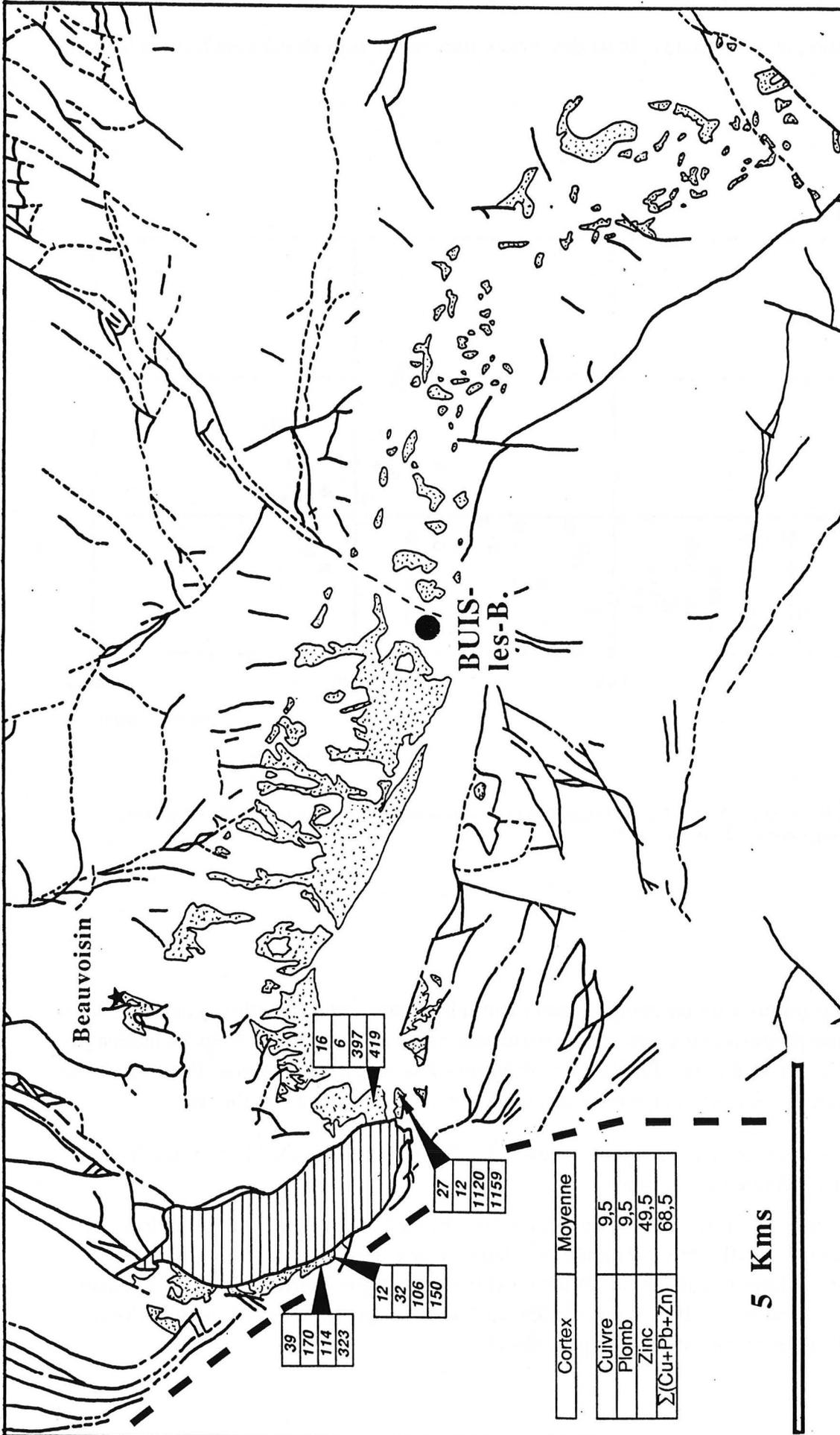


Fig. 62 : Répartition des teneurs anormales en cuivre, plomb et zinc, par rapport à la moyenne, des cortex de concrétions échantillonnées dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies. Gros tireté : Limite des chaînes subalpines. Hachures horizontales : Diapir de Propiac. Grisé : Affleurements de Terres Noires.

Dans l'ensemble, les marnes au contact des concrétions sont sensiblement enrichies en baryum (Figure 63).

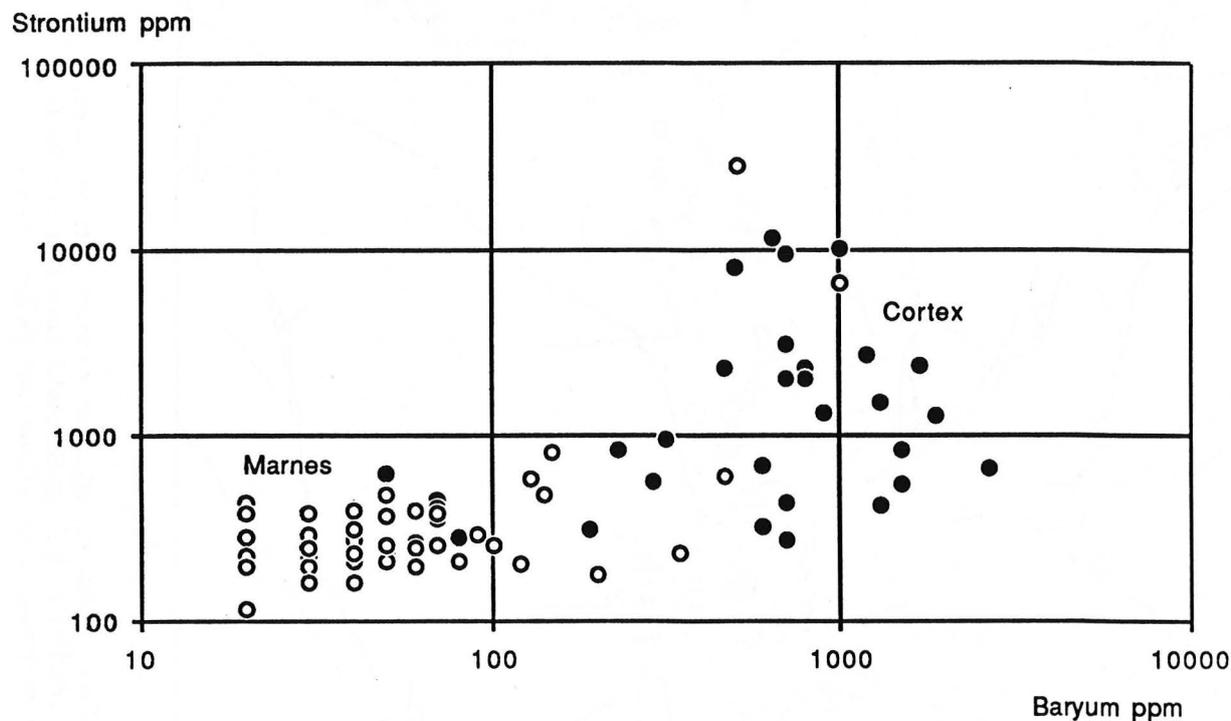


Fig. 63 : Position des points représentatifs des marnes (ronds vides) et des cortex (ronds pleins) dans un diagramme baryum-strontium.

Le strontium possède un comportement similaire, mais nettement plus anarchique, que celui du baryum puisqu'il existe des valeurs particulièrement anormales. La représentation par histogramme devient dès lors illisible. Le strontium atteint parfois, comme dans le cas de marnes, des valeurs très élevées qui ont permis de déceler deux zones anormales :

- Une première zone correspond rigoureusement à celle de l'anomalie Cu-Pb-Zn précédemment décrite ; elle est centrée sur le diapir.
- La seconde zone est constituée d'anomalies ponctuelles situées au centre de l'anticlinal, assez loin de la zone "d'influence présumée du diapir" Elles semblent se superposer avec des pointements salifères ("maladie du Callovien-Oxfordien" selon Termier, 1927 ; Desmaison, 1985 ; Desmaison et al., 1988), répertoriés sur les cartes géologiques anciennes (Michel-Levy, 1897), mais absents des cartes plus récentes.

Les anomalies en strontium peuvent alors correspondre à une pollution par des fluides péri-diapiriques (s.l.), qui aurait affecté préférentiellement les cortex de plus grande porosité-perméabilité que les marnes.

Une corrélation entre le baryum et le strontium est visible sur la figure 63 ; les teneurs montrent une certaine variabilité et un enrichissement des cortex par rapport aux marnes, évalué à une puissance de 10 en moyenne, est caractéristique.

c) Le manganèse et ses relations avec le fer.

Le degré de complexité augmente, dans le cas du manganèse, puisqu'il faut séparer les objets selon qu'ils appartiennent ou non à la zone enrichie en manganèse. Un diagramme comportant les teneurs en fer et manganèse, dans les cortex et les marnes laisse apparaître deux types d'évolutions différentes (Figure 64) :

- Au sein d'un même groupe (cortex ou marnes), il existe une très nette corrélation entre le fer et le manganèse. Plus les marnes (et le cortex) sont riches en fer, plus elles le sont en manganèse (évolution 1).

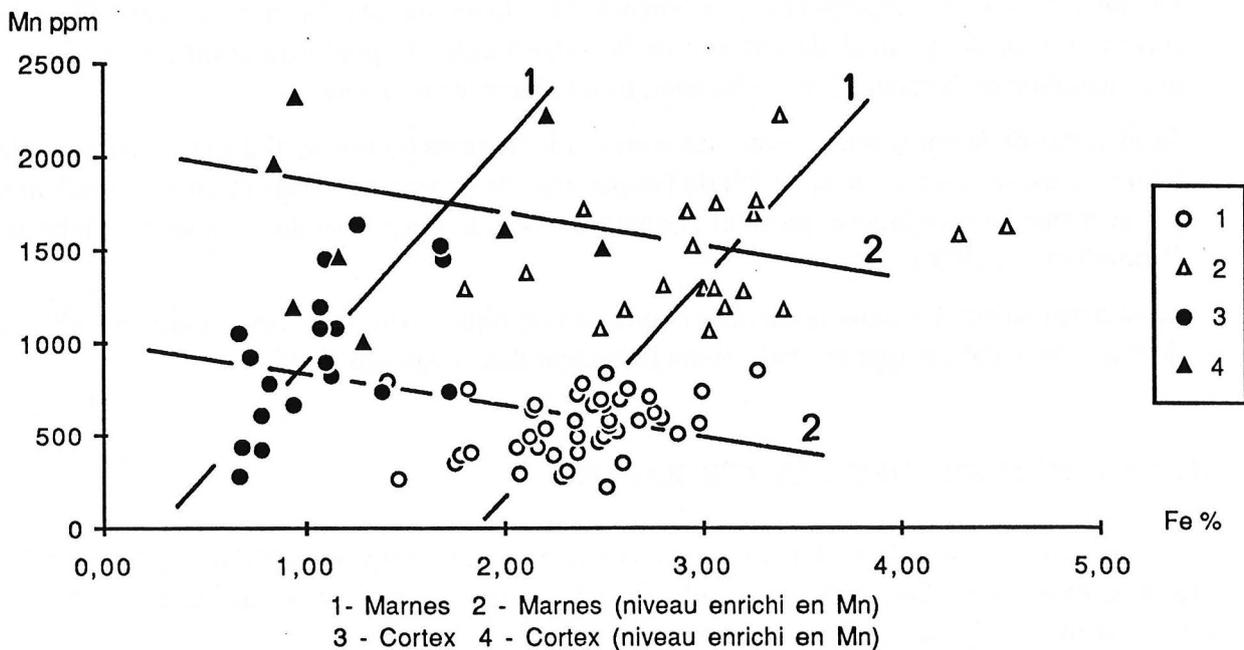


Fig. 64 : Relation fer-manganèse au sein d'un même niveau stratigraphique (évolution 1) ou au sein d'un même groupe lithologique (évolution 2). O : marnes ; △ : marnes du niveau enrichi en manganèse ; ● : cortex ; ▲ : cortex de concrétions échantillonnées dans le niveau enrichi en manganèse.

Ainsi que cela a été décrit ci-dessus, la calcite peut en incorporer en quantité notable. La calcite centrale possède en effet une concentration en fer et en manganèse qui la différencie de la calcite palissadique. Les données isotopiques en oxygène et carbone pourraient attester que cette calcite est le produit de la remobilisation des carbonates constituant les marnes encaissantes (cf supra). Si cette hypothèse s'avérait exacte, il ne serait pas surprenant d'imaginer que la calcite centrale porte non seulement la marque isotopique mais aussi la marque chimique de son homologue marneuse.

Bien que l'hauérite (MnS_2) soit isostructurale avec la pyrite, c'est un minéral rare, rarement associé avec la pyrite et les substitutions entre le fer et le manganèse divalent restent très faibles. La chlorite peut contenir de faibles quantités de manganèse : de 0,1 (pour 12 cations) dans une brunsvigite jusqu'à 0,3 dans une chlorite normale (Deer et al., 1967), et il existe même des substitutions majeures $Mn \leftrightarrow Mg$ dans des minéraux comme la grunérite et la pennantite.

De ce fait, les variations dans le chimisme et les proportions relatives de chlorite et de calcite, susceptibles d'incorporer corrélativement plus de fer et de manganèse que les autres minéraux, peuvent expliquer l'évolution 1.

- Au sein d'un même niveau stratigraphique de prélèvement, il existe un léger enrichissement en manganèse des cortex par rapport aux marnes, alors que le fer décroît (évolution 2). Par rapport aux marnes, les cortex sont plus pauvres en fer parce qu'une partie a servi à la formation des pyrites de la frange. Ils sont, à l'inverse, légèrement plus riches en manganèse, à cause de la présence de carbonates qui l'incorporent.

Par ailleurs, la diminution de la quantité d'argile, donc de chlorite ferreuse, dans les cortex carbonatés peut se superposer à ce phénomène. Dans ce cas, la perte en fer, liée à la diminution de la quantité de chlorite de la roche totale, ne peut être compensée par une augmentation de la quantité de carbonates, trop faiblement substitués.

Dans le cas de la comparaison entre les cortex et les marnes du niveau riche en manganèse, la tendance est moins marquée, du fait de l'importance des teneurs dans les marnes, et tendrait à prouver que le manganèse, particulièrement mobile, a migré loin de sa source exhalative (Bonatti et al., 1976).

La superposition des deux tendances aboutit à une répartition des teneurs dans une ellipse dont le grand axe est approximativement bissecteur des évolutions 1 et 2.

III.2 GEOCHIMIE DES TERRES RARES.

En valeur absolue, les teneurs en terres rares des marnes de référence M28 et M29 (Tableau 4) sont de même ordre de grandeur que le shale européen moyen de Haskin et Haskin (1966), bien que légèrement plus élevées.

Les deux marnes montrent un spectre globalement plat (Figure 65) qui témoigne de l'origine détritique des terres rares. Il n'existe pas de différence significative entre les spectres des deux marnes, bien que l'échantillon M29 provienne du niveau stratigraphique enrichi en manganèse.

**Echantillon
/ Shale Européen**

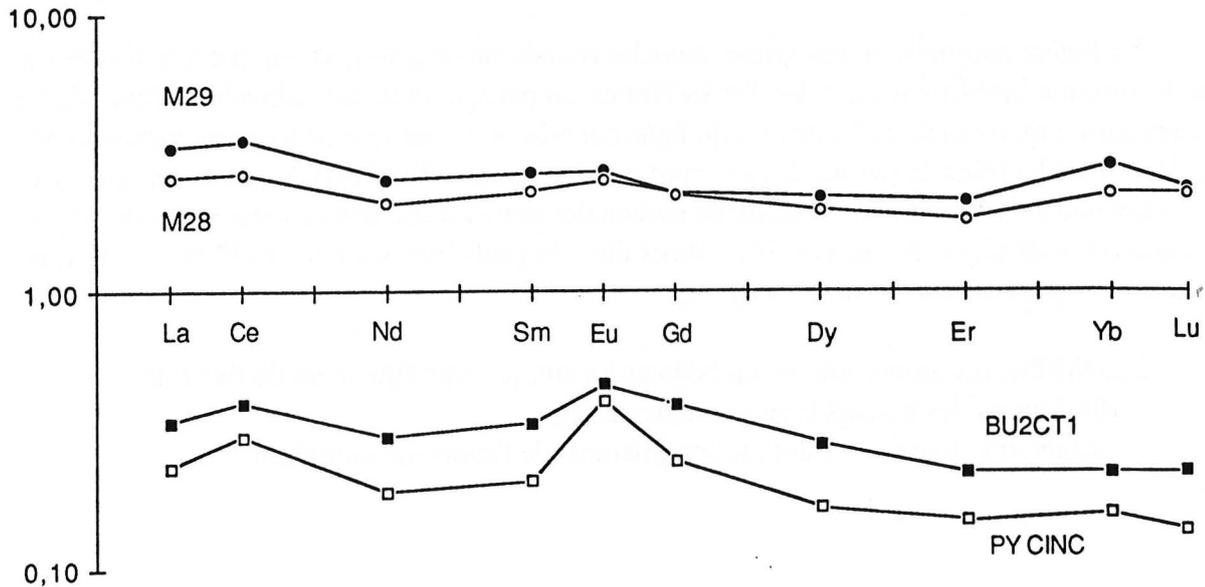


Fig. 65 : Spectres de terres rares - M28 et M29 : Marnes de référence (Terres Noires). BU2cT1 : Cortex - PYCINC : Banc cone-in-cone des Preyrauds. Normalisation au shale européen (Haskin et Haskins, 1966).

L'absence de lien entre les terres rares et le manganèse constitue un fait intéressant. En effet, l'étude des nodules ferro-manganésifères (Klinkhammer et al., 1983) a montré qu'il y a capture des terres rares par les produits d'oxydation du manganèse et du fer déchargé par les événements hydrothermaux. Dans ces environnements, une anomalie positive en cérium se marque dans les marnes dans les zones plus oxydantes, parce que le cérium passe d'un état trivalent à un état tétravalent. Il n'existe pas d'anomalie significative dans les deux spectres de marnes des Terres Noires. Par conséquent, *les différents niveaux marneux (enrichis ou non en manganèse) ne se sont pas trouvés dans des conditions redox très différentes.*

Dans l'optique d'une comparaison entre cortex et marnes, nous avons procédé à une normalisation établie à partir d'un standard correspondant à la moyenne des deux échantillons de Terres Noires analysés, comme dans le cas d'études d'altération (Bonnot-Courtois, 1981) (Figure 18 page 60).

Les spectres ainsi obtenus d'un cortex (BU2cT1) et d'un banc "cone-in-cone" qui présentent la particularité d'être partiellement riche en fer sont plutôt plats et similaires, à une puissance logarithmique près, au spectre de référence. Ils ne présentent pas d'anomalies cérium et les anomalies europium ne sont pas aussi significatives que dans le cas des minéraux carbonatés.

La quantité de terres rares est moindre dans les calcaires du fait de la dilution minéralogique des argiles par les carbonates. Glasby et al. (1983, 1987) signalent dans le cas de roches sédimentaires pluriminérales, la complexité des variations liée au contenu en CaCO_3 du sédiment.

La légère anomalie en europium, dans les roches carbonatées, s'explique très facilement par le fait que l'environnement des Terres Noires est particulièrement réducteur ; d'autant plus réducteur au moment de la formation du banc cone-in-cone puisque se forment, en son coeur, de véritables lentilles de pyrites. L'euprium trivalent passe à l'état divalent et coprécipite avec les carbonates. La trop faible quantité de carbonates dans les marnes ne permet pas de déceler d'anomalie europium. Ainsi, ces différences dans le profil des spectres reflètent, en fait, les teneurs en carbonates de la roche analysée.

Les différentes proportions de carbonates jouent, par conséquent un double rôle :

- diminution des teneurs brutes en terres rares,
- exagération (cortex) ou diminution (marnes) de l'anomalie europium.

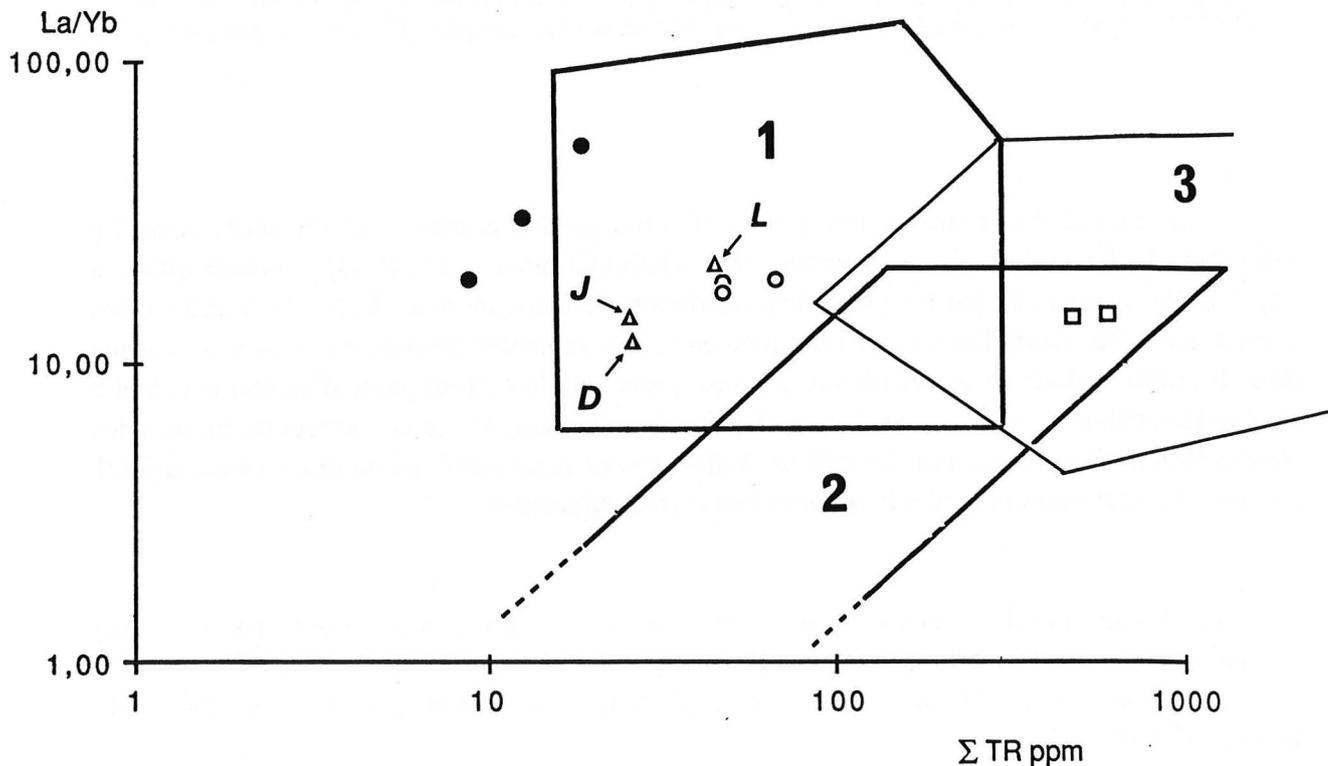


Fig. 66 : Position des points représentatifs de nos échantillons par rapport aux champs des grands groupes lithologiques dans un diagramme ΣTR versus La/Yb (d'après Allègre et Michard, 1981). 1 : domaine des roches sédimentaires ; 2 : domaine des basaltes et des tholéiites ; 3 : domaine des granites ; L : lucine des Terres Noires ; J : calyptogena du Japon et D : calyptogena de dorsale.

Dans un diagramme ΣTR versus La/Yb (Figure 66), utilisé pour différencier les grands types de roches terrestres par les géochimistes des roches profondes (Allègre et Michard 1973, in Bonnot-Courtois, 1981), les marnes se répartissent à l'intersection des champs des basaltes alcalins et des granites. Cette position dans le diagramme est normale puisqu'elles enregistrent directement leur filiation par le biais des argiles d'altération.

La marque de la filiation disparaît dans le cas des cortex et des calcites (biogéniques ou abiogéniques) du fait de :

- la dilution par les autres minéraux,
- une coprécipitation directe à partir de l'eau de mer ou après différents stades complexes de dissolution-recristallisation.

III.3. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE.

Cet aspect du problème a déjà été évoqué lors de l'étude isotopique (carbone et oxygène) des carbonates. Les points suivants ont été mis en évidence :

- Un enrichissement en oxygène 18 des cortex ($-1,2 < \delta^{18}O < -2,5 \text{ ‰}$) par rapport aux marnes ($-1,8 < \delta^{18}O < -2,8 \text{ ‰}$) qui s'inscrit dans une évolution régulière, des marnes vers la frange palissadique.

Les faibles variations isotopiques de l'oxygène impliquent des températures de précipitation assez faibles. Si l'on considère une estimation basée sur les équations de Craig et Gordon (1965) qui lient température, composition isotopique de l'oxygène de l'eau et composition isotopique de l'oxygène de la calcite, il est possible de mettre en évidence un faible gradient de température avec un écart de 14 °C (pour une composition isotopique de l'eau égale à 0 ‰). **Les températures les plus élevées ont été estimées dans la calcite centrale qui appartient précisément à la zone supposée la plus chaude.**

- Un appauvrissement parallèle en carbone 13 des cortex ($-8 < \delta^{13}C < -25 \text{ ‰}$) par rapport aux marnes ($\approx 0 \text{ ‰}$) qui s'inscrit également dans une évolution régulière et inverse de celle des isotopes de l'oxygène. Ces valeurs sont conformes à celles des carbonates marins dans le cas des marnes, mais elles nécessitent l'intervention de carbone organique dans le cas des cortex, comme dans celui de la frange palissadique.

III.4. CONCLUSIONS.

L'étude géochimique comparative des cortex argilo-carbonatés et des marnes encaissantes a permis de mettre en évidence :

- Un **enrichissement important en baryum, strontium et manganèse** des cortex de concrétions par rapport à leur encaissant marneux.
- Un **appauvrissement corrélatif en fer, cobalt, nickel, cuivre, plomb et zinc.**

- Une **modification** fréquente de la composition chimique des marnes **au contact** des concrétions.
- Une **forte dilution des teneurs en éléments** par les quantités respectives de carbonates.

Au sein des marnes mêmes, **certaines teneurs en manganèse sont élevées** (2 à 3 fois) relativement à la teneur moyenne des marnes callovo-oxfordiennes. La répartition de ces teneurs anormales semble localisée, dans l'anticlinal de Buis-les-Baronnies, à un **niveau stratigraphique précis**, correspondant grossièrement au niveau des marnes stériles du **Callovien supérieur (\pm Oxfordien basal)**.

Il existe, par ailleurs, des **anomalies en cuivre, plomb, zinc et strontium, centrées autour du diapir de Propiac** et/ou près des "lentilles orangées" de la "maladie du Callovo-Oxfordien", et qui affectent indifféremment les marnes et les cortex, tout en étant nettement plus marquées dans les cortex.

QUATRIEME PARTIE

MODE DE FORMATION
DES CONCRETIONS

I. INTRODUCTION.

Les concrétions minéralisées ont pris naissance en contexte de bassins sédimentaires très différenciés, sous une épaisseur d'eau estimée à près de 1.500 mètres dans la région de Beauvoisin (Roux et al., 1988). Leur étude pétrographique, minéralogique et cristallographique, en liaison avec l'analyse de terrain, a permis de distinguer certains caractères discriminants qui conduisent à rejeter l'hypothèse d'une origine purement diagénétique. Par contre, certains de ces caractères évoquent à la fois ceux de structures de percolation actuelles, hydrothermales ou non, et ceux de gisements sédimentaires anciens. Nous allons donc tenter d'établir, à partir de comparaisons entre nos données et celles qui concernent ces phénomènes plus ou moins bien connus, un modèle de formation des concrétions.

II. CARACTERISTIQUES DE CONCRETIONS ET DE MINERALISATIONS LIÉES A DES CIRCULATIONS DE FLUIDES DANS LES SEDIMENTS.

II.1. STRUCTURES ACTUELLES DE PERCOLATION.

Si les nodules sont particulièrement fréquents en environnements variés, les concrétions tubulaires sont, au contraire, plutôt rares ou rarement décrites en tant que telles, en dehors des cheminées hydrothermales (fumeurs) de contexte de rides. Ces structures présentent un intérêt fondamental puisqu'elles sont en cours de formation et que les mécanismes de concrétionnement sont, sans équivoque, liés à la percolation de fluides.

1. Structures hydrothermales.

En ce qui concerne l'hydrothermalisme, il faut différencier les deux types majeurs de

contextes géologiques, le contexte de dorsale et le contexte de marge, pour lequel on distingue les marges actives des marges passives (Figure 67) (Rolin, 1987).

Dans le détail, la chimiosynthèse fait apparaître un clivage différent selon qu'il y a consommation de composés inorganiques majeurs comme l'hydrogène sulfuré (H_2S) (dorsales, marges actives avec faille transformante) ou le méthane et l'ammoniac (CH_4 et NH_3) (marges passives et marges actives en zone de subduction), liés à la présence ou non d'une pile sédimentaire.

Par ailleurs, en contexte de dorsales, les événements hydrothermaux se caractérisent par des expulsions importantes de fluides de températures souvent très élevées (jusqu'à plus de $350^\circ C$), des cheminées riches en sulfures et de grandes communautés biologiques, tandis que les événements en environnement sédimentaire ne présentent pas de telles caractéristiques. Les venues hydrothermales sont plus proches de "suintements" diffus, mis en évidence indirectement par des anomalies de température, de méthane et de radon comme pour l'Orégon (Kulm et al., 1986).

a) Les fumeurs hydrothermaux en contexte de dorsales.

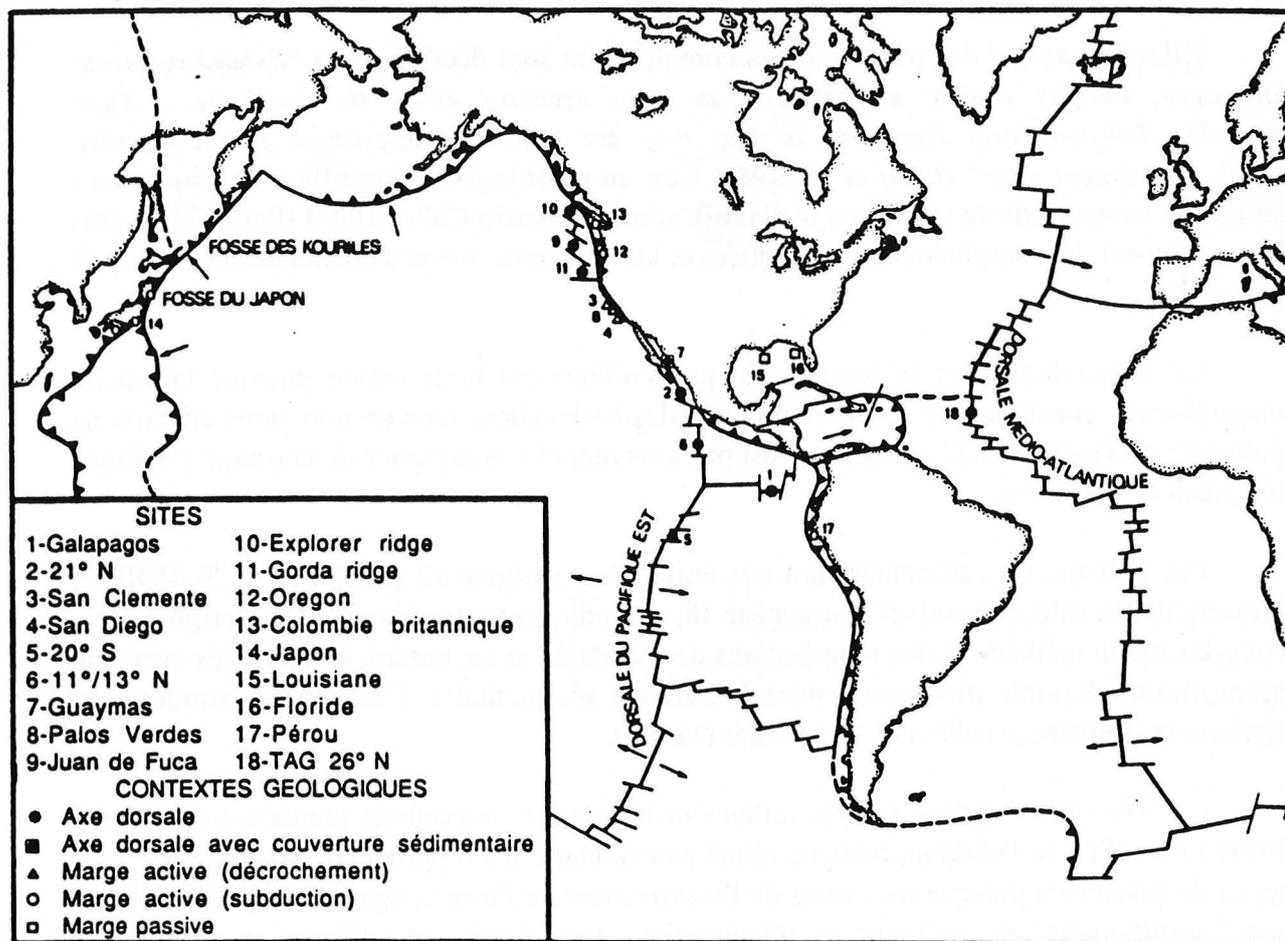
Les concrétions rappellent étrangement les fumeurs blancs (i.e. Février, 1981 ; Janecky et Seyfried, 1984 ; Martin-Calle, 1984). Les fumeurs blancs appartiennent à la catégorie des événements hydrothermaux de basses températures ($30-300^\circ C$) et sont caractérisés par une minéralogie plus simple que celle des fumeurs noirs ($> 350^\circ C$), avec prédominance des sulfures de type pyrite, blende et/ou wurtzite, des sulfates de type barite et anhydrite, et de silice amorphe. Ils supportent et incorporent fréquemment diverses communautés animales (Janecky et Seyfried, 1984).

La zonation concentrique, observée dans les concrétions, est classique dans les fumeurs et les variations minéralogiques et chimiques peuvent être expliquées, de la même façon, en terme de gradients et de fluctuations de température, d'équilibre redox, de perméabilité et de composition des cheminées (Janecky et Seyfried, 1984).

b) Les concrétions tubulaires de l'Orégon.

Dans la zone de subduction de la plaque Juan de Fuca (Cascadia Basin) sous la plaque Nord américaine, à l'aplomb de l'Orégon, des sources hydrothermales permettent l'établissement de communautés biologiques associées à des concrétions tubulaires carbonatées.

Bien que le moteur de ces remontées hydrothermales soit indubitablement lié au phénomène de subduction, en contexte de marge active, alors que le bassin subalpin se trouve en contexte de marge passive, les fluides traversent une épaisse série sédimentaire au sein de laquelle se forment ces structures, sous une épaisseur d'eau de l'ordre de 2000 m.



CONTEXTE GEOLOGIQUE		SITE (Vitesse d'expansion en cm/an)	ANNEE de découverte	PROFONDEUR	CHIMIOSYNTHESE (Composés inorganiques) <i>le plus utilisé</i> <i>possible</i>		TEMPERATURE du fluide émis en °C		
DORSALES	AXE	GALAPAGOS (6)	1977	2500 m		H ₂ S	2 à 320°	SOURCES CHAUDES	
	DORSALE	21°N (6)	1978	2500 m		H ₂ S	2 à 320°		
		20°S (16)	1980	2500 m		H ₂ S	~300°		
	SANS SEDIMENTS	11-13°N (11,5)	1982	2500 m		H ₂ S	2 à 320°		
JUAN DE FUCA (3)		1983	1570 m		H ₂ S	20 à 85°			
	TAG 26°N (<2)	1985	3650 m		H ₂ S	200°			
	AXE DORSALE COUVERTURE SEDIMENTAIRE	GUAYMAS (6)	1982	2000 m	Hydrocarbures Méthane	H ₂ S	214-270° et suintement "froid"		
MARGES	MARGE ACTIVE	FAILLE TRANSFOR- MANTE	SAN CLEMENTE	1979	1800 m		H ₂ S ?	surement chaude	SOURCES CHAUDES
			PALOS VERDES	1983	20 m		H ₂ S	28°	
	MARGE ACTIVE	ZONE DE SUBDUCTION	OREGON	1984	2040 m		CH ₄	+0,32° /° ambiante	S. FROIDES
			JAPON	1984	1000 à 5900 m		CH ₄	+0,2 à 0,6°	
	MARGE PASSIVE		LOUISIANE	1984	600 à 700 m	H ₂ S, Hydrocarbures		1° ambiante ?	
		FLORIDE	1984	3270 m	Hydrocarbures CH ₄ H ₂ S	NH ₃	+0,15° /1° ambiante		

Fig. 67 : Typologie de l'hydrothermalisme actuel : sites, contextes géodynamiques et chimiosynthèses d'après Rolin (1987)

Elles présentent des morphologies complexes et sont décrites ainsi *"Isolated carbonate chimneys, roughly conical and 1 to 2 m high, occurred above the vent site.... They resemble house-of-cards structures in that they are built of sharp-edged plates, together fused in a jagged mass"* (Kulm et al., 1986). Ces morphologies rappellent typiquement certaines concrétions de type B de la classification de Martin-Calle (1984) (Photo 3), et plus indirectement, les morphologies tourmentées et les structures internes brèchiques de la plupart des autres.

La minéralogie des carbonates est particulièrement intéressante puisque la calcite magnésienne constitue la fraction dominante des carbonates, avec de plus rares cristaux de dolomite et d'aragonite. Ce caractère n'est pas sans rappeler la présence de la frange calcitique magnésienne primaire.

Par ailleurs, les carbonates sont très enrichis en carbone 12 (de -35 à -67 ‰/PDB) et présentent des valeurs positives en oxygène 18, qui indiquent respectivement une origine liée à l'oxydation du méthane et des températures de formation assez basses, compatibles avec une précipitation à faible profondeur dans la colonne sédimentaire. Ces caractéristiques sont également similaires à celles des concrétions étudiées.

La présence de sulfures et de sulfates distingue les concrétions tubulaires des Terres Noires de celles de l'Orégon, mais ne remet pas en cause les rapprochements entre les deux types de gisements puisque les événements de l'escarpement de Floride, également décrits comme des "suintements" de méthane et d'ammoniac, sont riches en sulfures et en sulfates intermédiaires entre la barite et la célestite (Paull et al., 1984, 1985).

L'inventaire de ces structures hydrothermales montre, en dépit de caractères généraux, la spécificité de chacun des gisements, liée aux conditions de l'environnement et aux caractéristiques physico-chimiques mêmes du fluide minéralisateur. Les concrétions tubulaires des Terres Noires représentent vraisemblablement un cas intermédiaire entre ces structures actuelles, avec une possibilité d'exhalaisons mixtes de méthane et d'hydrogène sulfuré.

Il existe, par ailleurs, des structures de percolation qui ne sont pas liées à un phénomène hydrothermal mais plutôt à la présence d'eaux artésiennes.

2. Structures lacustres de défluidisation : Le cas de Mono Lake.

Les structures se situent (en association avec des tufs) dans les sables littoraux d'un lac de Californie, dont le niveau baisse depuis une centaine d'années. A l'interface eau-sédiment, les eaux douces artésiennes riches en calcium se mélangent avec l'eau du lac et il se produit une précipitation purement chimique d'un manchon de calcite d'épaisseur inférieure au centimètre.

Leurs morphologies présentent également des analogies frappantes avec celles des concrétions des Terres Noires :

"The structures include closely spaced calcite-impregnated structures , tubes and other configurations with subcylindrical to bizarre cross-sections and predominantly vertical orientation, in coarse, barely coherent pumice sands along the South shore of the lake."

Les concrétions peuvent atteindre, dans ce cas, plus d'un mètre de haut, pour un diamètre supérieur à dix centimètres.

Les auteurs signalent que de telles structures ont été interprétées, par erreur, dans différents terrains sédimentaires comme des terriers fossiles, du fait des convergences morphologiques entre les structures.

II.2. CAS DES GISEMENTS SEDIMENTAIRES.

Deux types de gisements ont été plus particulièrement examinés : Ce sont les gisements synsédimentaires exhalatifs (ou Sedex) et les gisements épigénétiques carbonatés (type Mississippi Valley). Leurs caractères généraux respectifs et les grandes lignes de la comparaison avec les concrétions minéralisées sont reportés tableaux 22 et 23. Ces tableaux comprennent les éléments indispensables à l'analyse.

1. Les Gisements synsédimentaires exhalatifs (ou Sedex).

Les caractères du milieu de formation des concrétions présentent en effet des analogies avec ceux des gisements Sedex (Tableau 22), qui justifient l'intérêt de la société minière COMINCO-France pour ce travail. **Le contexte géodynamique de la marge continentale passive de l'océan Liguro-Piémontais est, à ce titre, remarquablement semblable à celui des gisements Sedex.** Au moment du dépôt des sédiments, pendant les périodes callovienne et oxfordienne, la marge continentale est affectée par un amincissement crustal maximal et une subsidence thermique. Parallèlement, la structuration complexe du bassin en sous-bassins décakilométriques, séparés par des failles secondaires actives liées aux grands accidents crustaux NE-SW, a indubitablement favorisé les circulations de fluides, provoquées ou non par les anomalies thermiques.

Parallèlement, les températures de dépôts impliquées dans les deux types de formations sont assez peu différentes et les données de la minéralogie sont concordantes :

- La **nature exhalative** de la minéralisation des concrétions est mise en évidence par les caractéristiques de la barite (estimation barométrique, isotopes du soufre).
- Les **pyrites possèdent généralement un caractère cobalto-arsénifère** et leurs points représentatifs se répartissent dans le champ des gisements massifs sulfurés et Sedex au sein d'un diagramme Co-Ni.

<p style="text-align: center;">GISEMENTS SYNSEDIMENTAIRES EXHALATIFS (SEDEX)</p>	<p style="text-align: center;">CONCRÉTIONS MINÉRALISÉES DES TERRES NOIRES</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Métaux de Base Pb-Zn. - Présence de - cuivre (Mt Isa, Rammelsberge). <li style="padding-left: 20px;">- baryum (Silvermines, Meggen). - Forte potentialité économique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de métaux de base (seul un rare échantillon avec de la galène). - Pas de cuivre. - Ba (et Sr). - Pas d'intérêt économique.
<ul style="list-style-type: none"> - Age antécambrien ou primaire. - Découverte de gisements de ce type dans le secondaire d'Espagne (Nicollet, COMINCO France, 1985 ; communication personnelle). 	<ul style="list-style-type: none"> - Age jurassique (Callovien-Oxfordien).
<p>Contexte géodynamique.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Contexte en extension au moment de la minéralisation. - Rapide subsidence : variations d'épaisseur, slumps, déplacements gravitationnel des sédiments, niveaux de brèches. - Bassin de 1er ordre épicrotonique ou intracratonique (plusieurs centaines de kilomètres). Dépôts souvent localisés en marges passives continentales ou en régime continental de bassin pré-orogénique. - Bassin de 2ème ordre formé par une tectonique synsédimentaire verticale (plusieurs dizaines de km). - Bassin de 3ème ordre développé localement en environnement euxinique et de basse énergie (petites dépressions locales) : pyrites diagénétiques et fossiles pyritisés. - Zones charnières et linéaments actifs pendant le dépôt des sédiments hôtes en marge des bassins de 1er et 2ème ordre. Les zones de dépôts sont probablement contrôlées par la présence de fractures profondes actives qui interfèrent avec les cellules convectives (8) (11). - Faille de croissance à la marge des bassins de 3ème ordre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Mouvements distensifs et décrochants. - Variations d'épaisseur et slumps des bancs carbonatés. - Bassin du Sud- Est de la France (> 10 000 km²) : Marge contin. passive de l'océan Liguro-Piémontais. - Sous-bassin de Laragne (selon Artru, 1972). - Milieu euxinique (Tribovillard et al., 1987) : Pyrite diagénétique et fossiles pyritisés. - Faille majeure de Socle (e.g. Faille de Nîmes).
<p>Cadre géologique.</p> <ul style="list-style-type: none"> - milieu de dépôt variable (1,2) : black shale, siltstone, grès, chert, dolomie, calcaire micritique, brèche, conglomérat, turbidites. - Hauteur d'eau faible (100 m en moyenne) : <ul style="list-style-type: none"> - de 50 à 200 m (2) au dessous de la zone photique, comme pour les gisements de Tynagh et Silvermines. - 500 m (2) pour ceux de la fosse varisque. 	<ul style="list-style-type: none"> - "Terres Noires" : formation marneuse à marnocalcaire de type Black-Shale. - 900 à 1500 m.
<p>Typologie de la minéralisation</p> <ul style="list-style-type: none"> - lentilles concordantes (Mt ISA, Mac Arthur) (2) plusieurs dizaines de m d'épaisseur pour 100 à 1000 m de large. avec présence de zones minéralisées sous-jacentes et adjacentes. - veines, stokwerk et minéralisation de remplacement (Tynagh, Keel et en partie Silvermines) (1-2). - nombreux dépôts épigénétiques (veines...) sans importance économique au voisinage immédiat de minéralisations exhalatives (Rammelsberger, Mac Arthur, Sullivan) (8). - caractère répétitif des lentilles dans les sédiments (ex. : 34 corps minéralisés à Mt Isa) (2). - Lamination et stratification des minerais (précipitation sur le plancher marin (dans le cas des lentilles minéralisées). 	<ul style="list-style-type: none"> - Cheminées discordantes pouvant atteindre 3 ou 4 m. - Nombreux niveaux stratigraphiques affectés (coupes). - Présence de niveaux de nodules de marcasite.
<p>La pression hydrostatique joue un rôle important puisqu'elle détermine le style de la minéralisation. Quand elle correspond à une colonne d'eau inférieure à 400 m, il y a ébullition de la saumure et création d'une minéralisation "cross-cutting" (Stockwerk, veines...) (1).</p>	
<p>Durée de vie du système exhalatif :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 10⁴ à 10⁶ ans (1m/1000 ans) contre 10³ à 10⁴ ans dans le cas des gisements en environnement volcanique. 	<ul style="list-style-type: none"> - 1 à 4.10³ environ si l'on considère la même vitesse de sédimentation.

<p>Minéralogie :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Blende, galène, pyrite (marcasite, pyrrhotine), \pm chalcoppyrite \pm barite. Accessoirement mispickel, tennantite, boulangièrite, jardonite, bourmonite. - Prépondérance de la pyrite. - Gangue carbonatée ou barite, argile, quartz chert, sidérite. <p>Barite :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Précipitation directe à partir des sulfates marins en environnement de bassin ouvert ($\delta^{34}\text{S}_{\text{barite}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$) ou de bassin restreint ($\delta^{34}\text{S}_{\text{barite}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$). - Dépôts aux marges de la minéralisation Pb-Zn. - Baryum hydrothermal. - Origine exhalative (faible contenu en Sr : 0,3 à 1,5%). - Inclusions fluides à Silvermines - 18-22 % éq. NaCl. (11-12) - 70-110°C. - ébullition. - Possibilité de dépôts de barite sans métaux de base. <p>Pyrite :</p> <ul style="list-style-type: none"> - framboïdale, sphéroïdale, finement grenue (dissémination). - "compact structureless fine-grained colloform pyrite"(4) - $\delta^{34}\text{S}$ très variables : contribution bactérienne mixte.. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pyrite (nodule de marcasite). - Barite et célestite en solution solide étendue. - Ankérite en selle. - Calcite (Fe, Mn) et Calcite Mg. <p>$(\delta^{34}\text{S}_{\text{barite}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}})$</p> <ul style="list-style-type: none"> - Précipitation au coeur de la concrétion. - Baryum présumé hydrothermal. - Solution solide barite-célestite étendue. - <1,5 % éq. NaCl sauf près du diapir (15 % éq. NaCl). - <80-150°C. <ul style="list-style-type: none"> - Finement grenue (dissémination à imprégnation) ou gros cristaux automorphes. - Valeurs constantes (5 à 7‰) : origine bact. discutée.
<p>Minéralisation complémentaire :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lentilles de chert. - Lentilles de barite latérales ou sus-jacentes. - Découverte de cheminées pyriteuses (semblables à celles de EPR 21°N) au sein des dépôts barytiques (Ballynoe deposits, Silvermines ; 9-10). Elles ont les caractères suivants : <ul style="list-style-type: none"> - micro-événts, - pas d'intervention biologique (vers), - Ø : 0,1 à 20 mm (contre 0,5 à 400 mm à EPR 21°N), - hauteur maximale 20 mm, - niveaux concentriques de pyrite présentant différents habitus (framboïdale, radiale, finement grenue), - couronne externe de barite tabulaire (< 10 mm), - pyrite bactériogénique ($\delta^{34}\text{S} = -18,4$ à $-42,5\%$), - $\delta^{34}\text{S}_{\text{barite}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{eau de mer}}$, - matrice de barite et de pyrite (\pm blende et galène). - Ba(II) et Fe(II) hydrothermaux, <p>Ces éléments conduisent à penser que les dépôts de barite ne sont pas des faciès distaux de la minéralisation Pb-Zn mais l'expression d'exhalaisons hydrothermales locales.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Nodules de silex tithonique (Rio, 1982). - Nodules barytiques aptien-albien. <ul style="list-style-type: none"> - possibles micro-événts de suintement. - idem. - Ø : 50 à 400 mm. - hauteur jusqu'à 4m. - organisation concentrique non répétitive. - finement grenue à grenue automorphe. - en position centrale (différents habitus). - $\delta^{34}\text{S} = 5$ à 7‰ (cf supra), - idem (cf supra), <ul style="list-style-type: none"> - même origine probable.
<p>Altération (\pm bréchification) : Silicification ou tourmalinisation, albitisation et chloritisation (à Sullivan) très localisée jusqu'à 100 m.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Albite en bordure interne du cortex près de la frange pyriteuse (échelle centimétrique).
<p>Stades précoces et ultérieurs :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fe et Mn précoces (\pmPb et Zn). - parfois Fe, Mn, Zn et Ba tardifs. <p>→ Halos de manganèse (5 à 8-11) considérés comme l'expression d'un longue période précédant la minéralisation à Rammelsberger.</p> <ul style="list-style-type: none"> - 1000 à 2000 ppm (avec grande variation) contre 400 à 900 ppm dans le sédiment encaissant à Meggen. - 1000 ppm contre 100 ppm environ dans ceux de Tynagh. - Amplitude du halo : - jusqu'à 5 km du dépôt.(Meggen) - Ø : 7 km (Tynagh). - Transport de Mn^{2+} sous forme de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{CO}_3)_2$. - Formation aussi bien dans des calcaires de faible profondeur ou pélagiques que dans des shales de Bassin. - Stagnation dans des dépression légèrement acides et très réductrices. 	<ul style="list-style-type: none"> - Niveau enrichi en Mn. - 1000 à 1700 ppm (400 à 700 ppm dans le sédiment). - Reconnu sur plus de 15 km dans l'anticlinal d'étude.

Fluide minéralisateur : - 10 à 24% équ. NaCl (contre 3 à 5% en volcanique exhalatif). - 110 à 350°C.	- 0,5 à 1,5 équ. NaCl (sauf 15% périphérie du diapir). - < 80°C à 150°C (barite).
- Zonation chimique des dépôts - Cellules convectives de grande taille (35-50 km). - Découverte de communautés biologiques (vers) avec chimiosynthèse prolifique à Tynagh (Banks, 1985)	- Zonation concentrique de la minéralisation. - Absence de trace. - Communauté biologique de Beauvoisin avec chimiosynthèse (Gaillard et al.,1985 ; Rolin, 1987).

Tableau 22 : Comparaison entre les caractères du milieu de formation des concrétions et ceux des minéralisations de gisements synsédimentaires exhalatifs d'après :

- (1) Large (1980)
- (2) Russel et al. (1981)
- (3) Krebs (1979)
- (4) Taylor et Russel (1978)
- (5) Krebs (1976) in (2)
- (6) Gwozdz et al. (1974) in (2)
- (7) Gwozdz et Krebs (1977)
- (8) Large (1981)
- (9) Larter et al. (1981)
- (10) Boyce et al. (1983a)
- (11) Boyce et al. (1983b)

Tableau 23 : Comparaison entre les caractères du milieu de formation des concrétions et ceux des minéralisations des gisements épigénétiques (type Mississippi Valley)

DÉPÔT ÉPIGÉNÉTIQUE (type Mississippi Valley) après Snyder 1968 et Hagni 1981	CONCRÉTIONS MINÉRALISÉES DU SUD-EST DE LA FRANCE
- Métaux de base Pb - Zn (Ag.) ± Cu, Ba, F - Faibles teneurs (2-4% Pb et Zn).	- Ba (± Sr), Fe (Galère rare). - Aucun intérêt économique.
- Age primaire	- Jurassique (Callovien - Oxfordien).
Contexte Géodynamique - Structure régionale : - Dépôts développés au flanc de structures majeures positives comme des dômes. - Failles majeures et brèches de failles. - Failles mineures et fractures. - Dissolution et "collapse" liés à des structures de discordance et des surfaces d'érosion, qui permettent la circulation d'eau de surface.	- Contexte proche des celui des gisements syndé debate exhalatifs.
Cadre géologique : - Milieu de dépôt : carbonates de plateforme, shales, chert, dolomie, jaspe. - Pas de lien avec une activité ignée - Grande répartition géographique 5000 Km ² - Certains horizons stratigraphiques sont privilégiés mais la minéralisation peut s'étendre stratigraphiquement. - Horizons perméables permettant le mouvement latéral des solutions - Contrôle sédimentaire (changement latéraux de faciès, biohermes, brèches de glissements)	- Bassin pélagique : Shales. - Pas d'activité ignée reconnue. - Grande répartition géographique (carte). - Idem. - Pas de telles structures.
Typologie de la minéralisation : - Remplissage de vides, fractures et brèches - Remplacement par dissémination, associé aux remplissages - Veines localement associées avec des dépôts stradiiformes - Taille des dépôts contrôlée par la taille des structures locales.	- Cheminée discordantes pouvant atteindre 3 à 4 m. - Il faut cependant noter l'existence de minéralisations stratoïdes dans les calcaires des étages de la fin du secondaire (Rouvier, 1960).
Minéralogie simple : - Blende, galère, chalcopryrite, marcasite, pyrite, quartz, dolomite, calcite, barite, (± fluorine). - Quelques minéraux accessoires (e.g. minéraux arsénifères). - Minéraux déposés dans une séquence générale simple à étudier (couche concentrique...) - Imbrication des minéraux d'un même stade de dépôt. - Dépôt répétitif des minéraux majeurs. - Pyrite avec Co, Ni, Ag, Cu (Nickel dominant) et δ ³⁴ S très variable : origine bactériogénique présumée Arsenic dans le galène ou minéraux accessoires - Dolomite rose en selle dans des vides (Tri-States deposits ; Hagni, 1981) - Calcite riche en Sr, Ba, Y et Mn	- Association minérale simple. - Idem sauf minéraux arsénifères (arsenic au sein de la pyrite ; minéraux zonés à coeur arsénifère). - Imbrication des minéraux de la zone centrale. - Pas de répartition concentrique. - Pyrite cobalto-arsénifère (peu ou pas de nickel) - Ankérite en selle, dans des fractures ± oxy-hydroxydes de fer - Calcite centrale riche en fer et manganèse (± Sr et Ba).
Altération : - Silicification (jaspe, chert) - Recristallisation des calcaires contigus à la minéralisation - Dolomitisation	- Absente (nodule de Silex dans l'oxfordien carbonaté). - Edification d'un manchon carbonaté autour de la minéralisation. - Absente sauf ankérite précédemment décrite.
Salinité importante jusqu'à 30% équ. NaCl, dominée par Na, Ca, Cl.	- Faible salinité sauf en périphérie du diapir où les fluides minéralisateurs semblent "pollués" par les niveaux évaporitiques profonds (15% contre 0,5 à 1,5% équ. NaCl).
Température de dépôt moyenne : - 40 à 150°C (abaissement de la température avec le temps).	- < 150°C (barite).

Les concrétions minéralisées pourraient alors être l'équivalent local des cheminées pyrito-barytiques décrites à Silvermines (Breland) (Ballynoe deposits) par Larter et al. (1981) puis Boyce et al. (1983). Cette hypothèse est renforcée par deux observations importantes :

- La première concerne les gisements Sedex de Selwyn Basin (Yukon), où Goodfellow et al. (1983) signalèrent la présence de "**dark-grey to black fetid limestone concretions**", au sein même du membre actif supérieur qui contient la minéralisation.
- La seconde est directement liée au milieu de formation des concrétions puisqu'il s'agit d'**un niveau enrichi en manganèse très semblable aux halos décrits à Meggen (R.F.A.) (Gwodz et Krebs, 1977) ou à Tynagh (Russel, 1980)**. Il est intéressant de signaler que c'est précisément à Tynagh que Banks (1985) signale la présence d'une **communauté biologique (vers) avec une chimiosynthèse prolifique**.

Ce niveau est particulièrement riche en concrétions et celles-ci possèdent les tailles les plus importantes et l'organisation interne la plus proche de celle des cheminées hydrothermales. Il pourrait correspondre à un stade précoce ou tardif par rapport à la formation exhalative proprement dite. En l'absence de données géophysiques complémentaires, ces points restent à discuter.

L'absence de dépôts lenticulaires ou de stockwerk n'est pas du tout rédhibitoire ; dans l'état actuel des connaissances, rien n'indique, en effet, que ce type de dépôts ne se trouve pas en position profonde ou qu'il ne soit pas déjà parvenu à l'affleurement, et érodé.

Certains points limitent cette comparaison :

- L'âge paléozoïque des gisements connus, mais la probabilité de découverte de tels gisements dans des terrains plus récents est non négligeable (en Espagne, par exemple, cf Tableau 22),
- La faible hauteur d'eau, mais celle-ci influence surtout le mode de précipitation (minéralisation explosive, disséminée ou in situ ; Sato, 1972),
- La minéralogie souvent complexe et la présence de cuivre, plomb et zinc, avec des teneurs extrêmement élevées,
- La salinité des fluides minéralisateurs (10 à 24 % équ. NaCl).

2. Les gisements épigénétiques de type Mississippi Valley.

Le caractère discordant des concrétions postule, apparemment, en faveur d'une hypothèse épigénétique d'autant que la structure interne est fréquemment bréchoïde. A ce titre, une comparaison avec les gisements épigénétiques (type Mississippi Valley) s'avérait indispensable (Tableau 23). L'examen détaillé des caractères généraux de ces gisements montre également des similarités avec ceux des concrétions.

De nombreux indices métallogéniques de Pb-Zn ont déjà été décrits dans le Jurassique du Bassin du Sud-Est en des termes qui rappellent ces dépôts (Rouvier 1960). L'extension de ces

minéralisations, plus ou moins exploitées dans les temps anciens, va du Dogger au Jurassique supérieur. Il faut séparer de cet inventaire les filons rayonnants en périphérie des diapirs de Propiac (ou de l'Auzières, selon Rouvier, 1960) et de Condorcet. Certains niveaux stratigraphiques sont beaucoup plus réceptifs, comme c'est le cas des calcaires du Malm ou du Tithonique, où les minéralisations stratoïdes, en relation avec des fractures sont mises en évidence dans des zones tectonisées.

Ces gisements sont clairement épigénétiques et répondent à tous les critères des gisements de type Mississippi Valley. Ils pourraient être anté-Miocène et peut-être Eocène supérieur.

Si l'on considère plus strictement les concrétions minéralisées, **leur répartition spatiale est effectivement étendue**, mais non généralisée : de nombreuses marnières sont tout à fait stériles. Même si certaines zones restent plus riches, l'ensemble du Bassin semble affecté par ce phénomène de concrétionnement (présence également dans le sillon de Gap...) sur une surface supérieure à 10000 km². Parallèlement, comme dans le cas des gisements carbonatés épigénétiques, **il n'existe pas d'activité ignée responsable des circulations hydrothermales**.

Cette hypothèse, aussi séduisante soit-elle, nécessite une salinité des fluides très supérieure à celle des eaux interstitielles ; elle atteint en effet près de 30 % dans ce type de gisements. La salinité obtenue à partir des inclusions fluides de la barite est, à l'opposé, très faible et correspond à des fluides proches des eaux douces.

La simplicité de l'association minérale, la composition chimique des calcites centrales (riche en Sr, Ba et manganèse) et la présence de dolomite en selles sont autant d'arguments supplémentaires en faveur des gisements épigénétiques. La pyrite tardive présente également un caractère nickelifère comme dans le cas des pyrites de ces gisements. **La partie la plus tardive de la minéralisation possède, en effet, un caractère épigénétique.**

3. Conclusions.

Les caractères du milieu de formation des concrétions présentent donc des similitudes avec certains de ceux de ces deux types de gisements. Il faut, à ce titre, signaler, qu'il existe toute une catégorie de **gisements intermédiaires** qui présentent aussi bien des **caractères épigénétiques et syngénétiques**, comme c'est le cas :

- De gisements paléozoïques à Zn (Pb) des Pyrénées centrales (Pouit, 1978) ou à Pb-Zn-Ba-F du district minier Vulcan de Selwyn Basin-Canada (Mako et Shanks, 1984). Dans ce dernier cas, les auteurs invoquent l'intervention d'une saumûre issue de l'expulsion des eaux interstitielles des shales du bassin.
- De petits gisements de baryum du Crétacé supérieur d'Israël (Bogoch et Shirav, 1978).

Ces différents exemples permettent de mieux comprendre comment les phénomènes de concrétionnement et de minéralisation ont pu se mettre en place et confortent l'hypothèse précédemment émise d'une formation, purement chimique, à l'issue de percolations de fluides minéralisateurs, avec une intervention biologique indirecte (bactéries méthanotrophes ± bactéries sulfatoréductrices). Les différences observées sont vraisemblablement liées à la spécificité de l'environnement de dépôts et des fluides primaires.

Dans le cadre du modèle de formation, nous nous sommes donc intéressés à l'origine même de ces fluides.

III. ORIGINE DES FLUIDES.

Le modèle de formation des concrétions que nous proposons implique l'intervention d'un fluide allochtone. Ses caractères ont été ébauchés lors de l'étude des minéraux, mais certains points restent encore inconnus. Certains fluides peuvent avoir eu un rôle majeur dans la formation des concrétions.

Nous pouvons envisager, compte tenu du cadre géologique, quatre types de fluides :

- Des fluides directement liés aux niveaux triasiques (s.l.).
- Des fluides issus de niveaux sous-compactés.
- Des fluides liés à des infiltrations d'eaux météoriques.
- Des fluides purement hydrothermaux, comme des eaux juvéniles.

L'objet de cette partie est de discerner la participation éventuelle de chacun d'eux. Nous disposons, pour cela, de résultats très hétérogènes, plus ou moins importants selon le type de fluide minéralisateur envisagé. La participation des fluides diapiriques est celle qui est la mieux documentée.

III.1. LES CONCRETIONS ET LE DIAPIRISME TRIASIQUE.

Un simple examen de la **répartition à petite échelle des concrétions minéralisées** (Figure 10) montre une **apparente corrélation avec celle des diapirs triasiques occidentaux**. Par ailleurs, la périphérie des diapirs est constellée de minéralisations filoniennes rayonnantes, clairement liées aux circulations hydrothermales syn-diapiriques.

Il semble donc indispensable de préciser les relations entre les concrétions minéralisées et les phénomènes halocinétiques. Les quatre points développés ici font état de caractères déjà partiellement décrits ou mentionnés dans les chapitres précédents, qu'ils reprennent pour établir un bilan des relations entre les concrétions et le diapirisme de Trias.

1. Répartition à grande échelle des concrétions autour du diapir de Propiac.

Lors des premières prospections de terrain, la périphérie des diapirs avait été soigneusement évitée car les deux phénomènes, concrétionnement et diapirisme, étaient intuitivement considérés comme distincts, sans un quelconque lien génétique. Aucune preuve formelle cependant ne permettait d'étayer cette hypothèse : c'est pourquoi une attention particulière a été, par la suite, apportée à ce problème.

Il est maintenant clair que :

- il n'existe pas plus de concrétions en périphérie du diapir de Propiac que dans les parties plus éloignées,
- les concrétions ne montrent pas de répartition spatiale particulière par rapport à la géométrie du diapir.

Les quelques concrétions échantillonnées dans les marnières proximales ne sont pas très représentatives des "cheminées" minéralisées. Elles sont généralement de petite taille ou formées plutôt d'un assemblage de nodules. Un de ces assemblages se distinguait des autres par sa richesse en hydrocarbures liquides (lourds), orangés et sirupeux.

2. Microstructures de déformation des sulfates.

L'étude des minéraux a montré que, en règle générale, les sulfates de Ba-Sr ne présentent pas de figures de déformation exceptionnelles dans les concrétions.

Par contre, près du diapir, les sulfates montrent des figures de déformation nettement plus spectaculaires (Gaidon, 1987a) qu'on observe dans une matrice carbonatée également très déformée et complexe, avec des orientations multiples.

Les minéraux sulfatés présentent des figures de torsion de réseau (Photos 58 et 59) soulignées par des débits de clivage mécanique selon (001), et des kink-bands (Photo 60), jamais visibles dans les concrétions éloignées du diapir. Des fractures et des fentes d'extrados, riches en inclusions, sont perpendiculaires à l'allongement des minéraux et aux directions de clivage dans les minéraux courbés (Photo 58).

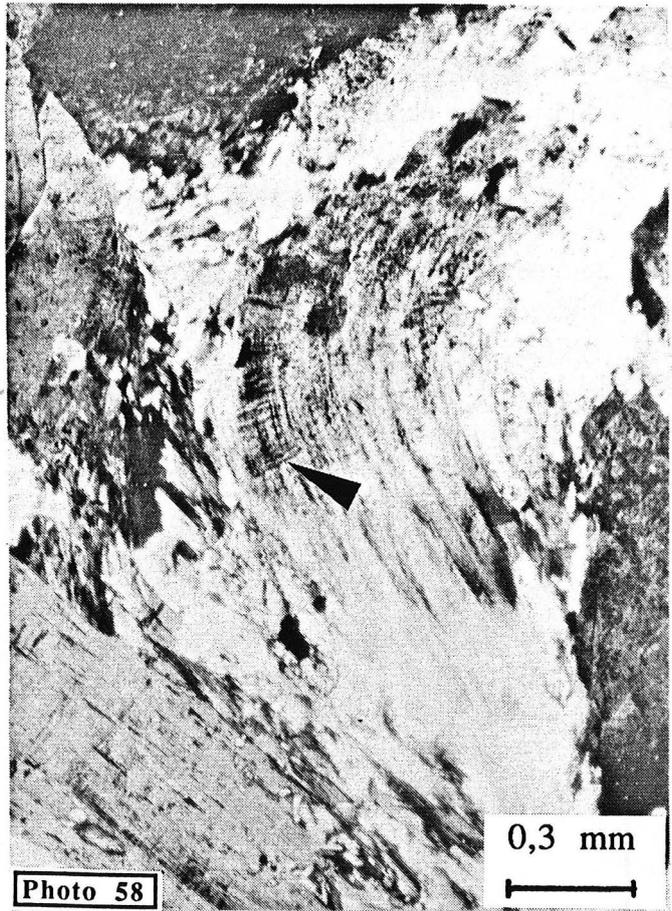
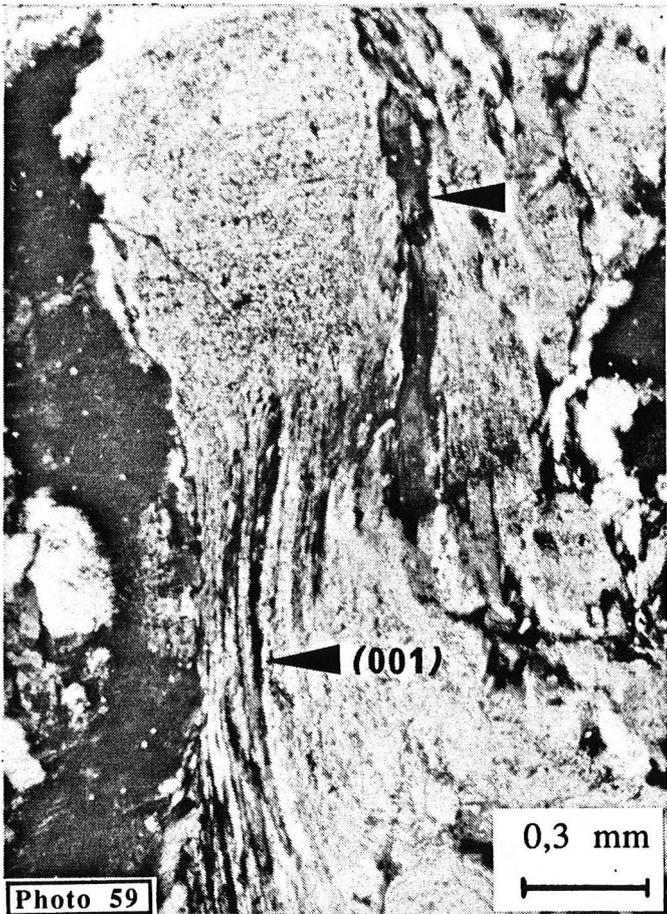
Il existe des zones où les grains, de taille beaucoup plus réduite, forment des mosaïques orientées jusqu'à dessiner de véritables bandes mylonitiques (Photo 59). Il apparaît également des figures de recristallisation.

Par contre, des grands cristaux tabulaires sont pratiquement intacts ou faiblement déformés à côté des zones où la déformation est intense. Ils témoignent ainsi d'une hétérogénéité de la répartition des contraintes.

Photo 58 : Microstructures de déformation des sulfates dans les concrétions péri-diapiriques. Figures de torsion de réseau et fentes d'extrados, remplies d'inclusions, perpendiculaires à la direction d'allongement du minéral.

Photo 59 : Microstructures de déformation des sulfates dans les concrétions péri-diapiriques. Figures de torsion de réseau et glissements par clivages selon (001). Noter la présence de bandes de déformation au sein du minéral.

Photo 60 : Microstructures de déformation des sulfates dans les concrétions péri-diapiriques. Kink-bands.



Dans la maille de la barite (s.l.), le groupement anionique $[SO_4^{2-}]$ forme un tétraèdre régulier. Les cations (Ba^{2+} et Sr^{2+}) sont coordonnés par douze oxygènes qui appartiennent à sept groupements $[SO_4^{2-}]$. Cette structure de cristal ionique lui confère un comportement dans la déformation plus proche de celui des halogénures (type fluorine et halite) que des silicates. Les microstructures observées sont compatibles avec une déformation plastique de basse température, comme dans le cas de la halite. Dans ce cas, elle est bien établie et se produit par glissement selon des directions cristallographiques précises (Gussow, 1968 ; Nicolas et Poirier, 1976) ; au-dessous de $200^\circ C$, elle ne peut avoir lieu (Gussow, 1968). En l'absence d'étude spécifique pour les sulfates de barium-strontium, en dehors du maillage mécanique, on peut imaginer que les mécanismes de déformations sont similaires à ceux des halogénures.

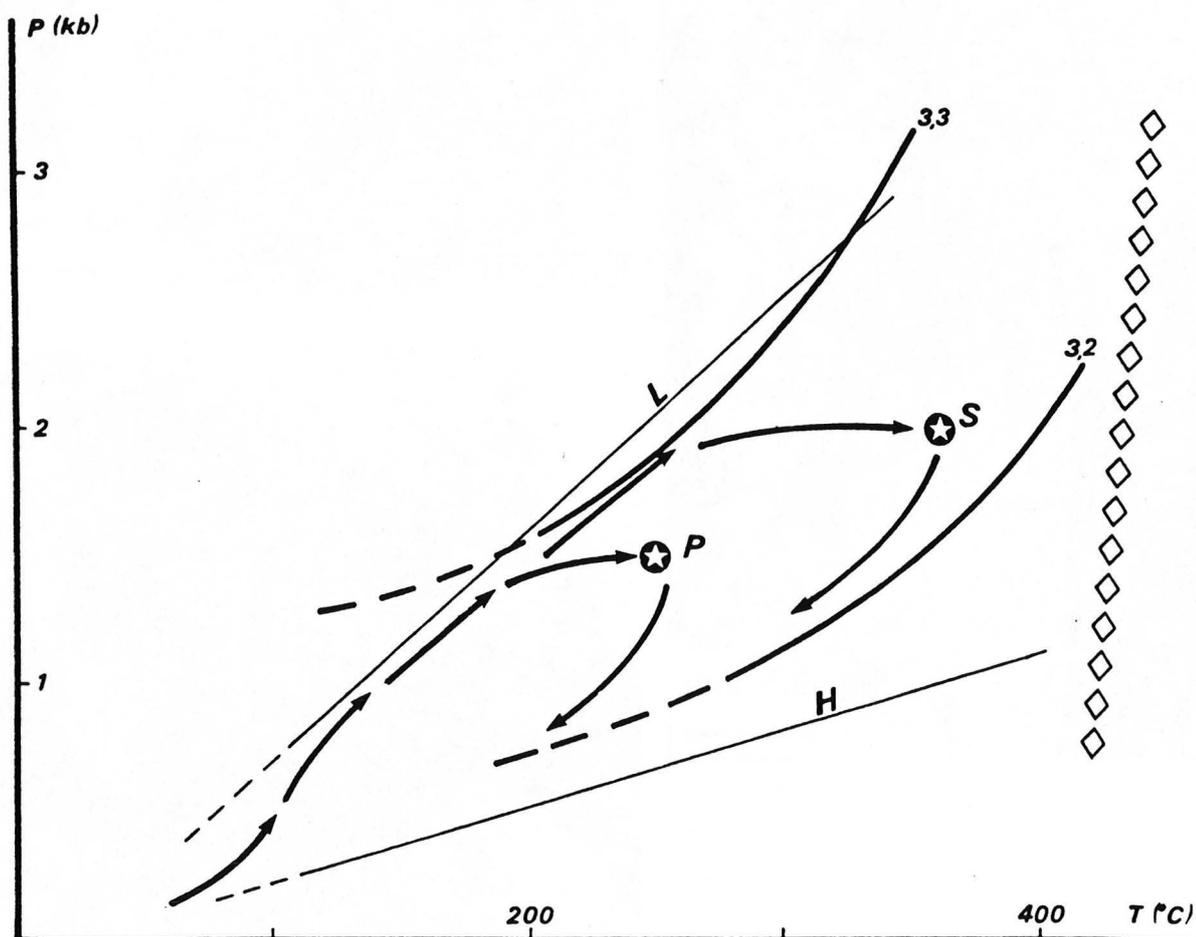


Fig. 68 : Evolution possible pression-température au toit du Trias puis dans l'apex des diapirs au cours de l'évolution enfouissement-diapirisme d'après Perthuisot et Guilhaumou (1983). P : Diapir de Propiac, S : Diapir de Suzette (des étoiles correspondent aux valeurs extrêmes). L et H représentent les gradients P/T en régime lithostatique et hydrostatique. Les courbes 3,2 et 3,3 sont les courbes de stabilité des phengites Si 3,2 et Si 3,3 extrapolées d'après B.Velde. Les losanges schématisent les limites inférieures du champ de stabilité de la trémolite.

Une déformation plastique de basse température, probablement liée à la compaction, permet d'expliquer les microstructures habituelles des carbonates et des sulfates. En périphérie du diapir, elle se produit dans des conditions de pression - température plus importantes. Celles-ci ont été estimées, d'après l'étude des inclusions fluides de minéraux synchrones des phénomènes halocinétiques à 1,5 kbars et 250°C (Figure 68) pour le diapir de Propiac (Perthuisot et Guilhaumou, 1983).

Dans le cortex, des stylolithes, soulignés par des oxydes et hydroxydes de fer, et des filonnets de calcites, abondamment striés, représentent la marque des dissolutions et précipitations, liées aux circulations des fluides diapiriques.

L'étude des microstructures des sulfates qui proviennent de concrétions péri-diapiriques a donc permis de mettre en évidence :

- Une phase de déformation des minéraux (et des concrétions) liée aux **dernières phases diapiriques** (Oligocène, selon Perthuisot et Guilhaumou, 1983) **clairement postérieures à la minéralisation**.
- Une répartition anisotrope des contraintes de la déformation.
- Un **rôle important des fluides diapiriques dans les phénomènes de dissolution-cristallisation** dans des conditions de pression-température n'ayant pas excédé 1,5 kbars et 250°C.

3. Zonalité chimique autour du diapir de Propiac.

Les éléments chimiques analysés en roche totale, sur l'encaissant et les cortex des concrétions, se répartissent en deux groupes selon qu'ils présentent, ou non, une anomalie centrée sur le diapir :

- Les teneurs en fer, cobalt, nickel, baryum et manganèse ne sont pas du tout marquées par la présence du diapir. Elles sont grossièrement les mêmes, quels que soient les lieux de prélèvement, en dehors des variations signalées dans le chapitre précédent.
- A l'inverse, les teneurs en strontium, cuivre, plomb et zinc montrent des variations centrées sur le diapir, qui affectent aussi bien les marnes encaissantes que les cortex des concrétions (Figure 56 et 62). Les teneurs sont parfois très élevées et irrégulières de sorte qu'il n'est pas possible d'établir des lignes d'isoteneur. Par contre, les cortex des concrétions sont nettement plus enrichis.

Ce deuxième groupe correspond aux éléments qui sont caractéristiques :

- soit des minéralisations filonniennes rayonnantes, liées au diapir (célestine, blende, galène...),
- soit des filonnets d'azurite et de malachite que l'on rencontre fréquemment en proximité immédiate.

Il existe donc une marque chimique indéniable dans les cortex des concrétions proches du diapir de Propiac. Il n'est cependant pas possible de préciser si ces anomalies sont directement liées à la formation de la concrétion (syngénétiques) ou si elles se sont créées ensuite (épigénétiques), lors de circulations de fluides diapiriques par le fait que les concrétions représentent des hétérogénéités locales qui facilitent la circulation des fluides.

4. Etude comparative des inclusions fluides des minéraux.

Les caractéristiques des inclusions fluides piégées dans les minéraux synchrones des phénomènes halocinétiques sont bien connues, dans le bassin du Sud-Est, depuis les travaux de Perthuisot et Guilhaumou (1983).

Quatre diapirs occidentaux étaient concernés et les résultats de cette étude sont reportés Tableau (Annexe). Ceux-ci peuvent se résumer ainsi :

- Les données microthermométriques indiquent des températures d'inclusions fluides primaires aqueuses élevées comprises entre 180° et 380° C.
- La salinité des solutions minéralisantes est forte, de l'ordre de 25% équ. NaCl, avec souvent saturation de KCl à 25°C.
- La phase gazeuse est importante ; elle est composée principalement de CO₂ mélangé à N₂ en proportion notable (20% dans la région du diapir de Propiac). On ne détecte pas de méthane.

En comparaison, les inclusions fluides que l'on rencontre dans les minéraux des concrétions présentent des caractéristiques très différentes (Tableau 11 et 12, Annexe) :

- Les températures de piégeage des inclusions fluides aqueuses sont inférieures à 150°C.
- Les salinités sont faibles : de 0,5 à 1,5 % équ. NaCl.
- Les phases gazeuses associées sont composées essentiellement par du méthane mélangé à des hydrocarbures plus lourds, tels que le propane et l'éthane, et parfois associés à une faible quantité de CO₂ (jusqu'à 4% dans la région de Cornillac).
- Par contre, les inclusions fluides à remplissage d'hydrocarbures liquides lourds sont abondantes.

Par contre les inclusions fluides aqueuses de la concrétion PB3, échantillonnée à proximité du diapir de Propiac, s'en distinguent par :

- une salinité plus élevée (15% équ. NaCl),
- la présence d'autres sels chlorurés tels que CaCl₂ - MgCl₂ dans la solution.

5. Conclusions.

L'intervention du Trias peut se faire de différentes façons, à partir des fluides diapiriques (comme ceux qui sont responsables des minéralisations de Cap-rock ou de tout autre fluide issu du Trias visco-plastique) ou par le biais d'interactions entre un fluide minéralisateur primaire profond et les niveaux triasiques (dissolution partielle localisée).

En ce qui concerne la première hypothèse, il convient de remarquer que :

- La salinité des concrétions éloignées du diapir de Propiac étant très faible, il faudrait envisager un mélange avec des eaux douces ou un dessalage selon la position de la concrétion par rapport à la distance des niveaux triasiques.
- Les inclusions fluides gazeuses des minéraux néoformés des diapirs et celles des minéraux des concrétions sont particulièrement différentes puisque les premières sont très riches en CO₂ et N₂, et dépourvues de méthane, tandis que les secondes sont presque exclusivement formées de méthane et dépourvues de N₂ (et pratiquement de CO₂). Il faudrait aussi envisager un dégazage le long du trajet suivi par le fluide minéralisateur.

Ces remarques nous amènent, en l'absence de données complémentaires, à privilégier la deuxième hypothèse, c'est-à-dire à penser que les fluides diapiriques ne sont pas directement responsables du phénomène de concrétionnement.

Par contre, les cortex et les minéraux des concrétions proches du diapir portent les **marques chimiques indéniables des fluides triasiques et des contraintes liées aux mouvements halocinétiques tardifs**. La sursalure des inclusions fluides des sulfates de PB3 établit sans ambiguïté les **interactions entre le fluide minéralisateur initial et les niveaux évaporitiques de Trias diapirique**.

Par le fait, ceci confirme que les **mouvements ascendants des niveaux triasiques étaient déjà bien ébauchés au moment de la circulation de ce fluide**, comme le proposent par ailleurs certains auteurs (Arnaud et al., 1978 ; Desmaison, 1985 ; Mascle et al., 1986 ; Desmaison et al., 1987 ; De Graciansky et al., 1987 ; Tribovillard, 1988). **Il y avait donc, au Callovien-Oxfordien, une tectonique salifère avancée.**

III.2. FLUIDES LIÉS A DES NIVEAUX SOUS-COMPACTES.

Dans les milieux sédimentaires à forte vitesse de sédimentation, comme dans le cas des Terres Noires, il peut se créer des niveaux sous-compactés.

En effet, au cours de l'évolution diagénétique des sédiments marneux, la compaction aboutit à une réduction d'épaisseur, due à une expulsion massive des eaux interstitielles et une réduction du volume des pores, induisant une augmentation de la densité (Rumeau et Sourisse, 1972).

Si le drainage des fluides, normalement expulsés du sédiment, est freiné, la pression hydrostatique s'élève au dessus de la pression normale, dans des niveaux de porosité supérieure (Figure 69). Ces niveaux peuvent s'enrichir et se concentrer en éléments chimiques des eaux interstitielles non expulsées sous forme de chlorures de métaux et de complexes organiques (Smith et al., 1983). Lors des phénomènes tectoniques, les failles jouent le rôle de drains pour les fluides en surpression qui migrent "explosivement" vers la surface, en lessivant la pile sédimentaire située au dessus.

La compaction et le phénomène de niveaux sous-compactés peuvent ainsi avoir des effets indirects sur la redistribution et le transport de matière minérale et organique, induisant des concentrations locales de l'un ou l'autre (Rumeau et Sourisse, 1972), comme dans le cas de gisements épigénétiques à Pb-Zn-(Ba-F) (Smith et al., 1983, pour Pine Point Area ; Fuchs, 1984) ou mixtes à Pb-Zn-Ba-F (Mako et Shanks, 1983, pour la minéralisation Vulcan de Selwyn Basin).

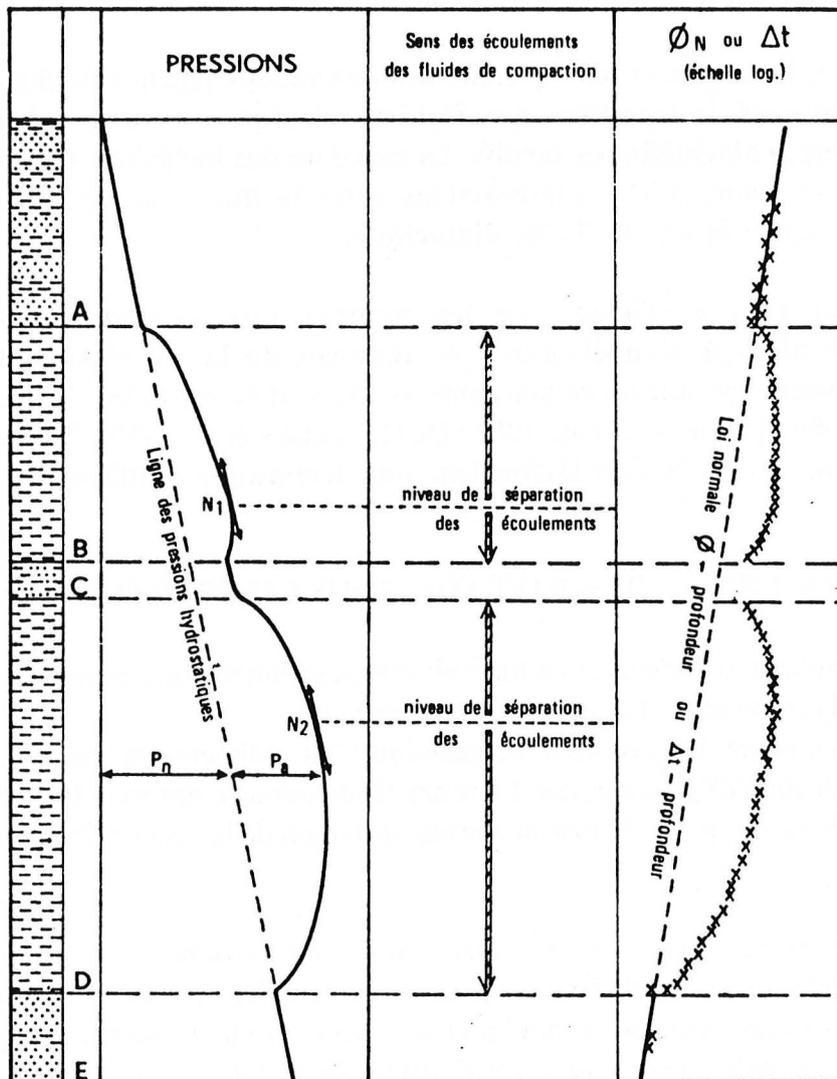


Fig. 69 : Schéma de distribution des pressions, des écoulements, des porosités des argiles dans une série en cours de compaction, d'après Rumeau et Sourisse (1972).

Le **volume d'eau expulsée** d'un niveau sous-compacté d'environ 50 m d'épaisseur, pour une surface de drainage de 10000 km² (équivalent à la partie occidentale du bassin subalpin), est supérieur à **3,5.10¹¹ m³** et représente une **potentialité métallique équivalent à 2.10¹⁰ Kg de métal** (Smith et al., 1983).

Les minéralisations présumées liées à de tels fluides sont caractérisées par des saumûres hypersalines selon Roedder (1976). Mais, Rumeau et Sourisse (1972) signalent des lentilles-réservoirs, dans la zone de genèse de l'huile de niveaux sous-compactés, dont les eaux associées, moyennement salines (10 à 20 g/l soit 1 à 2% NaCl) ont des compositions proches des eaux virtuellement responsables de la formation des barites (s.l.). En fait, le degré de salinité des eaux expulsées de niveaux sous-compactés décroît quand la compaction augmente avec le temps (Neglia, 1979). Les premières eaux expulsées dérivent de pores de grande taille et peuvent être salines à cause des sels dissous ou hypersalines, puisque les eaux interstitielles sont enrichies en sodium et calcium, à moindre concentration en magnésium et en potassium (Sayles, 1981). **Les eaux expulsées ensuite ont "désorbé" sur la surface des minéraux ; ces eaux sont polarisées et pratiquement libre de sels dissous. La fin de la compaction libère une eau presque douce (proche de 0 % NaCl) (Neglia, 1979).**

La solubilité du méthane, très importante dans les eaux presque douces (un litre pour un litre d'eau) (Rumeau et Sourisse, 1972), pourrait rendre compte des quantités de méthane dans les inclusions fluides. Les températures de formation des minéralisations sont, par ailleurs, tout à fait compatibles avec les données des inclusions fluides des barites des concrétions, puisqu'elles sont comprises entre 60°C et 175°C (Roedder, 1976).

Certains arguments semble s'opposer, cependant, à l'hypothèse de fluides issus de niveaux sous-compactés pour la formation des concrétions :

- Les eaux douces expulsées sont presque libre de sels dissous, ce qui pose un problème au niveau des molalités du baryum et du strontium, vraisemblablement transportés sous forme de chlorures.
- **La pérennité des phases distensives limite considérablement l'établissement de niveaux sous-compactés : les rejeux successifs des failles facilite l'expulsion des fluides avant que ne puisse se former ce type d'anomalies sédimentaires**, à moins que les failles ne soient immédiatement cimentées par les sédiments des Terres Noires. Il est aussi possible d'imaginer que de tels niveaux puissent se créer très localement, à l'échelle de sous-bassins. Les niveaux de shales en surpression sont, en effet, couramment discontinus (Neglia, 1979).

Parallèlement, Rolin (1987) a montré que les gisements fossilifères de type Beauvoisin, rapportés aux mêmes phénomènes, sont situés un peu partout dans la série des Terres Noires. Il faudrait alors concevoir des niveaux sous-compactés dès le Lias, dont l'auteur considère que l'épaisseur n'est pas suffisante. Mais, compte tenu de la quantité de fluides expulsés (et du potentiel métal) et étant donné la faible importance volumique des minéralisations et des gisements fossilifères, il n'est pas nécessaire d'invoquer des niveaux sous-compactés d'extension et de taille très importante.

III.3. NAPPES D'EAUX "DOUCES" METEORIQUES.

L'hypothèse de nappes d'eaux "douces" est évidemment dictée par la très faible salinité des inclusions fluides aqueuses des minéraux sulfatés. Elle implique des infiltrations d'eaux météoriques à partir de reliefs émergés et l'établissement de boucles convectives dont le moteur pourrait être l'anomalie thermique qui a initialisé le diapirisme.

Cette hypothèse paraît peu défendable car les reliefs émergés les plus proches sont particulièrement éloignés, étant donné la position géographique de la zone d'étude par rapport à la configuration du bassin subalpin.

III. 4. FLUIDE HYDROTHERMAL PROFOND.

Compte tenu de l'éloignement de la zone du rift, il est difficile d'imaginer des boucles de convections qui débuteraient dans la zone interne des Alpes et qui déboucheraient au centre du bassin subalpin, à plus de cent kilomètres de la zone nourricière.

En conséquence, si l'origine du fluide est profonde, elle doit nécessairement résulter du lessivage du socle par les fluides mantelliques.

III.5. MELANGE DE FLUIDES.

L'origine des fluides minéralisateurs est à rechercher, si la présomption d'une implication réduite des fluides triasiques est vérifiée, dans la formation de niveaux sous-compactés discontinus et/ou de fluides profonds. Les concrétions tubulaires pourraient être interprétées en terme de structures de défluidisation ou d'équivalents locaux de structures de suintements. Les deux hypothèses ne sont nullement exclusives et, compte tenu de la configuration et de la structuration du bassin subalpin qui représente un contexte favorable à la création de gisements synsédimentaires exhalatifs, il est fort possible que les concrétions soient issues de mélanges complexes entre de tels fluides (eaux douces de niveaux sous-compactés de diagenèse tardive et stock métal profond) et les eaux interstitielles et marines, modifiés localement par les interactions avec les niveaux triasiques, et qu'elles représentent, en conséquence, des structures intermédiaires entre les types décrits précédemment.

IV. MODELE GENETIQUE.

L'étude d'une minéralisation et la détermination de la composition du fluide minéralisateur et des conditions physico-chimiques qui prévalaient au moment de sa formation a pour but de reconstituer les différentes étapes d'un modèle de genèse et d'en établir les contrôles

paléogéographiques, tectoniques ou lithologiques, qui permettent d'avoir une vision dynamique du système.

L'étude des concrétions tubulaires de l'anticlinal de Buis-les-Baronnies a apporté de nombreuses contraintes minéralogiques et chimiques, en conjonction avec la connaissance des conditions de formation des minéraux en différents environnements. Mais si l'existence d'un fluide allochtone est maintenant indiscutable, la connaissance de ses caractères et de son origine est encore très imparfaite. Néanmoins, un modèle génétique peut être proposé parallèlement à celui de Rolin (1987) dans le cas des pseudobiohermes de Beauvoisin (Figure 70).

La formation des concrétions met en jeu l'environnement marneux et la venue de fluides profonds qui interagissent. La nature des échanges chimiques, par percolation et/ou diffusion, peut être appréhendée par l'analyse du comportement des différents éléments.

Il convient donc de définir très précisément les dimensions du système impliqué dans le phénomène de concrétionnement et de minéralisation afin de prendre en compte toutes les migrations d'éléments. De cette connaissance se déduit le degré d'ouverture du système et la possibilité d'effet réservoir. Le traitement idéal impliquerait un bilan de matière à l'échelle d'une concrétion et de son encaissant proche, mais cette approche n'a pu être développée sur des bases solides, comme dans les roches magmatiques ou métamorphiques, trop de paramètres étant inaccessibles (porosité initiale du sédiment, compositions des eaux jurassiques ?...).

Trois unités, au comportement chimique contrasté, sont individualisées :

- un milieu interne, qui comporte la minéralisation proprement dite, et dont il nous appartenait de montrer qu'il était associé à un système de percolation à plus petite échelle,
- un milieu externe formé par l'encaissant marneux, qui peut être lui-même subdivisé en un environnement immédiat de la concrétions et un environnement plus éloigné,
- un milieu intermédiaire, constituant maintenant le cortex qui représente l'interface d'échanges entre les deux autres milieux.

La figure 71 permet de résumer les migrations d'éléments et l'échelle des transferts qui ont eu lieu. Cette représentation est schématique parce que chaque concrétion possède, dans le détail, un comportement et des variations qui lui sont propres.

Chacun des éléments impliqués dans le processus présente un degré de mobilité caractéristique, mais l'ensemble des données permet de penser que le système est ouvert, marqué par :

- une percolation ascendante d'une part,
- une interdiffusion des éléments chimiques, d'autre part, dans le milieu sédimentaire non compacté.

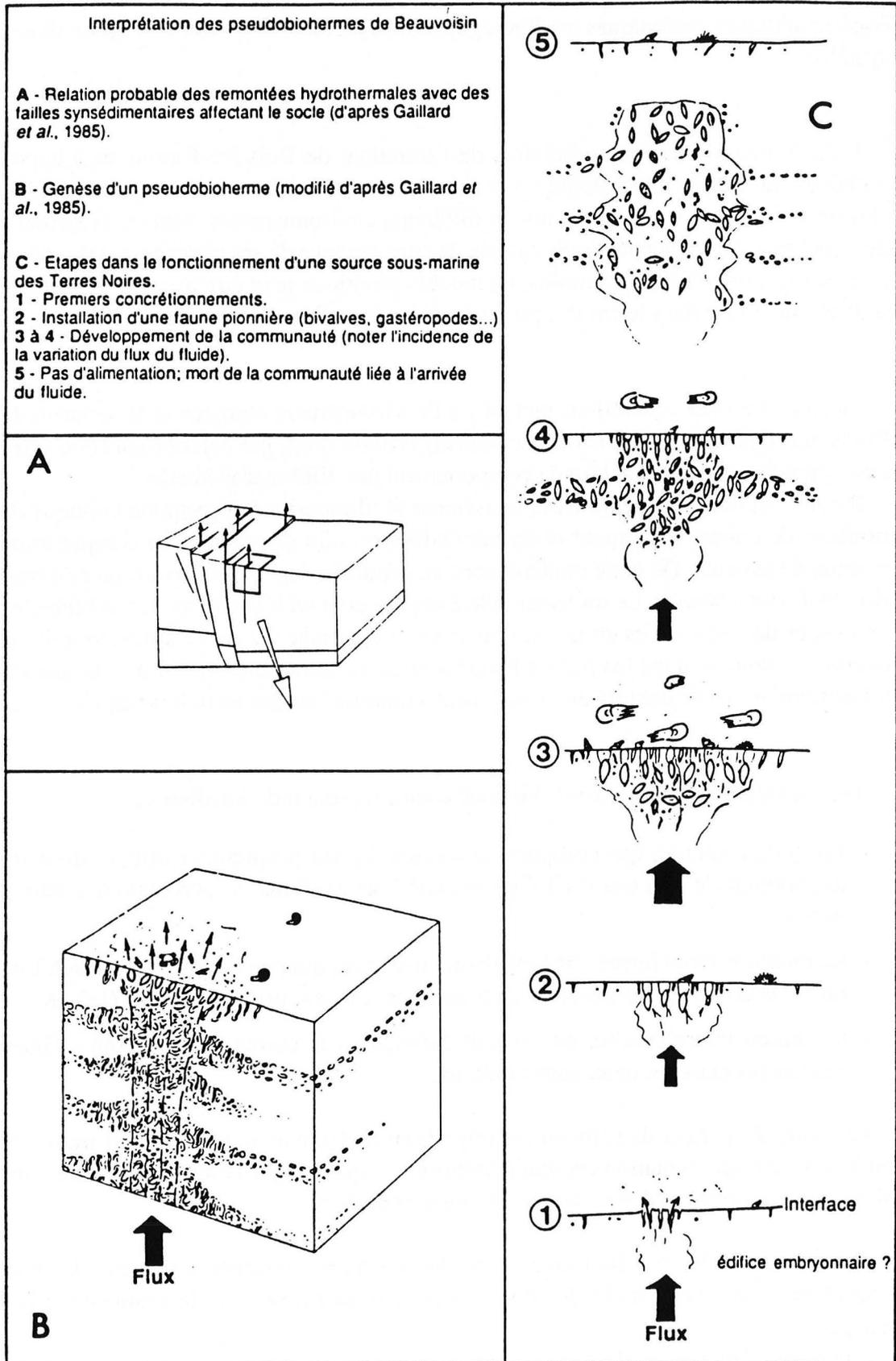


Fig. 70 : Interprétation des pseudobiohermes de Beauvoisin d'après Rolin (1987).

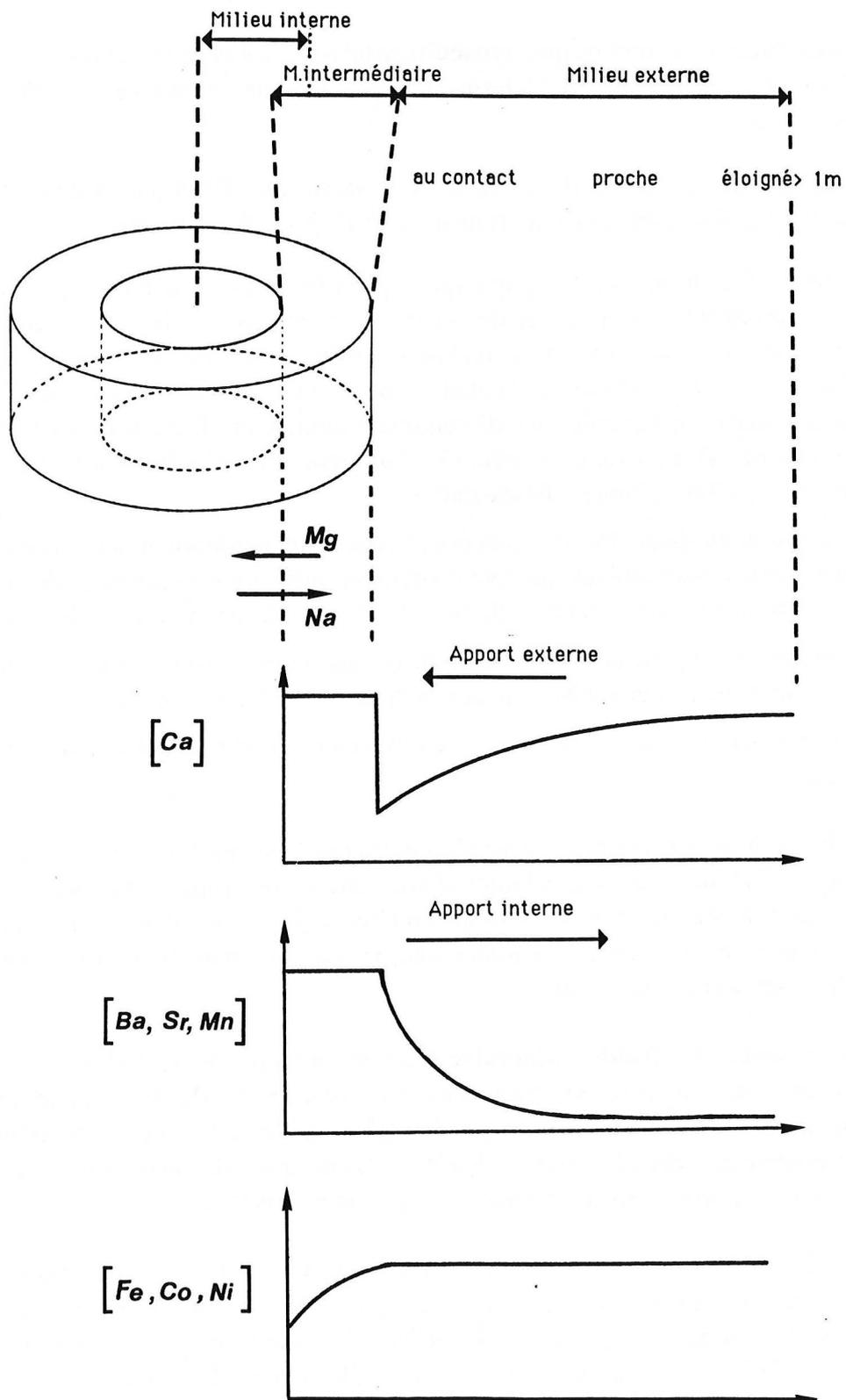


Fig. 71 : Migrations d'éléments et échelles des transferts dans le système défini pour la formation des concrétions.

Le modèle génétique proposé est le suivant (Figure 72):

(1) Poursuite d'une **tectonique synsédimentaire** au Jurassique qui réutilise les failles tardihercyniennes et découpe le bassin subalpin en une mosaïque de petits bassins décakilométriques.

(2) **Création de discontinuités secondaires ou d'hétérogénéités locales**, à l'échelle de la concrétion, selon différents modes classés par ordre d'importance décroissante :

- par fragmentation du gel thixotropique que représentent les sédiments des Terres Noires encore non compactés, à la faveur des instabilités tectoniques du fond sous-marin. Les expériences de croissance cristalline réalisées à partir de gel de silice ou de gel d'argiles (Boudeulle et al., 1985 ; Martin-Calle et al., 1988) ont montré qu'une légère instabilité peut facilement briser un gel et créer une discontinuité durable qui favorisera la circulation des fluides ou la diffusion suivant l'échelle. Cette observation est facilement transposable aux sédiments de type Terres Noires (Black-shale).
- par nodulisation en diagenèse très précoce. Certaines concrétions montrent, en effet, des structures internes particulières qui sont clairement initiées par la présence de "clusters de nodules", en milieu plus ou moins stable (voir 2ème partie, Structure interne des concrétions).
- par anisotropie des apports détritiques. Ce type de discontinuité est plus souvent concordant à la stratification et paraît peu probable pour expliquer la forme des concrétions.
- par la présence d'organismes fouisseurs. Une telle origine n'est pas exclue mais semble plutôt anecdotique.

Ces discontinuités et ces hétérogénéités locales représentent des drains secondaires pour les solutions minéralisantes ascendantes d'une part et les fluides marins d'autre part, complémentaires du réseau de failles synsédimentaires majeures ou mineures. Il se forme alors de véritables préconcentrations de sulfates marins qui pénètrent bien au delà des limites normales de concentration des sulfates.

(3) **Remontée du fluide minéralisateur chaud** (au moins 150°C) le long de la colonne sédimentaire à la faveur des discontinuités tectoniques. Le fluide est, au départ, enrichi en fer, manganèse, cobalt, arsenic, soufre réduit (H₂S et méthane ?), ainsi qu'en éléments plus accessoires comme le nickel, le cuivre et le zinc... La présence de baryum et de stontium est possible, à ce niveau, mais peut correspondre à une arrivée plus tardive.

(4) **Mélange entre le fluide minéralisateur, les fluides interstitiels et l'eau marine** infiltrée au sein des discontinuités secondaires, sous l'interface eau-sédiment, qui induit la **précipitation de pyrite par imprégnation centrifuge**. La pyrite capture les éléments sidérophiles et chalcophiles du fluide et du milieu intermédiaire lors de sa précipitation, à partir d'un soufre d'origine mixte.

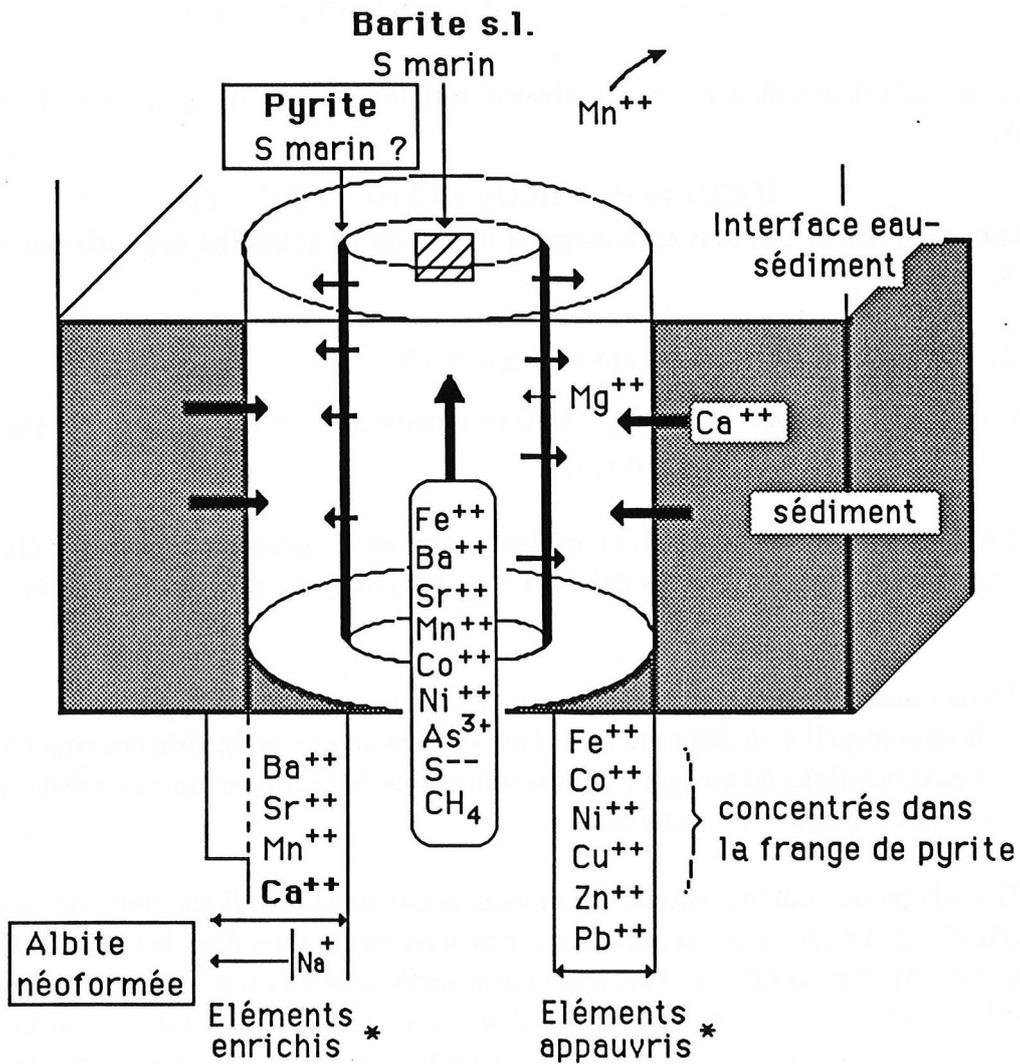
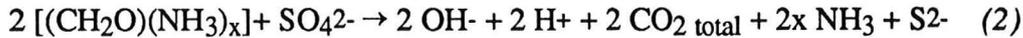
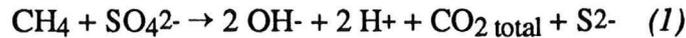


Fig. 72 : Modèle de formation des concrétions tubulaires résumant les transferts d'éléments chimiques.

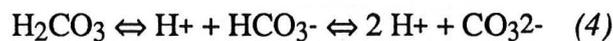
Cette précipitation permet la **cortification**, proprement dite, ou la cimentation des nodules. L'intervention des bactéries méthanotrophes permet l'oxydation du méthane et de la matière organique :



De même, l'oxydation de la matière organique par les bactéries sulfato-réductrices selon la réaction :

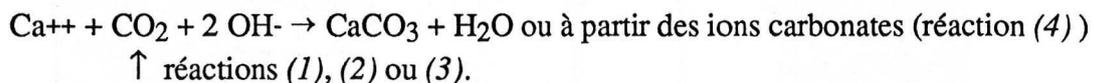


génère un équivalent d'alcalinité par équivalent sulfate réduit (Trudinger, 1982). L'équilibre du système :



est déplacé en faveur des ions carbonates et le produit de solubilité des carbonates peut être dépassé.

Le carbonate de calcium peut alors précipiter selon :



Dès que le carbonate de calcium précipite, il se crée un gradient de potentiel chimique qui induit un **effet de "pompage" du calcium** dans l'environnement proche (auréole métrique).

Deux observations de terrains sont concordantes avec cette hypothèse :

- Il semble qu'il y ait disparition des bancs carbonatés en périphérie des concrétions,
- Les concrétions de très grande taille sont issues de la zone marneuse stérile, dépourvue d'alternances marno-calcaires.

Dans la partie centrale, partiellement vide, la calcite palissadique précipite rapidement à partir d'un fluide très sursaturé et puise son contenu en magnésium dans le milieu intermédiaire. Cet élément est en effet très hydrolysable et peut facilement être remis en mouvement lors des interactions entre le fluide minéralisateur et le milieu encaissant. La transition progressive, parfois nettement observée, entre la micrite du cortex argilo-carbonaté et les cristallites de la calcite palissadique atteste de ces interactions.

Cette hypothèse de précipitation de la pyrite et d'édification corrélative du cortex est supportée par les données isotopiques du carbone et les images de cathodoluminescence. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ imposent une participation bactérienne importante. La zone centrale, où précipite la calcite palissadique, est le lieu privilégié de cette consommation de matière organique et les teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ de cette calcite sont précisément les plus basses. Dans le milieu

intermédiaire, qui préfigure le futur cortex, la contribution de carbone organique est fortement diluée par la présence de carbone issu de la dissolution des carbonates du sédiment lors des interactions avec le fluide ; les teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates du cortex sont, en conséquence, plus élevées que celles de la calcite palissadique.

Lors de cette phase de construction de l'édifice carbonaté, le milieu intermédiaire et le milieu externe au contact du milieu intermédiaire se trouvent enrichis en baryum, strontium et manganèse. Le manganèse, qui est l'élément le plus mobile (Bonatti et al., 1972), peut s'exhaler complètement dans le milieu marin et aller nourrir très loin les sédiments. Le sodium, issu du mélange, migre également dans le milieu intermédiaire et contribue à la formation d'albite authigène.

(5) **Cristallisation lente des sulfates de baryum-strontium, à un niveau plus superficiel** correspondant à l'interface eau-sédiment, à partir des sulfates marins et d'un fluide encore chaud (100°C à 150°C) apparemment très peu salé (0,5 à 1,5 équ. NaCl), riche en baryum et strontium profonds. Ceci atteste d'un changement du fluide minéralisateur et/ou de l'évolution des conditions physico-chimiques (degré de mélange entre les fluides, augmentation du pH...). Cette précipitation est polyphasée et marquée par des phénomènes d'arrêt de croissance.

(6) **Cristallisation lente de la calcite centrale tardive**, riche en fer, manganèse et zinc, qui atteint ses formes d'équilibre, quand elle croît en solution dans une zone partiellement vide.

(7) Plus tardivement et localement, des circulations de fluides plus salés (deux à trois fois la salinité de l'eau de mer, en présence d'autres sels chlorurés comme MgCl_2), qui redissolvent en partie l'assemblage primaire et précipitent l'ankérite et la strontianite.

V. IMPLICATIONS GEODYNAMIQUES.

Les mécanismes du concrétionnement et de la minéralisation des concrétions tubulaires des Terres Noires relèvent donc de contrôles paléogéographiques et tectoniques qui ont, par le fait, des implications géodynamiques importantes. Les concrétions minéralisées représentent des structures complexes, dont l'évolution, au cours de la diagenèse et de l'histoire alpine, permet, en effet, de retracer, de confirmer ou de préciser certains événements majeurs.

Elles témoignent de **l'ampleur de l'instabilité tectonique, au Callovien et à l'Oxfordien**, marquée à différentes échelles :

- à petite échelle, les concrétions se répartissent largement géographiquement, dans des zones d'intense fracturation, préfigurant des sous-bassins.

- à plus grande échelle, l'établissement de toute une série de discontinuités secondaires favorise l'expulsion des fluides par "suintement", dans de multiples micro-événements.
- à très grande échelle, certaines structures internes de concrétions particulières, dont la localisation est restreinte au sommet des Terres Noires, à un niveau stratigraphique légèrement inférieur à celui du gisement fossilifère de Beauvoisin, établissent leur édification sous contraintes dans un milieu instable. Partout ailleurs, la présence de brèches est liée à la conjonction possible de ces instabilités et du mélange "explosif" entre les fluides minéralisateurs allochtones et autochtones (eaux interstitielles et marines).

L'histoire des concrétions reste globalement indépendante du phénomène diapirique du Trias, dont elles portent, cependant les traces, dans les zones d'expression à l'affleurement des diapirs. Ces empreintes interviennent à deux époques de l'évolution des concrétions. Elles se manifestent :

- avant même leur formation, par des interactions importantes (solubilisation partielle) entre les fluides minéralisateurs et les "dômes" triasiques, déjà en place, remontant ou non le long des mêmes discontinuités.
- après leur formation, par une déformation plastique de basse température des sulfates avec des phénomènes de dissolution-cristallisation et de "métasomatose" ou épigénèse partielle.

L'étude des concrétions dans les zones diapiriques (à grande échelle) confirme le caractère polyphasé de l'évolution diapirique (dans le cas du diapir de Propiac, au moins) et son degré d'avancement au Callovo-Oxfordien, dont elles représentent d'excellents indicateurs, au sein de roches sédimentaires marneuses pauvres en informations de ce type.

Il est possible de suivre **dans tout le bassin les manifestations d'anomalies thermiques** (diapirs, minéralisations diverses, anomalies de répartition de certains minéraux...). A petite échelle, en effet, des minéralisations Pb-Zn et/ou Ba sont **localisées le long des axes majeurs tardi-hercyniens**, à différents niveaux de la pile sédimentaire mésozoïque (concrétions tubulaires callovo-oxfordiennes, minéralisations épigénétiques Pb-Zn tithoniques, nodules barytiques de l'Aptien-Albien).

Les concrétions sont, comme les gisements fossilifères de Beauvoisin (Rolin, 1987), la **preuve irréfutable de circulations de fluides allochtones dont le moteur est une anomalie thermique majeure, responsable également du phénomène diapirique. Cette anomalie pourrait être liée à la formation (bathonienne ?) d'un rift continental avorté à l'aplomb des failles majeures de socles tardi-hercyniennes**, étant donné l'ampleur irréaliste de boucles de convections de fluides initiées dans les zones internes, près du rift. L'existence de deux rifts parallèles en contexte distensif, dont l'un évolue en océan et l'autre avorte, est un phénomène bien connu (i.e. Boillot, 1979) et mis en évidence lors de simulations expérimentales de distension (Figure 73).

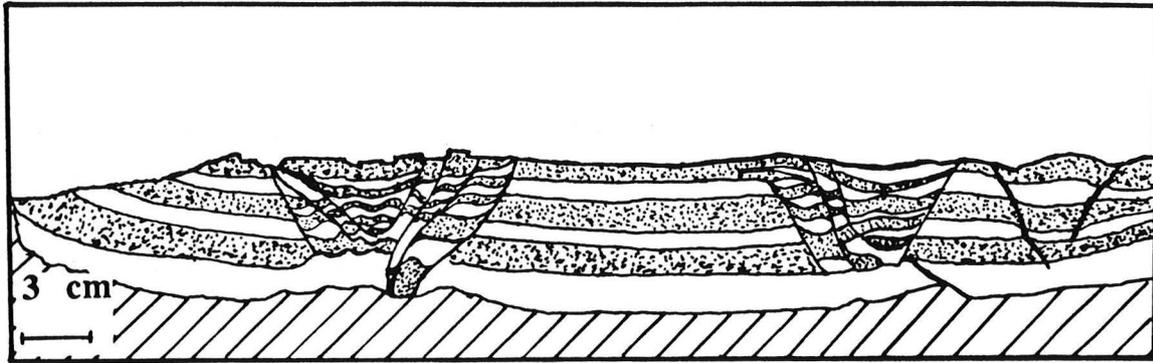


Fig. 73 : Distension expérimentale d'un bassin sédimentaire. Noter la présence de deux rifts d'importances variables, dont l'un peut représenter le futur océan Liguro-Piémontais et l'autre, le rift avorté responsable de phénomènes thermiques et de circulations thermales fréquents dans la pile sédimentaire du bassin subalpin. D'après une photo issue de la collection de P. Allemand.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'étude des concrétions tubulaires minéralisées des Terres noires (Callovien-Oxfordien) a confirmé le caractère original de ces objets et mis en évidence la complexité du problème posé par leur formation, dont ce travail représente une première approche.

Les analyses pétrographiques, minéralogiques et géochimiques, menées à toutes les échelles, du terrain au minéral, ont permis de distinguer certains caractères qui paraissent discriminants et conduisent à rejeter l'hypothèse d'une origine purement diagénétique en contexte de sédimentation pélagique tranquille.

Les concrétions décimétriques à plurimétriques sont sécantes à la stratification des marnes encaissantes. La partie centrale minéralisée montre la présence de pyrite, barite-célestite et carbonates complexes, formant une structure concentrique coaxiale, marquée, dans le détail, par une forte imbrication des minéraux. Les concrétions et leurs minéralisations montrent par ailleurs des traces des contraintes différentielles liées à la compaction et à des événements postérieurs.

La répartition de type imprégnation des pyrites, leur morphologie et leurs éléments traces (Co, Ni, As, Se) excluent une origine sédimentaire purement diagénétique et rappellent les caractères des pyrites de gisements synsédimentaires exhalatifs. Parallèlement, les données isotopiques du soufre permettent d'envisager le mélange d'un fluide profond et d'eau de mer. Les sulfates de baryum et strontium représentent une solution solide barite-célestite très étendue, ayant cristallisé, d'après la thermométrie des inclusions fluides, entre 100 et 150°C, à partir de sulfates marins. Deux types de calcites, l'un ferro-manganésifère, l'autre fortement magnésien indiquent, par leur localisation, leurs morphologies et leurs valeurs de $\delta^{13}\text{C}/\text{PDB}$ (de 0 ‰ à -37 ‰) des conditions de croissance différentes.

La comparaison entre les parties corticales des concrétions et l'encaissant marneux met en évidence les phénomènes de cimentation carbonaté et d'albitisation qui correspondent à la cortification. L'étude comparative des populations argileuses inférieures à 2 μm (RX, CTEM-STEM-AEM) ne montre que des différences ténues, que ce soit au plan du degré "d'interstratification" smectite-illite ou du chimisme particulière, si ce n'est une meilleure cristallinité de l'illite des cortex.

Une comparaison entre les caractères distinctifs des concrétions du Bassin (s.l.) et des concrétions voisines du Diapir de Propriac a mis en évidence que les sulfates de ces dernières,

au contraire des autres, montraient l'empreinte des fluides triasiques (modification des inclusions fluides) et des figures de déformation caractéristiques, liées à une phase de la surrection du diapir postérieure à leur formation : Ces observations indiquent de ce fait l'état d'avancement de la tectonique salifère dès le Callovien et la durée du phénomène de diapirisme dont la phase ultime est Oligocène. Elles conduisent également à réexaminer l'idée d'un lien génétique simple entre les minéralisations et les niveaux évaporitiques triasiques

L'hypothèse d'une origine des fluides minéralisateurs, provenant de niveaux sous-compactés ou hydrothermaux profonds, est alors discutée, en considérant que les minéralisations doivent ou peuvent, suivant les cas, résulter de mélanges de ces fluides (y compris avec l'eau de mer). Les concrétions tubulaires minéralisées sont ainsi rapportées à l'existence d'un hydrothermalisme synsédimentaire fossile dont un modèle génétique simplifié est ici proposé. Ce modèle implique 1) une percolation ascendante, à travers les niveaux marneux en cours de compaction, de fluides riches en fer, baryum, strontium..., 2) une précipitation des minéraux à différents niveaux, près ou à l'interface sédiment-eau après mélange partiel avec les fluides interstitiels et l'eau de mer, et 3) une interdiffusion d'éléments, avec notamment une remobilisation des carbonates permettant la cortification. Il pourrait correspondre à l'exhalaison de composés réduits (H_2S , CH_4 ...) et les concrétions représenteraient un type intermédiaire entre les minéralisations des événements de l'escarpement de Floride (marge continentale passive, minéralisation pyriteuse et présence de terme intermédiaire de la solution solide barite-célestite) et de ceux de l'Orégon (marge continentale active, percolation des fluides à travers une épaisse pile sédimentaire, concrétions tubulaires riches en calcite magnésienne).

Les concrétions illustrent par conséquent le rôle des failles majeures et des discontinuités secondaires dans la circulation des fluides en contexte de distension crustale. Les concrétions sont, comme les gisements fossilifères de Beauvoisin étudiés parallèlement par Rolin (1987), des marqueurs intéressants de circulations de fluides allochtones dont le moteur est ici une anomalie thermique majeure, responsable également du phénomène diapirique. Cette anomalie pourrait être liée à la formation d'un rift continental avorté, à l'aplomb des failles majeures tardi-hercyniennes affectant le socle.

Des objets jusqu'alors volontairement ignorés, du fait de la méconnaissance de leur condition de formation, prennent ainsi une réelle importance et ouvrent une voie de recherche nouvelle !

BIBLIOGRAPHIE

- AHN J.H., PEACOR D.R. - 1985 - Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf coast argillaceous sediments. *Clays Clay Miner.*, **33**, 2, 228-236.
- AHN J.H., PEACOR D.R. - 1986 - Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clays Clay Miner.*, **34**, 2, 165-179.
- AMIEUX P. - 1981 - La Cathodoluminescence dans les roches sédimentaires. Applications sédimentologiques et diagénétiques, Thèse 3ème cycle, Lyon, 214 p.
- APPLEMAN D. - 1973 - ACA Meeting Cambridge (1963) NTIS document n° 216188.
- ARANA CASTILLO R., PEREZ SIRVENT C. - 1983 - Características mineralógicas de las baritas de San Gines de la Jara (Murcia). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 89-100.
- ARANA CASTILLO R., PEREZ SIRVENT C. - 1985 - Relación entre los parámetros cristalinos de la celestina y su contenido en bario. *Estud. Geol.*, **41**, 3-9.
- ARNAUD H., GIDON M., PAIRIS J.L. - 1978 - Les thèmes structuraux de la tectonique synsédimentaire jurassique du Domaine Vocontien : données fournies par les chaînes subalpines de Gap à Sisteron. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série II, **292**, 217-220.
- ARNOLD M. - 1975 - Géochimie des isotopes du soufre : à propos de l'interaction sulfates-sulfures au dessous de 350°C. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, t 281, D, 1557-1561 .
- ARNOLD M. - 1976 - Conséquences de l'irréversibilité de la réaction sulfates-sulfures au dessous de 350°C. *C. R. Acad. Sc.*, Paris, **282**, D, 1465-1468.
- ARNOLD M. - 1981 - . Mémoire NANCY.
- ARNOLD M. - 1982 - Applications géothermométriques des isotopes du Soufre. 629-660.
- ARNOLD M., BERNARD A.J., SOLER E. - 1977 - Premier apport de la géochimie des isotopes du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations pyriteuses de la province de Huelva (Espagne). *Miner. Deposita*, **12**, 197-218.
- ARNOLD M., GUILLOU J.J., MICHEL B., SERVAJEAN G. - 1980 - La pyrite du Wealdien de la Sierra de Los Cameros (Logono, Espagne), sa liaison avec un environnement volcano-sédimentaire métamorphisé de type rift. *Abstrat*.
- ARNOLD M., SHEPPARD S.M.F. - 1981 - East Pacific Rise at latitude 21°N. Isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **56**, 148-156.
- ARTRU P. - 1965 - Sur la présence de dolomite dans les Terres Noires de l'anticlinorium de Laragne (Hautes Alpes). Interprétation paléo-océanographique. *Bull. Soc. Géol. Fr*, série 7, **VII**, 769-772.
- ARTRU P. - 1972 - Les Terres Noires du Bassin rhodanien (Bajocien supérieur à Oxfordien moyen). Thèse 3ème cycle, Lyon I, 173 p.
- AUCLAIR G., FOUQUET Y., BOHN M. - 1987 - Distribution of selenium in high temperature hydrothermal sulfides deposits at 13° north (E.P.R.). *Contrib. n° 31* du centre de Brest de l'IFREMER.
- AWONGO M.L. - 1985 - Stratigraphie, sédimentologie et géochimie des Terres Noires du Jurassique moyen et supérieur de la Provence (Sud-Est de la France). Thèse 3ème Cycle, Marseille, 181p.
- BANKS.D.A. - 1985 - A fossil hydrothermal worm assemblage from the Tynagh lead-zinc deposit in Ireland. *Nature*, London, **313**, p.128-131, 4 fig.
- BARBER D.J., WENK H.R. - 1976 - Defects in deformed calcite and carbonate rocks. In *Electron microscopy in mineralogy*, Wenk H.R. Ed., Springer-Verlag, 428-442.
- BARBER D.J., WENK H.R. - 1979 - On geological aspects of calcite microstructures. *Tectonophysics*, **54**, 45-60. .
- BARFETY J.C., GIDON M., LEMOINE M., MOUTERDE R. - 1979 - Tectonique synsédimentaire liasique dans les massifs cristallins de la zone externe des Alpes Occidentales françaises : la faille du Col d'Ornon. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **289**, D, 1207-1210.
- BARLIER J. - 1974 - Recherches paléothermobarométriques dans le domaine des Terres Noires subalpines méridionales. Thèse 3ème cycle, Orléans.
- BARLIER J., RAGOT J.P., TOURAY J.C. - 1974 - L'évolution des Terres Noires subalpines méridionales d'après l'analyse minéralogique des argiles et la réflectométrie des particules carbonées. *Bull. BRGM*, 2ème série, Section II, **6**, 533-548.
- BAUDRIMONT A.F., DUBOIS P. - 1977 - Un bassin méso-gén du domaine périalpin : le Sud-Est de la France. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, **1**, 1, 261-308.

- BEALES F.W. - 1971 - Cementation by white sparry dolomite, in Bricker O.P. Ed., "Carbonate Cements", Baltimore, The Johns Hopkins Univ. Press, 330-338.
- BELLANCA A., Di SALVO P., MÖLLER P., NERI R., SCHLEY F. - 1981 - Rare earth and minor element distribution and petrographic features of fluorites and associated mesozoic limestones of Northwestern Sicily. *Chem. Geol.*, 32, 255-269.
- BELZILE N., LEBEL J. - 1986 - Capture of arsenic by pyrite in near-shore marine sediments. *Chem. Geol.*, 54, 279-281.
- BERNER R.A. - 1968 - Rate of concretion growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 477-483.
- BERNER R.A. - 1970 - Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.*, 268, 1-23.
- BERNER R.A. - 1976 - The solubility of calcite and aragonite in seawater at atmospheric pressure and 34.5‰ salinity. *Am. J. Sci.*, 276, 713-730.
- BERNER R.A. - 1980 - Early diagenesis : a theoretical approach. H.D. Holland, Ed, Princeton Univ. Press, Princeton N.J., 241p.
- BERNER R.A. - 1984 - Sedimentary pyrite formation : an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 605-615.
- BERNOULLI D. - 1972 - North-Atlantic and mediterranean mesozoic facies : a comparison. In Hollister C.D., Ewing J.I. et al., Initial report of the D.S.D.P., 11, Washington, U.S.G.P.O., 801-807.
- BERNOULLI D., CARON C., HOMEWOOD P., KALIN O., VAN STUIJVENBERG J. - 1979 - Evolution of continental margins in the Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 59, 165-170.
- BLOUNT C.W. - 1974 - Synthesis of barite, celestite, anglesite, witherite and strontianite from aqueous solutions. *Amer. Mineral.*, 59, 1209-1219.
- BOGOCH R., SHIRAV M. - 1978 - Petrogenesis of a senonian barite deposit, Judean Desert, Israel. *Miner. Deposita*, 13, 385-390.
- BOILLOT G. - 1979 - Géologie des marges continentales. Masson Ed., Paris, 139 p.
- BOILLOT G. - 1984 - Les marges continentales stables et leur destin. *Bull. Soc. Géol. France*, 26, 3, 517-531.
- BOILLOT G., MONTADERT L., LEMOINE M., BIJU-DUVAL B. - 1984 - Les marges continentales actuelles et fossiles autour de la France. Masson Ed., Paris, 7-335.
- BOLES J.R., FRANKS S.G. - 1979 - Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas : implication of smectite diagenesis in sandstone cementation. *J. Sedim. Petrol.*, 49, 55-70.
- BONATTI E. - 1976 - Serpentinite protrusions in the oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, 107-113.
- BONATTI E., FISHER D.E., JOENSUU O., RYDELL H.S., BEYTH M. - 1972 - Iron-manganese-barium deposit from the Northern Afar rift (Ethiopia). *Econ. Geol.*, 67, 717-730.
- BONATTI E., HONNOREZ-GUERSTEIN M.B., HONNOREZ J., STERN C. - 1976 - Hydrothermal pyrite concretions from the Romanche trench (Equatorial Atlantic). *Metallogenesis in oceanic fractures zones. Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, 1-10.
- BONNOT-COURTOIS C. - 1981 - Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles, Thèse Dr. Sci., Paris Sud., 217p.
- BOSSI J. - 1972 - La minéralisation plombo-zincifère d'Asprière-Bouillac (Aveyron-Lot) : Essai génétique. Thèse 3ème Cycle, Nancy.
- BOSTRÖM K., FRAZER J., BLANKENBURG J. - 1968 - Subsolidus phase relations and lattice constants in the system BaSO₄-SrSO₄-PbSO₄. *Arkiv. Mineral. Geol.*, 27, 477-485.
- BOTHOREL P., DOLIQUE R., DOMANGE L. and PASCAL P. - 1958 - Arsenic, antimoine, bismuth. *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson Ed., XI, 1-494.
- BOUDEULLE M. - 1987 - Diffraction électronique. In *Initiation à la microscopie électronique par transmission*. Ecole d'été SFMC, Rennes 1986, 17-46.
- BOUDEULLE M., GAIDON J.L., HITE-PRAT S., MARTIN-CALLE S., PAILLERET P. - 1985 - Indicators of hydrothermalism in mesozoic sediments of vocontian trough : mineralized concretions and nodules. *EUG III, Strasbourg, Terra Cognita*, 5, 194.
- BOUDEULLE M., GAIDON J.L., MARTIN-CALLE S. - 1986 - An approach to diagenetic processes : crystal growth in gels. *Geochemistry of the Earth surface and process of mineral formation*, Granada, Spain, Rodriguez-Clemente and Fenoll Hach-Ali, Eds, 107.

BOULHEL S. - 1985 - Composition chimique, fréquence et distribution des minéraux de la série barytine-celestine dans les gisements de fluorine de Hammam Jédidi et Hammam Zriba-Jébel Guébli (Tunisie nord-orientale). *Bull. Minéral.*, 108, 403-420.

'BOURBON M. - 1980 - Evolution d'un secteur de la marge nord-téthysienne en milieu pélagique: la zone briançonnaise près de Briançon entre le début du Malm et l'Eocène inférieur. Thèse Dr. Sci., Strasbourg, 335 p.

BOURBON M., CARON J.M., DE GRACIANSKY P.C., LEMOINE M., MEGARD-GALLI J., MERCIER D. - 1977 - The mesozoic evolution of the western Alps : birth and development of a part of the spreading oceanic Tethys and of its european continental margin. XXVe Congrès-Assemblée Plénière de Split, 22-30 Octobre 1976. Symposium sur l'Histoire Structurale des Bassins Méditerranéens, 1-17.

BOURSEAU J.P. - 1977 - L'Oxfordien moyen à nodules des "Terres noires" de Beauvoisin (Drôme). Nouvelles archives du Muséum d'Histoire Naturelle de Lyon, 15, 116p.

BOYCE A.J., COLEMAN M.L., RUSSEL M.J. - 1983 - Formation of fossil hydrothermal chimneys and mounds from Silvermines, Ireland. *Nature*, 306, 545-550.

BOYCE A.J., ANDERTON R., RUSSELL M.J. - 1983 - Rapid subsidence and early Carboniferous base-metal mineralization in Ireland. *Trans. Instn. Min. Metall., Sect. B : Appl. Earth Sci.*, 92, 55-66.

BRALIA A., SABATINI G., TROJA F. - 1979 - A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Miner. Deposita*, 14, 353-374.

BRICKER O.P. - 1971 - Carbonate cements. Johns Hopkins University studies in Geology, 19, Johns Hopkins Press, Baltimore.

BROWER E. - 1973 - Synthesis of barite, celestite and barium-strontium sulfate solid solution crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 155-158.

BRUCE C.H. - 1984 - Smectite dehydration - Its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico Basin. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 68, 673-683.

BURST J.F. - 1969 - Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 53, 73-93.

BUSENBERG E., PLUMMER L.N. - 1985 - Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49, 713-725.

CARON J.M. - 1977 - Evolution paléogéographique et tectonique de la zone piémontaise dans les Alpes Cottiennes. *Bull. Soc. Géol. France*, série 7, XIX, 4, 893-899.

CARPENA J. - 1983 - Ophiolite fission track ages in french occidental Alps. *EUG II*, Strasbourg, Terra cognita, 182.

CARPENA J. - 1985 - Fission track ages cross sections in the french-italian alps. *EUG III*, Strasbourg, Terra Cognita, 5, 2-3, 248.

CARPENA J., CABY R. - 1984 - Fission-track evidence for late triassic oceanic crust in the french occidental Alps. *Geol.*, 12, 108-111.

CARNE R.C., CATHRO R.J. - 1982 - Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposits, northern cana-dian Cordillera. *Can. Inst. Min. Metall.*, 75, 66-78.

CARSTENS H. - 1985 - Early diagenetic cone-in-cone structures in pyrite concretions. *J. Sedim. Petrol*, 55, 1, 105-108.

CHENEY E., JENSEN M.L. - 1965 - Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1331-1346.

CHILDRESS J.J., FISHER C.R., BROOKS J.M., KENNICUTT M.C., BIDIGARE R., ANDERSON A.E. - 1986 - A methanotrophic marine molluscan (*Bivalvia mytilidae*) symbiosis : mussels fueled by gas. *Science*, 233, 1306-1308.

CHOQUETTE P.W. - 1971 - Late ferroan dolomite cement, mississippian carbonates, Illinois Basin, USA, in Bricker O.P., Ed., "Carbonate Cements", Baltimore, The Johns Hopkins Univ. Press, 339-346.

CLAYPOOL C.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. - 1980 - The age curves of sulfur and oxygen isotope in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.

CLOUD P., LAJOIE K.R. - 1980 - Calcite-impregnated defluidization structures in littoral sands of Mono Lake, California. *Science*, 210, 1009-1012.

COOMER P.G., ROBINSON B.W. - 1976 - Sulphur and sulphate oxygen isotopes and the origin of the

Silvermines deposits Ireland. *Miner. Deposita*, **11**, 155-169.

CORLISS J.B., DYMOND J., GORDON L.I., EDMOND J.M., Von HERZEN R.P., BALLARD R.D., GREEN K., WILLIAMS D., BAINBRIDGE A., CRANE K., Van ANDEL H. - 1979 - Submarine thermal springs on the galapagos rift. *Science*, **203**, 4385, 1073-1083.

COUDER J.J., BRAS J., FAGOT M., LEVADE C. - 1980 - Etude par microscopie électronique en transmission de l'état de déformation de pyrites de différentes provenances. *Bull. Minéral.*, **103**, 547-557.

CRAIG H., GORDON L.I. - 1965 - Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere. In *Stable isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures*, C.N.R., Laboratorio di Geologia Nucleare, Pise, 161-182.

CRERAR D.E., NEMSON J., CHYI M.S., WILLIAMS L., FEIGENSON M. - 1982 - Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage : general geology, ancient and modern analogues and implications for hydrothermal convections at oceanic spreading centers. *Econ. Geol.*, **77**, 3, 519-540.

CULLERS R., CHAUDHURI S., KILBANE N., KOCH R. - 1979 - Rare-earths in size fractions and sedimentary rocks of pennsylvanian-permian age from the mid-continent of USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1285-1301.

DAL PIAZ G.V., HUNZIKER J.C., MARTINOTTI G. - 1972 - La zone Sesia-Lanzo e l'evoluzione tettonico metamorfica delle Alpi nordoccidentali interna. *Mem. Soc. Geol. It.*, 433-466.

DARIMONT A., COIPEL J. - 1982 - Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses - Ebullition ou division par étranglement. *Chem. Geol.*, **37**, 151-163.

DEBRABANT P., CHAMLEY H., FOULON J., MAILLOT H. - 1979 - Mineralogy and geochemistry of upper Cretaceous and Cenozoic sediments from North Biscay Bay and Rockall Plateau (Eastern North Atlantic), D.S.D.P. Leg 48 Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., Washington, vol. **48**, p. 703-725, 13 fig. 3 tabl., 1 pl.

DEBRANT-PASSARD S., COURBOULEIX S., LIENHARDT M.J. - 1984 - Synthèse géologique du Sud-Est de la France. *Mém. BRGM n°125 et 126*, 2 vol., 615p.

DECONNINCK G.F. - 1984 - Sédimentation et diagenèse des minéraux argileux du Jurassique supérieur sub-alpin (France Sud-Est). Comparaison avec le domaine Atlantique nord. Thèse 3ème cycle, Lille, 150p.

DEER W.E., HOOVIE R.E., ZUSSMAN J. - 1967 - *Rock forming minerals*, 5ème édition. Longmans Ed., **5**, 371p.

DE GRACIANSKY P.C., BOURBON M., CHENET P.Y., DE CHARPAL O., LEMOINE M. - 1979 - Genèse et évolution comparée de deux marges continentales passives : marge ibérique de l'Océan atlantique et marge européenne de la Téthys dans les Alpes Occidentales. *Bull. Soc. Géol. France*, série 7, **XXI**, 663-674.

DE GRACIANSKY P.C., BUSNARDO R., DOUBLET R. et MARTINOD J. - 1987. - Tectogenèse distensive d'âge Crétacé inférieur aux confins des Baronnies (chaînes subalpines méridionales) ; liaison avec le rifting atlantique ; conséquence sur la tectonique alpine. *Bull. Soc. Géol. France*, Série 8, **III**, 1021-1232.

DE GRACIANSKY P.C., RUDKIEWICZ J.L., SAMEC P. - 1986 - Tectonique salifère d'âge Jurassique dans la zone subbriançonnaise (Alpes de Savoie, France). Rôle dans le découpage en nappes de charriage et leur progression. *C.R. Acad. Sci. Paris*, série II, **14**, 891-896.

DESCHAMPS et al. - 1983 - Le gisement à pyrite-hématite de l'île d'Elbe.

DESMAISON Y. - 1985 - Halocinèse d'âge jurassique dans les Baronnies. La liaison avec la genèse du bassin. Thèse Doct., Paris VI, n° 8532, 167 p.

DESMAISON Y., NICOD E., GUILLAUMOU N. - 1988 - sous presse.

DEVERY D.M., EHLMANN A.J. - 1981 - Morphological changes in a series of synthetic Mg-calcites. *Amer. Miner.*, **66**, 592-595.

DEWAY J.F., BURKE K.C.A. - 1974 - Hot spots and continental break-up : implications for collisional orogeny, *Geology*, **2**, 57-60.

DIETRICH R.V. - 1960 - Calciostrotronite from Pulaski and Rockingham Countries, Virginia. *Amer. Miner.*, **45**, 1119-1124.

DUMONT T. - 1984 - Le Rhétien et le Lias inférieur prépiémontais : enregistrement sédimentaire du passage des carbonates de plate-forme triasiques au Jurassique hémipélagique lors du début du rifting téthysien. *Géol. Alpine*, **60**, 13-25.

DUMONT T., LEMOINE M., TRICART P. - 1984 - Tectonique synsédimentaire triasico-jurassique et rifting téthysien dans l'unité piémontaise de Rochebrune au S.E. de Briançon. *Bull. Soc. Géol. France*, série 7, **XXVI**, 5, 921-933.

DUNOYER DE SEGONZAC G. - 1969 - Les minéraux argileux dans la diagenèse - passage au métamorphisme.

Mém. Serv. Carte géol. d'Alsace Lorraine, Strasbourg, n° 29, 320 p., 109 fig.

DUNOYER DE SEGONZAC G., ARTRU P., FERRERO J. - 1966 - Sur une transformation des minéraux argileux dans les "Terres Noires" du bassin de la Durance : influence de l'orogénie alpine. C.R. Acad. Sci., Paris, série D, 262, 2409-2412.

EBERL D., HOWER J. - 1976 - Kinetics of illite formation. Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 1326-1330.

EBERS M.L., KOPP O.C. - 1979 - Cathodoluminescent microstratigraphy in gangue dolomite, Mascot-Jefferson City district, Tennessee. Econ. Geol., 74, 908-918.

EDWARD A.B., CARLOS G.C. - 1954 - The selenium content of some Australian sulfide deposits. Aust. Inst. Min. Metal. Proc., 172, 1-63.

ELDERFIELD H., GREAVES M.J. - 1982 - The rare earth elements in seawater. Nature, 296, 214-219.

EMRE T. - 1977 - Contribution à l'étude de quelques diapirs du S.E. de la France. Thèse 3ème cycle, Grenoble, 142p.

EPSTEIN S., BUSCHBAUM R., LOWENSTAM H.A., UREY H.C., 1953 : Revised carbonate-water temperature scale. Geol. Soc. America Bull., V62, p. 417-426.

ESQUEVIN J. - 1969 - Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. Bull. Centres Rech. Pau SNPA, 3, 147-153.

FERRY S., COTILLON P., RIO M. - 1983 - Diagenèse croissante des argiles dans des niveaux isochrones de l'alternance calcaire-marne valanginienne du Bassin vocontien. Zonation géographique. C.R. Acad. Sci., Paris, série II, 297, 51-56.

FEVRIER M. - 1981 - Hydrothermalisme et minéralisations sur la dorsale Est Pacifique à 21°N. Thèse 3ème cycle, Brest, 2 vol., 270p.

FINLOW-BATES T., LARGE D.E. - 1978 - Water depth as major control on the formation of submarine exhalative ore deposits. Geol. Jb. D30, 27-39.

FINLOW-BATES T. - 1979 - Chemical mobilities in a submarine exhalative hydrothermal system. Chem. Geol., 27, 65-83.

FLANDRIN J. - 1966 - Sur l'âge des principaux traits structuraux du Diois et des Baronnies. Bull. Soc. Géol. France, série 7, VIII, 376-386.

FLANDRIN J., WEBER C. - 1966 - Données géophysiques sur la structure profonde du Diois et des

Baronnies. Bull. Soc. Géol. France, série 7, VIII, 387-392.

FOLK R.L., ASSERETO R. - 1974 - Giant aragonite rays and baroque white dolomite in tepee-fillings, Triassic of Lombardy, Italy (abs.). Am. Assoc. Petroleum Geologists, Ann. Mtng., San Antonio, 34-35.

FRIEDMAN G.M., RADKE B.M. - 1979 - Evidence for sabkha overprint and conditions of intermittent emergence in Cambrian-Ordovician carbonates of northeastern North America and Queensland, Australia. North Geol., 1, 18-42.

FUCHS Y. - 1980 - Sur l'importance des eaux connées pour la formation de certains gisements en milieu évaporitiques. Bull. Centres Rech. Expl. - D. Prod., 4, 433-443.

GAIDON J.L. - 1987a - Structures de déformation des sulfates de baryum-strontium des concrétions minéralisées (Terres Noires; SE de la France). Lien avec le diapirisme du Trias. C.R. Acad. Sci. Paris, Série II 305, 1431-1434.

GAIDON J.L. - 1987b - Caractérisation CTEM-STEM-AEM. Etude comparative de la transformation smectite-illite et des réactions corollaires. Cas des concrétions tubulaires du S.E. de la France (formation marneuse des Terres Noires). Rapport Interne IFP, Inédit.

GAIDON J.L., MARTIN-CALLE S., BOUDEULLE M. - 1985a - Les concrétions minéralisées des Terres Noires du Sud-Est de la France : diagenèse ou hydrothermalisme ? C.R. Acad. Sci., Paris, série II, 301, 791-796.

GAIDON J.L., MARTIN-CALLE S., GUILHAUMOU N., BOUDEULLE M. - 1985b - Caractères du milieu de formation des concrétions minéralisées des Terres Noires (Callovien-Oxfordien) du S.E. de la France. in "Océans", Réunion spécialisée S.G.F.-I.G.B.A., Bordeaux 1983, 22

GAIDON J.L., MARTIN-CALLE S., BOUDEULLE M. - 1988 - Pyrite from concretion pipes in Mesozoic shales : mineralogical and chemical evidences of hydrothermal origin. Special issue of the EUG IV symposium "Hydrothermal activity and metalliferous sediment on the ocean floor". Marine Geol, sous presse.

GAILLARD C., BOURSEAU J.P., BOUDEULLE M., PAILLERET P., RIO M., ROUX M. - 1985 - Les biohermes de Beauvoisin (Drôme) : un site hydrothermal sur la marge téthysienne de l'Oxfordien. Bull. Soc. Géol. France, série 8, I, 69-78.

GALLAND D., MEARY A., CHATAGNON B. - 1984 - Etude des impuretés Gd, Eu et Ce dans la fluorine par résonance paramagnétique électronique (RPE) et

activation neutronique (AN). Journée sur les Terres Rares, Réunion S.F.M.C., Paris.

GARRELS R.M., CHRIST C.L. - 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Traduction Wollast, Paris Gauthier-Villars, 335p.

GAUTIER D.L. - 1981 - Siderite concretions : indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). *J. Sedim. Petrol.*, 52, 3, 859-871.

GIANELLI G., PRINCIPI G. - 1977 - Northern Apennine ophiolite : an ancient transcurrent fault. *Boll. Soc. Geol. It.*, 26, 53-58.

GIVEN R.K., WILKINSON B.H. - 1985a - Kinetic control of morphology, composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *J. Sedim. Petrol.*, 55, 1, 109-119.

GIVEN R.K., WILKINSON B.H. - 1985b - Kinetic control of morphology composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates : reply. *J. Sedim. Petrol.*, 55, 6, 921-926.

GLASBY G.P., GWOZDZ R., KUNZENDORF H., FRIEDRICH G., THIJSSSEN T. - 1987 - The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and S.W. Pacific. *Lithos*, 20, 97-113..

GOLDBERG M., BOGOCH R. - 1978 - Dolomitization and hydrothermal mineralization in the Brur Calcarene (Jurassic), Southern Coastal Plain, Israel. *Israel J. Earth Sci.*, 27, 36-41.

GOODFELLOW W.D., JONASSON I.R., MORGANTI J.M. - 1983 - Zonation of chalcophile elements about the Howard's Pass (XY) Zn-Pb deposit, Selwyn Basin, Yukon. *J. Geochem. Expl.*, 19, 503-542.

GRAF J.L. Jr - 1984 - Effects of Mississippi-Valley type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum trend, Southeast Missouri. *J. Geol.*, 92, 307-324.

GRAHAM W. - 1920 - Über barytocölestin und der verhältnis von cölestin und baryt. *Neues J. Miner.*, 1, 1-23.

GUILHAUMOU N. - 1982 - Analyse ponctuelle des inclusions fluides par microsonde moléculaire à laser (MOLE) et microthermométrie. Presses Ecole Normale Sup., Paris, 14, 68 p.

GUNDU RAO C., SHARMA D.K. - 1986 - High magnesium calcite from Sorgharwari limestone-shale rhythmites of lower vindhyan (Proterozoic) age, lesser Himalayas, Northwest India. *Sedim. Geol.*, 49, 281-290.

GUSSOW W.C. - 1968 - Salt diapirism : importance of temperature and energy source of emplacement. *Diapirism and diapir*, *Em. Ess. Petr. Geol.*, Mem.8, 16-52.

GWOZDZ W., KREBS W. - 1977 - Manganese halo surrounding Meggen ore deposit, Germany. *Trans. Inst. Min. Metall.*, B, 86, 73-77.

HABAULT C. - 1977 - Aperçu des niveaux à septaria dans les faciès marneux. *Monde et Minéraux*, 20, 590-592.

HAGNI R.D. - 1981 - Tri-state ore deposits : the characters of their host rocks and their genesis. *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, Elsevier Ed., 6, chap. 10, 457-494.

HANOR J.S. - 1968 - Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. *Amer. Miner.*, 53, 1216-1222.

HANOR J.S. - 1978 - Precipitation of beachrock cements : mixing of arine and meteoric waters vs CO₂-degassing. *J. Sedim. Petrol.*, 48, 489-502.

HASKIN M.A., HASKIN L.A. - 1966 - Rare earths in European shales : a redetermination. *Science*, 154, 3746, 2537-2541.

HATHAWAY J.C., DEGENS E.T., - 1969 - Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age. *Science*, Washington, 165, 690-692.

HAWLAY J.E., NICHOL I. - 1959 - Selenium in some canadian sulfides. *Econ. Geol.*, 54, 608-628.

HENNESSY J., KNAUTH L.P. - 1985 - Isotopic variations in dolomite concretions from the Monterey formation, California. *J. Sedim. Petrol.*, 55, 120-130.

HITE-PRAT S. - 1985 - Les "Marnes bleues" à nodules barytiques du Gargasien et de l'Albien de la Fosse Vocontienne (Sud-Est de la France) : Etude géochimique et minéralogique. Héritage, diagenèse, hydrothermalisme. Thèse 3ème cycle, Lyon I, 127p.

HOFFERT M. - 1980 - Les argiles rouges des grands fonds dans le pacifique Centre Est. Authigenèse, transport, diagenèse. *Mém. Sci. Géol.*, Strasbourg, 61, 231 p.

HOLLAND H.D., KIRSIPU T.V., HUEBNER J.S., OXBURGH U.M. - 1964 - On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *J. Geol.*, 72, 36-69.

HOLTZALPFFEL T. - 1983 - Origine et évolution des smectites albo-aptiennes et paléogènes du domaine Nord-Atlantique. Thèse 3ème cycle, Lille, 164 p.

- HOWER J., ESLINGER E.V., HOWER M.E., PERRY E.E. - 1976 - Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 725-737.
- ILLIES H.J. - 1981 - Mechanism of graben formation. *Tectonophysics*, **73**, 249-266.
- ISHIKAWA M., ICHIKUNI M. - 1984 - Uptake of sodium and potassium by calcite. *Chem. Geol.*, **42**, 137-146.
- JANECKY D.R., SEYFRIED W.E. - 1984 - Formation of massive sulfide deposits on oceanic ridge crest : incremental reaction for mixing between hydrothermal solutions and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2723-2738.
- JEBRAK M., SUREAU J.F., TOURAY J.C. - 1984 - Les terres rares dans les carbonates des gangues des minéralisations hydrothermales. *Journée sur les Terres Rares, Réunion SFMC, Paris*.
- JOHNS W.D., SHIMOYAMA A. - 1972 - Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **56**, 11, 2160-2167.
- JORGENSEN B.B. - 1977 - Sulphur cycle of marine sediment. *Limn. Ocean.*, **22**, 814-832.
- JUNGMANN R., ZACHMANN D. - 1983 - Geochemistry of lower Devonian concretions in Rhenish Schiefergebirge. *N. Jb. Geol. Paleont. Mh.*, **9**, 520-543.
- KASTNER M., SIEVER R. - 1979 - Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *Am. J. Sci.* **279**, 435-479.
- KELTS K. - 1981 - A comparison of some aspects of sedimentation and translational tectonics from the gulf of California and the mesozoic Tethys, Northern Penninic margin. *Eclogae Geol. Helv.*, **74**, 317-338.
- KINSMANN D.J.J. - 1969 - Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks. *J. Sedim. Petrol.*, **39**, 2, 486-508.
- KINSMANN D.J.J., HOLLAND H.D. - 1969 - The coprecipitation of cations with CaCO₃. IV : The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16 and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1-17.
- KLIMENTIDIS R.E., MACKINNON I.D.R. - 1986 - High-resolution imaging of ordered mixed-layer clays. *Clays Clay Miner.*, **34**, 2, 155-164.
- KLINKHAMMER G., ELDERFIELD H., HUDSON A. - 1983 - Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, **305**, 185-189.
- KLINKHAMMER G., RONA P., GREAVES M., ELDERFIELD H. - 1983 - Hydrothermal manganese plumes in the Mid-Atlantic Ridge rift valley. *Nature*, **314**, 727-731.
- KUBLER B. - 1968 - Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, **2**, 2, 385-397.
- KULM L.D., SUESS E., MOORE J.C., CARSON B., LEWIS B.T., RITGER S.D., KADKO D.C., THORNBURG T.M., EMBLEY R.W., RUGH W.D., MASSOTH G.J., LANGSETH M.G., COCHRANE G.R., SCAMMAN R.L. - 1986 - Oregon subduction zone : venting fauna and carbonates. *Science, Washington*, **231**, 561-566.
- LACROIX A. - 1962 - *Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer. Tome IV. A. Blanchard, Paris*.
- LAGABRIELLE Y., AUZENDE J.M., CORNEN G., JUTEAU T., et al. - 1981 - Observations par submersible de croûte océanique affleurant sur le banc de Gorringe (SW Portugal) : évidences de processus de démantèlement des gabbros en milieu sous-marin. *C. R. Acad. Sci., Paris, série II*, **293**, 827-832.
- LAHANN R.W., SIEBERT R.M. - 1982 - A kinetic model for distribution coefficients and application to magnesium-calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2229-2237.
- LAMBERT I.B., SCOTT K.M. - 1973 - Implications of geochemical investigations of sedimentary rocks within and around Mc Arthur lead-zinc-silver deposits, Northern territories. *J. Geochem. Expl.*, **2**, 307-330.
- LARDEAUX J.M., GOSSO G., KIENAST J.R., LOMBARDO B. - 1972 - Relations entre le métamorphisme et la déformation dans la zone Secia-Lanzo (Alpes occidentales) et le problème de l'éclogitisation de la croûte continentale. *Bull. Soc. Géol. France, série 7*, **XXIV**, 4, 793-800.
- LARGE D.E. - 1980 - Geochemical parameters associated with sediment-hosted, submarine exhalative Pb-Zn deposits : an empirical model for mineral exploration. *Geol. Jb., Hannover*, **D40**, 59-129.
- LARGE D.E. - 1981 - Sediment-hosted submarine exhalative lead-zinc deposits- A review of their geological characteristics and genesis. *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits, Elsevier, Amsterdam*, ch. 8, 469-507.
- LARTER R.C.L., BOYCE A.J., RUSSELL M.J. - 1981 - Hydrothermal pyrite chimneys from the Ballynoe baryte deposit, Silvermines, County Tipperary, Ireland. *Mineral. Deposita*, **16**, 309-318.
- LEMOINE M. - 1980 - Serpentinites, gabbros and ophicalcites in the Piemont-Ligurian domain of the Western Alps - Possible indicators of oceanic fracture zones and associated serpentinite protrusions in the Jurassic-Cretaceous Tethys. *Arch. Sci., Genève*, **33**, 103-115.

LEMOINE M. - 1982 - Tectonique synsédimentaire mésozoïque dans les Alpes occidentales : naissance et évolution d'une marge continentale passive. *Mém. Géol. Univ. Dijon*, **7**, 347-361.

LEMOINE M. - 1984 - voir BOILLOT et al., 1984.

LEMOINE M., GIDON M., BARFETY J.C. - 1981 - Les massifs cristallins externes des Alpes Occidentales : d'anciens blocs basculés nés au Lias lors du rifting téthysien . *C. R. Acad. Sci., Paris, série II*, **292**, 917-920.

LEMOINE M., ARNAUD-VANNEAU A., ARNAUD H., LETOLLE R., MEVEL C., THIEULOY J.P. - 1982 - Indices possibles de paléo-hydrothermalisme marin dans le Jurassique et le Crétacé des Alpes Occidentales (Océan téthysien et sa marge continentale européenne) : essai d'inventaire. *Bull. Soc. Géol. France, série 7*, **XXIV**, 641-647.

LEMOINE M., TRICART P., BOILLOT G. - 1987 - Ultramafic and gabbroic ocean floor of the Ligurian Tethys (Alps, Corsica, Apennines) : In search of a genetic model. *Geology*, **15**, 622-625.

LEVERT J., FERRY S. - 1987 - L'apport argileux dans le Bassin mésozoïque subalpin : Quantification et problèmes d'altération diagénétique de l'héritage. *Géol. Alpine, Mém. Hors Série n°13*, 209-213.

LIPPMANN, F. - 1960 - Sedimentary carbonate minerals. New-York, Springer-Verlag, 228 p.

LLIBOUTRY - 1982 - Tectonophysique et géodynamique : une synthèse de géologie structurale et géophysique interne. Masson Ed., Chap. 17, Etapes de l'orogénèse, 306-327.

LOFTUS-HILLS G., SOLOMON M. - 1967 - Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis . *Miner. Deposita*, **2**, 228-242.

LOMBARDO B., POGNANTE U. - 1982 - Tectonic implications in the evolution of the Western Alps ophiolites metagabbros . *Ophioliti*, **2**, 371-394.

LONSDALE P.F. - 1979 - A deep-sea hydrothermal site on a strike-slip fault. *Nature*, **281**, 531-534.

LORENS R.B. - 1981 - Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 553-562.

LOVE L.C. - 1957 - Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite. *Quarterly J. Geol. Soc. London*, **113**, 429-440.

LOVE L.C., AL-KAISY A.T.H., BROCKLEY H. - 1984 - Mineral and organic material in matrices and coatings of framboidal pyrite from pennsylvanian sediments . *J. Sed. Petrol.*, **54**, 870-876.

LUTHER III G.W., GIBLIN A., HOWARTH R.W., RYANS R.A. - 1982 - Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2665-2669.

MAC SOTAY O. - 1980 - Mollusques benthiques du Crétacé inférieur : une méthode de corrélation entre la Téthys mésogéenne et le domaine paléo-caraïbe (Venezuela). Thèse 3ème Cycle, Lyon I, 158 p.

MAKO D.A., SHANKS W.C. - 1984 - Stratiform sulfide and barite-fluorite mineralization of the Vulcan Prospect, Northwest Territories : exhalation of basinal brines along a faulted continental margin. *Can. J. Earth Sci.*, **21**, 78-91.

MARTIN-CALLE S. - 1984 - L'hydrothermalisme actuel et son apport pour la compréhension de sites anciens : Les concrétions calcaires minéralisées des Terres Noires de la fosse vocontienne. Rapport DEA, Lyon I, non publié, 89p.

MARTIN-CALLE S., GAIDON J.L., BOUDEULLE M. - 1988 - Crystal growth in gels : a glimpse of fluid motions influence on crystallization processes in a distensive sedimentary basin.

MASCLE G., ARNAUD H., DARDEAU G., DEBELMAS J., DUBOIS P., GIDON M., de GRACIANSKY P.C., KERCKHOVE C., LEMOINE M. - 1986 - Halocinèse précoce sur la marge téthysienne alpine : vers une réinterprétation des zones de gypse des Alpes. *C.R. Acad. Sc. Paris, série II*, **302**, 963-968.

MEDFORD G.A., MAXWELL R.J., AMSTRONG R.L. - 1983 - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measurements on sulfide carbonates and fluid inclusions from Pine point, NW territories, Canada : An $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio increase accompanying the mineralizing process . *Econ. Geol.*, **78**, 1375-1379.

MELOUX - 1972 - Rapport Interne BRGM.

MICHARD A., MICHARD G., ALBAREDE F. - 1984 - Les terres rares dans les eaux thermales. Journée sur les Terres Rares, Réunion S.F.M.C., Paris.

MICHEL-LEVY A. - 1897 - Carte Géologique de la France, 1/80000.

MILLIMAN J.D. - 1974.-. Marine carbonates. Recent sedimentary carbonates, Part I, Berlin, Springer-Verlag, 375 p.

MILLOT - 1964 - Géologie des argiles, Masson, Paris, 449 p.

MITCHELL R.S., PHARR R.F. - 1961 - Celestite and calciostrontianite from Wise County, Virginia. *Amer. Miner.*, **46**, 189-195.

MOELLER P., MORTEANI G., DULSKI P. - 1984 - The origin of the calcites from lead-zinc veins in the

- exhalative sulphide deposits. *Mineral. Deposita*, **13**, 399-410.
- POLLASTRO R.M. - 1985 - Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite. *Clays Clay Miner.*, **33**, 265-274.
- POTTER R.W., CLYNE M.A., BROWN D.L. - 1978 - Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, **73**, 284-285.
- POUIT G. - 1978 - Différents modèles de minéralisations "hydrothermales sédimentaires" à Zn (Pb) du paléozoïque des Pyrénées orientales. *Miner. Deposita*, **13**, 411-421.
- POWERS M.C. - 1967 - Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **51**, 1240-1254.
- RADKE B.M., MATHIS R.L. - 1980 - On the formation and occurrence of saddle dolomite. *J. Sedim. Petrol.*, **50**, 1149-1168.
- RAISWELL R. - 1982 - Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *Amer. J. Sci.*, **282**, 1244-1263.
- RANDAZZO A.F., SARVER T.J., METRIN D.B. - 1982 - Selected geochemical factors influencing diagenesis of eocene carbonate rocks, Peninsular Florida, USA. *Sedim. geol.*, **36**, 1-14.
- RAUTUREAU M., FAGOT M., WILLAIME C. - 1987 - Préparation des échantillons minéralogiques. In *Initiation à la microscopie électronique par transmission*. Ecole d'été SFMC, Rennes 1986, 313-334.
- REES G.E. - 1973 - A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1141-1162.
- RENARD M. - 1979 - Aspect géochimique de la diagenèse des carbonates. Teneurs en strontium et en magnésium des carbonates : essai d'interprétation de l'inversion de la corrélation Sr/Mg observée dans les carbonates du domaine pélagique par rapport à ceux du domaine néritique, *Bull. B.R.G.M.*, 2 série, **IV**, 2, 1979
- RENARD M., DELACOTTE O., LETOLLE R. - 1982 - Le strontium et les isotopes stables dans les carbonates de quelques sites de l'Atlantique et dans la Téthys. *Bull. Soc. Géol. France*, série 7, **XXIV**, 519-534.
- RICKARD D.T. - 1969 - The microbiological formation of iron sulphides. *Stockholm Contrib. Geol.*, **20**, 49-66.
- RIO M. - 1982 - Les accidents siliceux dans le Crétacé du bassin vocontien (Sud-Est de la France). Contribution à l'étude de la silicification des formations calcaires. *Doct. Etat; Lyon*, **84**, 1-178.
- RIO M., ROUX M., HERRERRA-DUVAULT Y., DAVANZO F., CLAUSER S. - 1986 - Fractionnement isotopique de carbone chez les bivalves dépendant d'une production primaire chimioautotrophe en milieu abyssal et littoral. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **303**, 1553-1556.
- ROBERTS H.H., WHELAN T. - 1975 - Methane-derived carbonate cements in barrier and beach sands of a subtropical delta complex. *Geochim. cosmochim. Acta*, **39**, 1085-1089.
- ROCCI G., BAROZ F., BEBIEN J., DESMET A., LAPIERRE H., OHNENSTETTER D., OHNENSTETTER M., PARROT J.F. - 1980 - Mesozoic volcanosedimentary sequences. *Ophiolites, Proc. Intern. Ophiol. Symp., Cyprus 1979*, 273-286.
- ROEDDER E. - 1976 - Fluid inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks. In K.H. Wolf (Ed.), *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, Elsevier, **2**, 67-110.
- ROLIN Y. - 1984 - Etude paléontologique détaillée de l'environnement immédiat de deux pseudobiohermes du gisement de Beauvoisin (Oxfordien moyen, Drôme). D.E.A. Lyon, Inédit, 1-31.
- ROLIN Y. - 1987 - Gisements fossilifères liés à des sources sous-marines dans le Bassin des Terres Noires : Le site de Beauvoisin (Drôme, chaînes subalpines méridionales), comparaison avec les sites océaniques actuels. Thèse Doctorat, Lyon I.
- RONA P.A. - 1984 - Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers. *Earth Sci. Reviews*, **20**, 1-104.
- ROSENBERG P. E., FOIT F. F. Jr. - 1979 - The stability of transition metal dolomites in carbonate systems : a discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 951-955.
- ROUVIER H. - 1960 - Contribution à l'étude géologique et métallogénique des minéralisations plombo-zincifères du Diois et des Baronnies. Thèse 3ème Cycle, Paris.
- ROUX M., BOURSEAU J.P., BAS T., DUMONT T., DE GRACIANSKY P.C., LEMOINE M., RUDKIEWICZ J.L. - 1988 - Bathymetric evolution of the tethyan margin in the Western Alps (data from stalked crinoids) : reappraisal eustatism problems during the Jurassic. *Bull. Soc. Géol. France*, à paraître.
- RUMEAU J.L., SOURISSE C. - 1972 - Compaction, diagenèse et migration dans les sédiments argileux. *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, **6**, 313-345.
- RUSSELL M.J. - 1974 - Manganese halo surrounding the Tynagh ore deposit, Ireland : a preliminary note. *Transact. Inst. Min. Metall.*, **83**, B65-66.
- RUSSELL M.J. - 1983 - Stratiform baryte and sulphide in dalradian metasediments of the Grampian Highlands,

Harz Mountains, Federal Republic of Germany . Chem. Geol., 45, 1-2, 91-112.

MORAD S. - 1985 - Secondary ferromanganese microconcretions in proterozoic sandstones from Norway . N. Jb. Miner. Mh., H12, 529-538.

MORIN R., SILVA A.J. - 1984 - The effect of high pressure and high temperature on some physical properties of ocean sediments . J. Geophys. Research, 89, B10, 511-526.

MORSE J.W. - 1985 - Kinetic control of morphology composition and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates : a discussion . J. Sedim. Petrol., 55, 919-921.

MORSE J.W., MILLERO F.J., CORNWELL J.C., RICKARD D. - 1987 - The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. Earth-Sci. Rev., 24, 1-42.

MULLINS H.T., NEUMANN A.C., WILBER R.J., BOARDMAN M.R. - 1979 - Nodular carbonate sediment on the bahamian slopes : possible precursor to nodular limestones . J. Sedim. Petrol., 50, 117-131.

NADEAU P.H., WILSON M.J., Mc HARDY W.J., TAIT J.M. - 1985 - The conversion of smectite to illite during diagenesis evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones . Miner. Mag., 49, 393-400.

NEGLIA S. - 1979 - Migration of fluids in sedimentary basins . Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 63, 573-597.

NELSON C.S., LAWRENCE M.F. - 1984 - Methane-derived high-Mg calcite submarine cement in Holocene nodules from the Fraser Delta, British Colombia, Canada. Sedim., Amsterdam, 31, 645-654.

NICOLAS A., POIRIER J.P. - 1976 - Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. J. Wiley and sons Ed., London, 144p.

OHMOTO H. - 1972 - Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Econ. Geol., 67, 551-578.

OHNSTETTER M., OHNSTETTER D., VIDAL P., CORNICHE J., HERMITTE D., MACE J. - 1981 - Crystallization and age of Zircon from Corsican ophiolitic albites : consequences for oceanic expansion in Jurassic times. Earth Plan. Sci. Lett., 54, 397-406.

OREMLAND R.S., CULBERTSON C., SIMONEIT B.R.T. - 1979 - Methanogenic activity in sediment from Leg 64, Gulf of California. Init. Reports. DSDP, 64. Washington, 759-762.

PAILLERET P. - 1983 - Les nodules barytiques de l'Albien du SE de la France : un exemple de concentrations minérales en relation avec l'évolution diagenétique du sédiment. Thèse 3ème Cycle, Lyon I, 236p.

PANDELAH H.S., MAJUNDER T., CHANDRA D. - 1983 - Geochemistry of pyrite and black shales of Amjhore, Rohtas District, Bihar, India. Econ. Geol., 78, 1505-1513.

PAQUIER V. - 1900 - Recherches géologiques dans le Diois et les Baronnies orientales, Thèse Dr. Sci., Grenoble.

PAULL C.K., HECKER B., COMMEAU R., FREEMAN-LYNDE R.P., NEUMANN C., CORSO W.P., HOOK J.E., GOLUBIC S., SIKES E., CURRAY J. - 1984 - Biological communities at the Florida escarpment resemble hydrothermal vent taxa. Science, 226, 965-967.

PAULL C.K., JULL A.J., TOOLIN L.J., LINICK T. - 1985 - Stable isotope evidence for chemosynthesis in an abyssal deep community. Nature, 317, 709-711.

PEARSON M.J. - 1974 - Sideritic concretions from the westphalian of Yorkshire : A chemical investigation of the carbonate phase . Miner. Mag., 39, 696-699.

PEARSON M.J. - 1979 - Geochemistry of the Hepworth carboniferous sediments sequence and origin of the diagenetic iron minerals and concretions. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 927-941.

PEARSON M.J. - 1985 - Some chemical aspects of diagenetic concretions from the Westphalian of Yorkshire, England . Chem. Geol., 48, 231-241.

PEPPER J.F., CLARK S.H.B., de WITT Jr W. - 1985 - Nodules of diagenetic barite in upper devonian shales of Western New-York . U.S. Geol. Survey Bull., 1653, 1-15.

PERTHUISOT V., GUILHAUMOU N. - 1983 - Les diapirs triasiques du domaine vocontien : phases diapiques et hydrothermales en domaine périalpin. Bull. Soc. Géol. France, série 7, XXV, 397-410.

PETERSON M.L., CARPENTER R. - 1986 - Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 353-369.

PIERRE C. -1982 - Teneurs en isotopes stables (¹⁸O, ²H, ¹³C, ³⁴S) et conditions de genèse des évaporites marines : application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse Dr., Paris Sud-Orsay.

PINGITORE N.E., EASTMAN M.P. - 1984 - The experimental partitioning of Ba²⁺ into calcite. Chem. Geol., 45, 113-120.

PLIMER I.R. - 1978 - Proximal and distal stratabound ore deposits. Mineral. Deposita, 13, 345-354.

PLIMER I.R., FINLOW-BATES T. - 1978 - Relationship between primary iron sulphide species, sulphur source, depth of formation and age of sub-marine

Scotland : geological setting, mineralogy, sulphur isotopes and geochemistry. PhD thesis, Strathclyde.

RUSSELL M.J., SOLOMON M., WALSHE J.L. - 1981 - The genesis of sediment-hosted exhalative zinc plus lead deposits. *Miner. Deposita*, 16, 113-127.

RYE R.O., OHMOTO H. - 1974 - Sulfur and carbon isotopes and ore genesis : a review. *Econ. Geol.*, 69, 826-842.

SABINE P.A., YOUNG B.R. - 1954 - Cell size and composition of the baryte-celestine isomorphous series. *Acta Cryst.*, 7, 630.

SABOURAUD C. - 1975 - Inclusions solides et liquides du gypse. Thèse Dr. Sci, Paris.

SALLER.A - 1986 Radial calcite in lower miocene strata, subsurface enewetak atoll. *J. Sedim Petrol*, 56, 743-762.

SATO T. - 1972 - Behaviour of ore-forming solutions in seawater. *Min. Geol.*, 22, 31-42.

SAWKINS F.J. - 1982 - Widespread continental rifting : Some considerations of timing and mechanism. *Geology*, 4, 427-430.

SAYLES F.L. - 1981 - The composition and diagenesis of interstitial solutions - II. Fluxes and diagenesis at the water-sediment interface in the high latitude North and South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1061-1086.

SCHMATZ R.F. - 1971 - Formation of beachrock at Eniwetok Atoll. In O.P. Bricker Ed., "Carbonate cements", Johns Hopkins University studies in Geology, 19, Johns Hopkins Press, Baltimore.

SCHWARCZ, BURNIE - 1973 - Influence of sedimentary environment of sulfur isotope ratios on clastic rocks : a review. *Miner Deposita*, 8, 264-277.

SCHROLL E., SCHULZ O., PAK E. - 1983 - Sulphur isotope distribution in the Pb-Zn-deposits. Bleiberg (Carinthia, Austria) . *Mineral. deposita*, 18, 17-25.

SIESSER W.G. - 1978 - Petrography and geochemistry of pyrite and marcasite in Deep Sea Drilling Project Leg 40 sediments (South Atlantic Ocean) . *Initial Rep. DSDP*, 38-41, 767-775.

SMART G., CLAYTON T. - 1985 - The progressive illitization of interstratified illite-smectite from carboniferous sediment of Northern England and its relationships to organic maturity indications . *Clay Min.*, 20, 455-466.

SMITH N.G., KILE J.R., MAGARA K.- 1983 - Geophysical log documentation of fluid migration from compacting shales : A mineralization model from the Devonian strata of the Pine Point Area, Canada. *Econ. Geol.*, 78, 1364-1375.

SNYDER F.G. 1968 - Geology and mineral deposits, midcontinent, United States. In J.D. Ridge Ed., "Ore deposits of the United States, 1966-1967.", *Am. Inst. Min. Met. Pet. Eng.*, New York, 257-286.

STARKE R., - 1964 - Die strontiumgehalte der baryt. *Freiberger Forsch.* C150.

STEINBERG. M., RAUTUREAU M.- 1985 - Les absents ont-ils toujours tort ou... Que signifie l'absence de certaines argiles "détritiques" dans un sédiment océanique. Réunion spécialisée "Océans", Bordeaux, Décembre 1985.

STOBIELSKI - 1844 - Filons de cuivre pyriteux dans le Jurassique de la Drôme. *Bull. Soc. Géol. France*, série 2, II, 40.

SVERJENSKY D.A. - 1984 - Prediction of Gibbs free energies of calcite-type carbonates and the equilibrium distribution of trace elements between carbonates and aqueous solutions . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 5, 1127-1134.

SWEENEY R.E., KAPLAN I.R. - 1980 - Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea. *Mar. Chem.*, 9, 145-152.

TARDY Y., MONNIN C. - 1983 - Recherches sur les mécanismes du concrétionnement, coefficients d'activité des ions, solubilité des sels et de la silice dans les pores de petite taille . *Bull. Minéral.*, 106, 321-328.

TERMIER P. - 1923 - La nappe de Suzette, le Trias de Méridol et de Propriac, le problème tectonique de Suzette. *Bull. Soc. Géol. France*, série 4, XXIII.

TERMIER P. - 1927 - Nouvelle contribution à l'étude du problème de Suzette. *Bull. Soc. Géol. France*, série 4, XXVII.

TOURAY J.C., BARLIER - 1974 - Liquid and gaseous hydrocarbon inclusions in quartz microcrystals from "Terres Noires" and Flysch à helminthoïdes. IMA meeting, 1974, Berlin and Regensburg.

TOURTELOT H.A. - 1964 - Minor element composition and organic carbon content of marine and non-marine shales of late cretaceous age in the western interior of the United States, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1579-1604.

TRIBOVILLARD N.P., DUCREUX J.L. - 1986 - Mise en évidence de cycles climatiques de 100.000 et 400.000 ans dans les Terres noires (Callovien inférieur à Oxfordien moyen) du Bassin Dauphinois (France, Sud-Est). *C.R. Acad. Sc. Paris*, série II, 303, 1807-1812.

TRIBOVILLARD N.P., COTILLON P., ESPITALIE J. - 1987 - Relation entre venues salines par tectonique salifère et sédimentation par l'étude de la matière organique. Le cas des Terres noires jurassiques du Bassin Dauphinois (SE de la France). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, série II, 305, 13-16.

- TRICART P., LEMOINE M. - 1983 - Serpentinite oceanic bottom in South Queyras ophiolites (French Western Alps) : record of incipient oceanic opening of the Mesozoic Ligurian Tethys. *Eclogae Geol. Helv.*, 76, 611-629.
- TRUDINGER P.A. - 1982 - Geological significance of sulfur oxidoreduction by bacteria . *Phil. Trans. R. Soc. London*, B 298, 563-581.
- TSUNOGAI S., YONEMARU I., KUSAKABE M. - 1979 - Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Ba in deep sea sediments. *Geochem. J.*, 13, 239-252.
- VAN DUYSSEN J.C. - 1987- Le microscope électronique à balayage en transmission - Principe et application. In *Initiation à la microscopie électronique par transmission. Ecole d'été SFMC, Rennes 1986*, 273-296.
- VAN GOETHEM L., VAN LANDUYT J., AMELINCKX S. - 1978 - Study of the glide elements in pyrite by means of electron microscopy and electron diffraction. *Amer. Miner.*, 63, 548-550.
- VELDE B. - 1985 - Possible chemical controls of illite/smectite composition during diagenesis . *Miner. Mag.*, 49, 387-391.
- VELDE B., NICOT E. - 1985 - Diagenetic clay mineral composition as a function of pressure, temperature and chemical activity. *J. Sedim. Petrol.*, 55, 541-547.
- VIDETICH. P. - 1986 - Electron microprobe study of Mg distribution in recent Mg calcites and recrystallized equivalents from the pleistocene and tertiary., *J. Sedim. Petrol.*, 55, 421-429.
- WEDEPOHL K.H. - 1984 - Sulfur in the Earth crust, its origin and natural cycle . in *Sulfur, its significance for chemistry, for the geo-bio and cosmosphere and technology.* Muller Krebs Ed.. *Studies in inorg. Chem.* Elsevier, 5, 39-54.
- WEISSERT H.J., BERNOULLI D. - 1985 - A transform margin in the mesozoic Tethys : evidence from the Swiss Alps . *Geol. Rundsch.*, 74, 3, 665-679.
- WENK H.R. (Ed.) - 1976 - *Electron microscopy in mineralogy.* Springer Verlag, 564 p.
- WHITE A F. - 1978 - Sodium coprecipitation in calcite and dolomite. *Chem. Geol.*, 23, 65-72.
- WILLAIME C. - 1987 - Interactions electrons-matière. In *Initiation à la microscopie électronique par transmission. Ecole d'été SFMC, Rennes 1986*, 1-16.
- WILLAN R.C.R. - 1980 - Stratabound sulphide mineralisation in Dalradian supergroups of the Grampian highlands, Scotland. *Norges Geol. Undersokelse*, 360, 241-258.
- WILLAN R.C.R., COLEMAN M.L. - 1983 - Sulfur isotope study of the Aberfeldy barite, zinc, lead deposit and minor sulfide mineralization in the Dalradian metamorphic terrain, Scotland. *Econ. Geol.*, 78, 1619-1656.
- WILLAN R.C.R., HALL A.J. - 1980 - Sphalerite geobarometry and trace element studies on stratiform sulphide from Mc Phun's Cairn, Argill Scotland. Section B of the *Trans. Inst. Min. Metal.*, 89.
- YAMAMOTO M. - 1976 - Relationships between Se/S and sulfur isotope ratio of hydrothermal sulfide minerals. *Mineral. Deposita*, 11, 197-209.
- ZARITSKY P.W. - 1961 - Sulfide concretions in the coal-bearing deposits of the Donets Basin and the mineralogical form of the iron disulfide. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 139, 446-449.

ANNEXE : TABLEAUX

	Ca	Mg	Fe	Mn	FM	Σ cations	(*)	Type
1	1,7802	0,2014	0,0031	0,0072	0,0487	1,9919	P1	FC
2	1,8297	0,1454	0,0083	0,0063	0,0913	1,9897	P1	FC
3	1,8250	0,1508	0,0025	0,0181	0,1202	1,9964	P1	FC
4	1,8771	0,1065	0,0000	0,0119	0,1005	1,9955	P1	FC
5	1,8873	0,0921	0,0000	0,0084	0,0836	1,9878	P1	FC
6	1,8115	0,1699	0,0011	0,0079	0,0503	1,9904	P1	FC
7	1,8294	0,1550	0,0000	0,0125	0,0746	1,9969	P1	FC
8	1,8698	0,1101	0,0020	0,0147	0,1317	1,9966	P1	FC
9	1,7850	0,1966	0,0008	0,0131	0,0660	1,9955	P1	FC
10	1,7679	0,2182	0,0000	0,0106	0,0463	1,9967	P1	FC
11	1,8733	0,1235	0,0000	0,0000	0,0000	1,9968	P1	FC
12	1,8330	0,1492	0,0039	0,0102	0,0863	1,9963	P1	FC
13	1,8438	0,1445	0,0028	0,0054	0,0537	1,9965	P1	FC
14	1,7927	0,1903	0,0000	0,0065	0,0330	1,9895	P1	FC
15	1,8091	0,1800	0,0000	0,0045	0,0244	1,9936	P2	FC
16	1,8458	0,1433	0,0000	0,0033	0,0225	1,9924	P2	FC
17	1,8299	0,1553	0,0005	0,0033	0,0239	1,9890	P2	FC
18	1,8212	0,1539	0,0011	0,0107	0,0712	1,9869	P2	FC
19	1,8195	0,1729	0,0008	0,0012	0,0114	1,9944	P2	FC
20	1,8248	0,1641	0,0000	0,0028	0,0168	1,9917	P2	FC
21	1,8108	0,1767	0,0000	0,0034	0,0189	1,9909	P2	FC
22	1,8341	0,1477	0,0002	0,0029	0,0206	1,9849	P2	FC
23	1,7269	0,2637	0,0006	0,0033	0,0146	1,9945	P2	FC
24	1,8397	0,1488	0,0003	0,0021	0,0159	1,9909	P2	FC
25	1,8817	0,0422	0,0585	0,0137	0,6311	1,9961	P2	CC
26	1,9044	0,0269	0,0511	0,0111	0,6981	1,9935	P2	CC
27	1,9166	0,0235	0,0456	0,0080	0,6952	1,9937	P2	CC
28	1,8820	0,0340	0,0647	0,0140	0,6983	1,9947	P2	CC
29	1,8663	0,0423	0,0700	0,0147	0,6669	1,9933	P2	CC
30	1,9336	0,0537	0,0008	0,0043	0,0867	1,9924	P3	FC
31	1,8569	0,1245	0,0001	0,0037	0,0296	1,9852	P3	FC
32	1,8645	0,1252	0,0003	0,0025	0,0219	1,9925	P3	FC
33	1,8223	0,1605	0,0010	0,0037	0,0285	1,9875	P3	FC
34	1,8046	0,1862	0,0000	0,0044	0,0231	1,9952	P3	FC
35	1,8202	0,1671	0,0002	0,0022	0,0142	1,9897	P3	FC
36	1,8165	0,1674	0,0002	0,0021	0,0136	1,9862	P3	FC
37	1,8678	0,0417	0,0694	0,0133	0,6648	1,9922	P3	CC
38	1,8945	0,0234	0,0458	0,0189	0,7344	1,9826	P3	CC
39	1,4070	0,0197	0,0282	0,0047	0,6255	1,4596	-	CC
40	1,1912	0,0304	0,0418	0,0062	0,6122	1,2696	-	CC
41	1,8862	0,0316	0,0613	0,0080	0,6868	1,9871	-	CC
42	1,5107	0,0290	0,0409	0,0046	0,6107	1,5852	-	CC
43	1,5647	0,0055	0,0091	0,0020	0,6687	1,5813	-	CC
44	1,8465	0,0516	0,0730	0,0196	0,6422	1,9907	-	CC
45	1,9175	0,0047	0,0348	0,0186	0,9191	1,9756	-	CC
46	1,8896	0,0992	0,0000	0,0000	0,0000	1,9888	-	FC
47	1,8753	0,1107	0,0002	0,0000	0,0018	1,9862	-	FC
48	1,9320	0,0430	0,0043	0,0062	0,1963	1,9855	-	FC
49	1,9052	0,0171	0,0479	0,0157	0,7881	1,9859	-	CC
50	1,8771	0,0357	0,0585	0,0214	0,6912	1,9927	-	CC
51	1,9345	0,0132	0,0341	0,0110	0,7736	1,9928	-	CC
52	1,9207	0,0367	0,0319	0,0076	0,5184	1,9969	-	CC
53	1,8953	0,0243	0,0580	0,0137	0,7469	1,9913	-	CC
54	1,8862	0,0488	0,0581	0,0000	0,5435	1,9931	-	CC
55	1,8589	0,1333	0,0022	0,0017	0,0284	1,9961	-	FC
56	1,9264	0,0299	0,0343	0,0043	0,5635	1,9949	-	CC
57	1,9112	0,0232	0,0439	0,0119	0,7063	1,9902	-	CC
58	1,9361	0,0223	0,0244	0,0065	0,5808	1,9893	-	CC

Tableau 1 : Formules structurales des calcites calculées à partir des analyses de la microsonde. FC : Calcite palissadique, CC : Calcite centrale, (*) : Appartenance à un profil chimique P_i. FM=Fe²⁺+Mn²⁺/Fe²⁺+Mn²⁺+Mg²⁺

Ech. Type	BU2sup Cortex	BU2Ce Cortex	BU2Ci Cortex	BU7Q Cortex	BUm Mame	BU7 CC Calcite	PB3 Célestite	BU8C Barite	PY 40 Marcassite
Ba	0,82	0,36	0,32	0,17	0,10	0,06	4,56	51,19	0,14
Sr	0,03	0,02	0,01	0,05	0,02	0,05	15,54	0,71	0,05
Na	0,29	0,62	0,46	0,19	0,46	0,18	0,13	0,04	0,26
Fe	1,58	2,04	3,93	1,61	2,40	1,41	0,09	0,05	34,56
Mg	0,77	0,71	0,74	0,67	0,74	0,31	0,02	0,01	0,13
Mn	0,19	0,15	0,17	0,20	0,04	0,36	-	-	-
Zn	-	-	0,06	0,35	-	0,07	-	-	-
Cu	-	+	+	+	+	-	+	+	+
Ni	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Cr	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Th	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Si	5,98	5,40	4,80	4,98	12,72	0,50	0,52	0,32	3,49
Ca	25,37	29,30	22,93	28,42	8,29	35,46	0,49	0,26	1,29
Si/Ca	0,236	0,184	0,209	0,175	1,534	-	-	-	-
Mn*	1,90	1,41	0,88	1,93	-0,08	-	-	-	-

Tableau 2 : Analyses chimiques en roche totale de cortex, marnes et de différents minéraux. Indices Mn* calculés à partir des données de Turékian et Wedepohl (1961) (Mn : 0,09 %, Fe : 4,72 %). - : Teneurs inférieures à 0,05 % (sauf rapports Si/Ca et indices Mn*). + : Teneurs inférieures à 0,10 %

Concrétion	BU8	BU8	ESP1	ESP1	BL8	BL8	BL8	BL8
Minéral	ANK	ANK	ANK	ANK	STR	STR	STR	STR
N°	44	47	107	108	112	113	115	116
Ba	0,0006	0,0074	0,0000	0,0002	0,0013	0,0000	0,0000	0,0006
Ca	1,1107	1,1588	1,0528	1,0023	0,1212	0,1882	0,1166	0,1603
Pb	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0016	0,0000	0,0007	0,0002
S	0,0004	0,0005	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
Mn	0,0323	0,0345	0,0065	0,0059	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007
Fe	0,2651	0,2906	0,3330	0,2859	0,0000	0,0012	0,0009	0,0018
Zn	0,0000	0,0000	0,0005	0,0002	0,0011	0,0006	0,0005	0,0000
Sr	0,0000	0,0004	0,0002	0,0000	1,8705	1,8098	1,8794	1,8536
Mg	0,5905	0,5143	0,6064	0,7048	0,0032	0,0000	0,0014	0,0000
Σ Cations	1,9997	1,9996	1,9997	1,9997	1,9900	1,9999	1,9995	1,9998

Tableau 3 : Formules structurales d'ankérites (ANK) et de strontianite (STR) calculées à partir des analyses chimiques effectuées à la microsonde.

ppm	M29	M28	BU2CT1	PY CINC	BU2aCC	BU7 CC	COR03 CC	PB3 Sr	Lucine TN	Calypt. Jap.	Calypt. Dors.
N° CRPG	S9513	S9512	2CT1	CINC	2ACC	7CC	03CC	S9514	S9509	S9508	S9507
N° labo.	2474	2473	1871	1872	1868	1869	1870	2475	2457	2456	2455
Type	Mame	Mame	Cortex	Banc	Calcite	Calcite	Calcite	Célestine	Coquille	Coquille	Coquille
									(*)	(*)	(*)
La	136,44	105,54	13,88	9,55	0,90	1,57	0,57	0,86	2,56	0,57	0,47
Ce	286,91	215,90	32,20	24,37	9,89	13,60	6,81	31,61	32,02	21,14	21,48
Nd	102,41	83,62	11,93	7,55	0,66	1,36	0,48	11,22	4,88	1,33	1,39
Sm	19,55	16,88	2,43	1,51	0,19	0,29	0,16	0,27	1,00	0,29	0,34
Eu	4,14	3,85	0,70	0,61	0,40	0,52	0,26	1,91	1,39	1,01	1,13
Gd	13,78	13,55	2,35	1,47	0,32	0,61	0,30	0,57	1,62	0,75	0,72
Dy	13,21	11,85	1,69	0,99	0,10	0,20	0,09	0,05	0,46	0,04	0,07
Er	8,17	7,02	0,85	0,57	0,07	0,16	0,04	0,11	0,29	0,09	0,12
Yb	9,44	7,46	0,73	0,52	0,03	0,03	0,03	0,05	0,12	0,04	0,04
Lu	1,37	1,32	0,13	0,08	0,03	0,03	0,03	0,50	0,05	0,04	0,05
Σ TR	595,42	466,99	66,89	47,22	12,59	18,37	8,77	47,15	44,39	25,30	25,81
Y	95,85	91,90	11,89	7,53	0,88	1,92	0,59	0,35	3,43	0,04	0,10
La/Lu	99,59	79,95	106,77	119,38	30,00	52,33	19,00	1,72	51,20	14,25	9,40
La/Sm	6,98	6,25	5,71	6,32	4,74	5,41	3,56	3,19	2,56	1,97	1,38
Sm/Lu	14,27	12,79	18,69	18,88	6,33	9,67	5,33	0,54	20,00	7,25	6,80
La/Yb	14,45	14,15	19,01	18,37	30,00	52,33	19,00	17,20	21,33	14,25	11,75
Ce/Ce*	2,40	2,28	2,50	2,85	12,68	9,28	12,97	5,23	8,61	22,25	23,10
Ce/La	2,10	2,05	2,32	2,55	10,99	8,66	11,95	36,76	12,51	37,09	45,70
Eu/Eu*	0,25	0,25	0,29	0,41	1,57	1,16	1,13	4,55	1,06	1,94	2,13
Eu/Sm	0,21	0,23	0,29	0,40	2,11	1,79	1,63	7,07	1,39	3,48	3,32

Normalisation par rapport au Shale Européen moyen (Haskin et Haskin, 1966)

La	3,32	2,57	0,34	0,23	0,02	0,04	0,01	0,02	0,06	0,01	0,01
Ce	3,53	2,66	0,40	0,30	0,12	0,17	0,08	0,39	0,39	0,26	0,26
Nd	2,55	2,09	0,30	0,19	0,02	0,03	0,01	0,28	0,12	0,03	0,03
Sm	2,68	2,31	0,33	0,21	0,03	0,04	0,02	0,04	0,14	0,04	0,05
Eu	2,72	2,53	0,46	0,40	0,26	0,34	0,17	1,26	0,91	0,66	0,74
Gd	2,29	2,25	0,39	0,24	0,05	0,10	0,05	0,09	0,27	0,12	0,12
Dy	2,20	1,98	0,28	0,17	0,02	0,03	0,02	0,01	0,08	0,01	0,01
Er	2,12	1,82	0,22	0,15	0,02	0,04	0,01	0,03	0,08	0,02	0,03
Yb	2,87	2,27	0,22	0,16	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01
Lu	2,36	2,28	0,22	0,14	0,05	0,05	0,05	0,86	0,09	0,07	0,09
La/Lu	1,41	1,13	1,51	1,68	0,42	0,74	0,27	0,02	0,72	0,20	0,13
La/Sm	1,24	1,11	1,01	1,12	0,84	0,96	0,63	0,57	0,45	0,35	0,25
Sm/Lu	1,13	1,02	1,49	1,50	0,50	0,77	0,42	0,04	1,59	0,58	0,54
La/Yb	1,16	1,13	1,52	1,47	2,40	4,19	1,52	1,38	1,71	1,14	0,94
Ce/Ce*	1,20	1,14	1,25	1,43	6,34	4,64	6,48	2,59	4,28	11,06	11,46
Ce/La	1,06	1,03	1,17	1,29	5,56	4,38	6,04	18,58	6,32	18,75	23,10
Eu/Eu*	1,10	1,11	1,27	1,78	6,65	4,86	4,77	19,11	4,51	8,10	8,96
Eu/Sm	1,02	1,10	1,38	1,94	10,11	8,61	7,80	33,97	6,68	16,73	15,96

Normalisation par rapport à la moyenne des analyses M28 et M29

La	1,13	0,87	0,11	0,08	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
Ce	1,14	0,86	0,13	0,10	0,04	0,05	0,03	0,13	0,13	0,08	0,09
Nd	1,10	0,90	0,13	0,08	0,01	0,01	0,01	0,12	0,05	0,01	0,01
Sm	1,07	0,93	0,13	0,08	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,02	0,02
Eu	1,04	0,96	0,18	0,15	0,10	0,13	0,07	0,48	0,35	0,25	0,28
Gd	1,01	0,99	0,17	0,11	0,02	0,04	0,02	0,04	0,12	0,05	0,05
Dy	1,05	0,95	0,13	0,08	0,01	0,02	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01
Er	1,08	0,92	0,11	0,08	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02
Yb	1,12	0,88	0,09	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Lu	1,02	0,98	0,10	0,06	0,02	0,02	0,02	0,37	0,04	0,03	0,04
La/Lu	1,11	0,89	1,19	1,33	0,33	0,58	0,21	0,02	0,57	0,16	0,10
La/Sm	1,05	0,94	0,86	0,95	0,71	0,82	0,54	0,48	0,39	0,30	0,21
Sm/Lu	1,05	0,94	1,38	1,39	0,47	0,71	0,39	0,04	1,48	0,54	0,50
La/Yb	1,01	0,99	1,33	1,28	2,10	3,65	1,33	1,20	1,49	1,00	0,82
Ce/Ce*	1,02	0,97	1,05	1,21	5,41	3,92	5,49	1,97	3,46	8,85	9,08
Ce/La	1,01	0,98	1,12	1,23	5,29	4,17	5,75	17,69	6,02	17,85	21,99
Eu/Eu*	1,00	1,00	1,15	1,60	5,92	4,30	4,23	16,91	4,01	7,14	7,93
Eu/Sm	0,97	1,04	1,31	1,84	9,60	8,18	7,41	32,25	6,34	15,88	15,15

Tableau 4 : Analyses chimiques de Terres Rares et Yttrium effectuées par ICP.(*) et valeurs normalisées par rapport à différents standards (Shale européen moyen de Haskin et Haskin (1966) et moyenne des Terres Noires). (*) : Données de Rolin (1987), même méthode de dosage.

Concrétion	Type	$\delta O/PDB$ per mil	$\delta C/PDB$ per mil	Temp. (*)
PB1	M	-1,90	-0,06	25°C
PB1	C	-1,16	-6,94	21,5°C
PB1	CC	-3,56	0,03	33,5°C
COR 557	C	-2,44	-15,17	27°C
COR 557	CC	-2,75	-0,76	29,5°C
BU2	M	-2,91	-0,84	30°C
BU2	C	-1,33	-24,35	22,5°C
BU2	FC	-0,44	-37,71	19,5°C
BU8	CC	-3,56	-4,33	33,5°C

1 (*)	ML	0,64	-19,39
2 (*)	NH	0,24	-24,55
3 (*)	N	0,21	-23,22
4 (*)	N	-0,49	-20,02
5 (*)	N	2,85	-9,66
6 (*)	N	0,72	-19,40

Tableau 5 : Données isotopiques $\delta^{18}O/PDB$ et $\delta^{13}C/PDB$ des carbonates et estimation de leur température de précipitation à partir des équations d'Epstein (1953), pour un $\delta^{18}O/PDB = 0\text{‰}$. (*) : Données de Rolin (1987). FC : Calcite palissadique, CC : Calcite centrale, C : Cortex, M : Marne encaissante, ML : Remplissage micritique d'une Lucine N : Nodule, NH : Nodule à hydrocarbures.

N° an.	Concrétion	Habitus	TP	Baryum	Strontium	Calcium	Ba/Sr	Classe Sr
54	BU8B4	7	GB	1,004	0,000	0,000	-	0
55	BU8B4	7	J	0,990	0,007	0,002	137,53	0
56	BU8B4	7	J	0,972	0,010	0,001	101,20	0
57	BU8B4	7	J	0,983	0,012	0,001	84,75	0
43	COR557	8	GB	0,976	0,014	0,000	71,20	0
35	BU2C4 L	1	GB	0,971	0,015	0,000	65,16	0
45	BU8B4	3	J	0,953	0,015	0,002	63,51	0
28	BU2C2 T	1	GB	0,937	0,019	0,001	49,29	0
29	BU2C2 T	1	GB	0,949	0,020	0,001	48,40	0
50	BU8B4	3	J	0,959	0,023	0,000	42,43	0
46	BU8B4	3	J	0,953	0,025	0,003	38,41	0
42	COR557	8	GB	0,959	0,026	0,001	37,18	0
44	COR557	8	GB	1,132	0,031	0,002	36,16	0
52	BU8B4	7	GB	0,963	0,028	0,003	34,01	0
38	BU2C4 L	1	GB	0,941	0,033	0,001	28,95	0
36	BU2C4 L	1	GB	0,972	0,034	0,001	28,60	0
45	COR557	8	GB	1,043	0,037	0,000	28,42	0
39	BU2C4 L	1	GB	0,947	0,034	0,000	27,53	0
37	BU2C4 L	1	GB	0,960	0,035	0,002	27,50	0
51	BU8B4	3	J	0,950	0,040	0,000	23,64	0
98	BU2C4 L	1	GB	0,761	0,040	0,001	19,02	0
114	PY14 A4	4	GB	0,874	0,097	0,003	8,97	10
21	BU2C2 T	2	GB	0,862	0,102	0,001	8,48	10
22	BU2C2 T	2	GB	0,845	0,118	0,000	7,15	10
20	BU2C2 T	2	GB	0,854	0,143	0,001	5,96	10
115	PY14 A4	4	GB	0,814	0,149	0,001	5,45	15
6	PY14 A4	4	GB	0,850	0,160	0,001	5,30	15
116	PY14 A4	4	GB	0,835	0,161	0,003	5,17	15
107	BU8L4	1	J	0,828	0,162	0,003	5,11	15
106	BU8L4	1	J	0,821	0,168	0,003	4,89	15
113	BU8L4	1	GB	0,799	0,170	0,003	4,69	15
104	BU2C4 L	2	GB	0,808	0,172	0,004	4,69	15
77	PY19A2	4	GB	0,767	0,198	0,002	3,88	20
111	BU8L4	1	J	0,780	0,204	0,003	3,83	20
112	BU8L4	1	GB	0,772	0,204	0,003	3,79	20
97	BU2C4 L	2	GB	0,764	0,202	0,001	3,78	20
96	BU2C4 L	2	GB	0,734	0,197	0,000	3,73	20
65	PY19A2	4	GB	0,742	0,205	0,000	3,62	20
109	BU8L4	1	J	0,778	0,222	0,003	3,50	20
108	BU8L4	1	J	0,755	0,231	0,003	3,26	20
94	BU2C4 L	2	GB	0,741	0,236	0,001	3,14	20
66	PY19A2	1	GB	0,750	0,240	0,002	3,13	20
95	BU2C4 L	2	GB	0,727	0,256	0,005	2,84	25
67	PY19A2	4	GB	0,720	0,264	0,003	2,73	25
76	PY19A2	2	GB	0,676	0,273	0,004	2,47	25
25	BU2C2 T	2	GB	0,690	0,279	0,000	2,47	25
58	PY19A2	4	GB	0,681	0,300	0,002	2,27	30
103	BU2C4 L	2	GB	0,634	0,332	0,002	1,91	30
23	BU2C2 T	2	GB	0,570	0,404	0,002	1,41	40

N° an.	Concrétion	Habitus	TP	Baryum	Strontium	Calcium	Ba/Sr	Classe Sr
102	BU2C4 L	3	GB	0,291	0,670	0,001	0,43	65
101	BU2C4 L	3	GB	0,283	0,666	0,002	0,42	70
105	BU2C4 L	3	GB	0,274	0,661	0,004	0,41	70
59	PY19A2	5	GB	0,269	0,682	0,003	0,39	70
31	BU2C2 T	3	GB	0,252	0,681	0,002	0,37	70
19	BU2C2 T	3	GB	0,243	0,703	0,002	0,34	70
111	BL8	6	GB	0,238	0,756	0,001	0,31	75
49	BU8B4	3	GB	0,226	0,721	0,001	0,31	75
48	BU8B4	3	GB	0,218	0,734	0,001	0,30	75
110	BL8	6	GB	0,217	0,739	0,002	0,29	75
62	PY19A2	5	GB	0,187	0,753	0,009	0,25	80
60	PY19A2	5	GB	0,168	0,760	0,006	0,22	80
70	PY19A2	2	GB	0,167	0,767	0,012	0,22	80
68	PY19A2	5	GB	0,164	0,756	0,006	0,22	80
42	BU2C4 L	5	GB	0,163	0,765	0,003	0,21	80
17	BU2C2 T	3	GB	0,165	0,779	0,017	0,21	80
16	BU2C2 T	3	GB	0,160	0,765	0,020	0,21	80
75	PY19A2	5	GB	0,161	0,783	0,006	0,21	80
61	PY19A2	5	GB	0,151	0,795	0,006	0,19	80
15	BU2C2 T	5	GB	0,144	0,766	0,027	0,19	80
69	PY19A2	2	GB	0,149	0,800	0,010	0,19	80
64	PY19A2	2	GB	0,144	0,774	0,016	0,19	80
18	BU2C2 T	5	GB	0,144	0,783	0,023	0,18	80
73	PY19A2	2	GB	0,148	0,804	0,013	0,18	80
71	PY19A2	2	GB	0,143	0,784	0,015	0,18	80
72	PY19A2	5	GB	0,136	0,751	0,018	0,18	80
63	PY19A2	1	GB	0,140	0,788	0,009	0,18	80
74	PY19A2	5	GB	0,141	0,800	0,013	0,18	85
40	BU2C4 L	5	GB	0,139	0,820	0,016	0,17	85
34	BU2C2 T	3	GB	0,117	0,807	0,002	0,15	85
30	BU2C2 T	3	GB	0,093	0,822	0,005	0,11	85
24	BU2C2 T	2	GB	0,089	0,834	0,005	0,11	90
33	BU2C2 T	3	GB	0,081	0,858	0,005	0,09	90
32	BU2C2 T	3	GB	0,077	0,849	0,005	0,09	90
105	ESPI	1	GB	0,034	0,973	0,001	0,04	95
104	ESPI	1	GB	0,028	0,929	0,001	0,03	95
50	LAR	1	GB	0,007	1,013	0,002	0,01	95
49	LAR	1	GB	0,003	0,967	0,001	0,00	95
51	LAR	1	GB	0,002	0,990	0,002	0,00	95

Tableau 8 : Formules structurales des sulfates de baryum-strontium, rapport Ba/Sr et Classe Sr. 1 : Cristal tabulaire, 2 : Bordure de cristal tabulaire 3: Bordure floue (déformation ?), 4 : Cristal tabulaire isolé dans le cortex, 5 : Cristal en baguettes ou en lamelles, 6 : Cristal relictué, 7 : Cristal appartenant à l'association arborescente sulfure-sulfate, 8 : Sphérule. Teinte de polarisation (TP) GB : gris-bleu et J : jaune.

Ech.	a (Å)	Δa	b (Å)	Δb	c (Å)	Δc	V (Å ³)	a/b	c/b
PY7	8,42587	245	5,37312	250	6,90651	219	312,68	1,568	1,285
PY14	8,82172	1150	5,44659	345	7,12883	807	342,53	1,620	1,309
PY15	8,85656	113	5,45563	140	7,14070	1290	345,03	1,623	1,309
PY18	8,36988	194	5,35486	139	6,87900	139	308,31	1,563	1,285
PY19	8,78710	330	5,44020	92	7,10708	145	339,74	1,615	1,306
PY20	8,82112	398	5,43878	210	7,12278	245	341,72	1,622	1,310
PY21	8,37026	258	5,35708	163	6,88419	160	308,69	1,562	1,285
PY23	8,41218	279	5,36998	203	6,89857	209	311,63	1,567	1,285
PY24	8,41685	245	5,37168	147	6,91045	137	312,44	1,567	1,286
PY26b	8,81788	202	5,44603	113	7,12771	145	342,29	1,619	1,309
PY26h	8,87468	1380	5,38313	920	7,08626	2130	338,54	1,649	1,316
PY29	8,89971	2080	5,43718	1770	7,12263	1500	344,66	1,637	1,310
PY29	8,30121	1080	5,36848	757	6,87035	1190	306,18	1,546	1,280
BU2	8,37304	1370	5,38602	1090	6,92191	1260	312,16	1,555	1,285
BU7	8,76040	224	5,44140	102	7,09409	240	338,17	1,610	1,304
BU8	8,82125	129	5,44026	59	7,12190	76	341,78	1,621	1,309
BU9	8,81817	251	5,44748	153	7,12614	205	342,32	1,619	1,308
BU11	8,79139	251	5,44277	114	7,11036	130	340,23	1,615	1,306
BU11sup	8,79535	206	5,44380	108	7,11159	137	340,50	1,616	1,306
BU12	8,86801	297	5,45075	112	7,14686	144	345,46	1,627	1,311
BU15	8,85326	351	5,44907	146	7,14128	165	344,51	1,625	1,311
PRO2	8,36523	296	5,35185	186	6,87711	184	307,88	1,563	1,285
PRO2	8,36352	171	5,35346	121	6,87477	153	307,81	1,562	1,284
PRO3	8,36581	150	5,35795	139	6,87359	137	308,10	1,561	1,283
PRO4	8,35997	133	5,34820	83	6,86776	115	307,06	1,563	1,284
VER2	8,38597	260	5,36202	142	6,88408	135	309,55	1,564	1,284
EC1	8,42072	314	5,37382	258	6,90763	143	312,58	1,567	1,285
GE1	8,36765	713	5,37159	528	6,88228	675	309,34	1,558	1,281
SI1	8,86122	216	5,44867	120	7,14744	124	345,09	1,626	1,312
SI2	8,84034	297	5,44707	122	7,13515	147	343,59	1,623	1,310
SI3	8,35868	172	5,35089	99	6,87067	160	307,30	1,562	1,284
PB3	8,37728	253	5,35782	152	6,88210	150	308,90	1,564	1,284
PB3	8,37369	247	5,35424	146	6,87387	146	308,19	1,564	1,284
PR4	8,34200	275	5,36628	249	6,89643	309	308,72	1,555	1,285
ESP1	8,39309	434	5,36640	362	6,89712	397	310,65	1,564	1,285
BL3	8,38484	806	5,35092	267	6,85789	479	307,69	1,567	1,282
BL5	8,38183	805	5,34303	358	6,92594	973	310,17	1,569	1,296
BL8	8,37583	257	5,35059	198	6,87813	174	308,25	1,565	1,285
LAK	8,35613	135	5,35045	93	6,86944	120	307,13	1,562	1,284

Tableau 10 : Paramètres de maille a, b, c des sulfates de baryum-strontium des concrétions, affinés selon la procédure APPLE, (voir Annexe) après traitement des données brutes de diffraction des rayons X. Rapports a/b et c/b. $\Delta_i = \Delta \times 10E05$.

Echantillon	Inclusions aqueuses L+V Microthermométrie				Inclusions d'hydrocarbures				
	Tfm°C	Tmi°C	Th°C	Composition	type L Th°C	type G Th°C	type LG Th°C	fl.UV	Composition
Barite									
BU2C	-21	-1	+150	H2O + 0,8% équ. NaCl	-	-	-	-	-
BU8C	-21	-0,5 à 1	+150	H2O + 0,8% à 1,5% équ. NaCl	+135	-55L	-55L +75V	*	CH4 + C2H6-C3H8
PY15B1	-21	-0,3 à -0,5	+150	H2O + 0,5% à 0,8% équ. NaCl	-	-62L	nd	*	CH4 + C2H6-C3H8
PB3	-40	-16 à -12	< 80 +120	H2O + 15% équ. NaCl avec CaCl2 et MgCl2	+60	-	-	++	Hydr. lourds > C4H20
Quartz									
BU7	-	-	-	-	-	-72L	-75L	*	CH4 + C2H6-C3H8 + ? H2S
BAC	-	-	-	-	-	-73L	-75L	*	CH4 + C2H6-C3H8 + ? H2S
CO3	-	-	-	-	-	-	-	-	CH4 + CO2
BL18 1F	-	-	-	-	-	Tf-56,6	-7	-	CO2 pur
Dolomite									
BEAUV.	-35	-5	<80	H2O + 7% équ. NaCl avec MgCl2 (?)	+24	-	-	+	Hydr. liquides

Tableau 11 : Composition des inclusions fluides (aqueuses et hydrocarbures) de sulfates, dolomites et quartz des concrétions. Légendes dans le texte.

	CH4	C2H6 - C3H8	H2S	CO2	N2
Barite (s.l.)					
PY15B1 A	98,00%	2,00%	-	-	-
PY15B1 B	-	-	-	-	-
PY15B1 C	97,00%	3,00%	-	-	-
PY15B1 D	98,00%	2,00%	-	-	-
BU8C A	98,50%	2,50%	-	-	-
Quartz					
BU7 A	99,50%	0,50%	?	-	-
BU7 b	99,50%	0,50%	?	?	-
BU7 c	99,50%	0,50%	-	-	-
BU7 d	98,60%	2,40%	?	-	-
CO3 I1	96,00%	-	-	4,00%	-
CO3 I3	96,80%	-	-	3,20%	-
BAC 1	98,20%	1,80%	-	-	-

Tableau 12 : Microanalyses par spectroscopie Raman des inclusions d'hydrocarbures des minéraux des concrétions. (?) : Présomption d'H₂S ou de CO₂ due à la présence de pic correspondant sensiblement à leur bande d'absorption.

	Type	Cobalt		Nickel		Arsenic		Cuivre	Zinc	Sélénium
			Moy.		Moy.		Moy.			
BU2	F	200-390	320	tr-280	-	150-3240	1700	0-120	0	tr
	C	260-350	290	0-140	-	230-330	290	tr	tr	tr (150)
BU8	F	210-410	310	0-150	-	270-1320	565	tr	tr	tr
	C	250-350	300	tr	-	240-370	285	tr	tr	tr (270)
BU12	SB	290-490	390	tr	-	260-520	380	0-280	tr	0
	F	280-310	290	100-180	140	170-330	270	tr	tr	tr
BU15	C	550-700	670	900-1300	1120	510-630	580	tr	tr	tr
	CB	200-430	240	0-430	280	0-320	140	tr	tr	tr
BU17	F	180-290	235	tr	-	170-450	310	0	0	0
	FC	180-450	330	1900-4250	3440	400-1010	615	0-190	0-330	tr
COR 5	C	200-410	340	0-260	-	210-530	350	0-750	0-300	tr
	SB	210-360	280	0-190	-	240-350	300	tr	tr (180)	tr
PY 26	F	200-430	310	0-160	-	200-2290	820	tr-200	tr-200	tr
	C	160-540	310	0-430	-	720-2490	1630	0-210	0-160	0-200
MARC	M	230-510	330	0-330	-	130-470	260	tr (160)	tr (150)	tr-300
	C	160-350	300	2030-2270	2180	100-330	240	tr (330)	tr (250)	tr-200
BIOH	C	450	-	640	-	2260	-	9070	tr	tr
	C	200-450	320	tr	-	130-430	225	tr (260)	tr (140)	tr
COR 5	C	250-550	380	0-190	-	240-950	600	tr	tr	0-260
	CO	230-480	390	tr-990	235	700-2400	1280	0-240	tr	100-240
MARC	SB	230-300	265	tr	-	420-580	500	tr	tr-140	0
	LM	230-460	325	3240-7490	5610	230-570	420	430-1170	0-210	tr
BIOH		130-410	270	0-160	-	100-400	250	tr-160	tr-120	tr
MARC		230-400	350	tr	-	100-700	300	tr	tr-120	tr-160

Tableau 13 : Intervalles d'analyses et moyennes des éléments traces cobalt, nickel, arsenic, cuivre, zinc et sélénium des pyrites. C : Pyrites disséminées dans le cortex, CB, Pyrites situées dans des fractures affectant la calcite centrale, CO : Coeurs de pyrite, F: Pyrites de la frange, FC : Pyrites en limite frange-cortex, LM : Pyrites de fractures tardives, M : Pyrites en mégacristaux, SB : Pyrites situées dans les joints de grains de sulfates, BIOH : Pyrites du pseudobioherme de Beauvoisin, MARC : Marcasites. tr.: trace, tr (270) : trace avec quelques analyses pouvant atteindre la valeur de 270 ppm, - : non dosé.

	Origine sédimentaire diagénétique	ORIGINE HYDROTHERMALE			
		Gisement syn-sédimentaire exhalatif	Veine de pyrite	Magmatique Hydrothermal (s.l.)	21°N Guaymas
Edmond et Carlos (1954) in Loftus-Hills et Solomon (1967)	>30000	-	-	<15000	-
Yamamoto (1976)	-	-	-	1000-56000 (log Se/S ≈ -5,75)	-
Willan (1980)	>50000	<30000	-	-	-
Willan et Hall (1980)	>100000	<22000	-	-	-
Von Dam (1985) in Auclair et al. (1987)	-	-	-	-	32000-50000
Cette étude	2450-33380 (*) Valeur moyenne = 11000				

(*) Valeurs correspondant aux pyrites pour lesquelles le sélénium est détecté.

Tableau 14 : Comparaison entre les rapport S/Se des pyrites de concrétions avec différents rapports S/Se de pyrites issus de la littérature, d'après Gaidon et al.(1988).

		Données isotopiques : pyrite	
Eau de mer jurassique	Réduction bactérienne	calculées	mesurées
$\delta^{34}\text{S} \approx 15 \%$ (*)	$\Delta \delta^{34}\text{S} = 40 \%$	$\delta^{34}\text{S} = -25 \%$	COR : +7,1 % BU2 : +5,0 % BU15 : + 5,1 %
Barite (+): $\delta^{34}\text{S} \approx 15 \%$			

Tableau 15 : Données isotopiques du soufre $\delta^{34}\text{S}/\text{CDT}$ concernant deux barites et trois pyrites.
(*) Claypool et al. (1980) (+) voir partie Sulfates.

	% Illite	% Chlorite	% Kaolinite	Ind. Esq.	Ind. Kubler	IET	IKT
VR1C	43,97	41,52	14,51	0,67	3,25	0,55	4,42
VR1MC	39,66	46,24	14,10	0,70	3,90	0,64	7,72
VR1M	45,45	42,11	12,44	0,74	5,53	0,76	7,42
VR2C	44,04	41,57	14,39	0,86	4,23	0,70	5,27
VR2M	44,32	38,60	17,08	0,78	4,10	0,98	2,54
PRO1C	23,04	67,05	9,91	0,77	3,90	0,74	2,94
PRO1M	53,77	30,25	15,97	0,75	4,23	0,55	7,53
PRO2C	46,43	35,71	17,86	0,87	3,90	0,72	3,62
PRO2M	58,67	20,43	20,90	0,76	5,85	0,58	6,56
PY56C	44,23	55,77	0,00	0,67	3,25	1,10	0,97
PY56M	39,84	49,95	10,22	0,75	4,55	0,74	6,92
BU11C	46,77	40,44	12,80	0,62	3,25	0,48	5,42
BU11MC	45,72	39,34	14,95	0,77	5,85	0,54	7,96
BU11M	44,69	39,56	15,74	0,77	5,85	0,74	7,73
BU14C	29,78	55,80	14,42	0,88	5,85	0,65	6,48
BU14M	41,44	42,77	15,79	0,79	5,85	0,80	5,86
PB1M	58,44	15,78	25,78	0,69	4,23	0,66	8,07
M1	37,06	39,99	22,95	0,83	3,90	0,46	6,66
M10	40,61	10,10	49,30	0,70	3,90	0,75	5,94
M13	40,20	17,74	42,06	0,81	6,83	0,84	5,83
M21	40,68	47,91	11,42	0,75	5,20	0,43	7,80
M21'	42,72	45,57	11,70	0,70	5,20	0,43	7,80
M29	36,42	54,30	9,27	0,77	3,90	0,76	6,60

Tableau 16 : Proportions relatives d'illite, de chlorite et de kaolinite dans les cortex de concrétions (C), les marnes en contact avec les cortex (MC) et les marnes plus éloignées (M), établies à partir des spectres de diffraction X. Voir méthode en annexe. Les indices d'Esquevin et de Kubler sont également reportés. IET et IKT correspondent à ces mêmes indices calculés selon une autre méthode, à partir des données fournies par le logiciel de traitement (voir texte).

An.	Type	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Mg	Al	Si	Al IV	Al VI	K	Ti	Fe	Σ cat.
1	53CT	-	3,10	31,10	57,00	7,70	-	1,00	-	0,202	2,024	3,709	0,291	1,733	0,501	-	0,065	6,5
2	"	-	3,80	33,00	53,90	2,20	-	7,00	-	0,233	2,027	3,310	0,690	1,337	0,135	-	0,430	6,1
3	"	-	2,70	31,00	59,20	3,70	-	3,50	-	0,168	1,929	3,685	0,315	1,614	0,230	-	0,218	6,2
4	"	-	1,30	32,60	62,50	2,70	-	1,00	-	0,080	2,008	3,850	0,150	1,858	0,166	-	0,062	6,2
5	"	-	1,50	33,10	61,50	3,00	-	0,80	-	0,093	2,050	3,808	0,192	1,858	0,186	-	0,050	6,2
6	"	-	0,60	37,50	54,50	6,70	-	0,70	-	0,039	2,412	3,505	0,495	1,916	0,431	-	0,045	6,4
10	"	-	3,20	31,90	51,60	3,70	-	9,70	-	0,199	1,985	3,212	0,788	1,197	0,230	-	0,604	6,2
13	"	-	2,20	31,20	55,80	9,00	-	1,80	-	0,145	2,057	3,679	0,321	1,736	0,593	-	0,119	6,6
18	"	-	1,60	28,60	63,30	2,40	-	4,10	-	0,098	1,758	3,891	0,109	1,650	0,148	-	0,252	6,1
19	"	-	2,10	27,30	64,60	2,70	-	3,30	-	0,129	1,683	3,984	0,016	1,667	0,166	-	0,203	6,2
20	"	-	2,50	27,30	61,30	3,90	-	5,00	-	0,156	1,704	3,827	0,173	1,532	0,243	-	0,312	6,2
24	"	-	1,60	30,90	61,90	3,80	-	1,80	-	0,100	1,927	3,861	0,139	1,788	0,237	-	0,112	6,2
25	"	-	3,00	28,60	59,90	2,30	-	6,30	-	0,184	1,755	3,675	0,325	1,429	0,141	-	0,387	6,1
26	"	-	1,10	30,40	64,80	1,40	-	2,30	-	0,067	1,850	3,943	0,057	1,793	0,085	-	0,140	6,1
27	"	-	1,00	34,60	56,80	4,90	0,40	2,30	-	0,060	2,076	3,408	0,592	1,484	0,294	0,025	0,145	6,0
29	"	-	1,60	33,20	61,00	2,50	-	1,60	-	0,099	2,045	3,758	0,242	1,803	0,154	-	0,099	6,2
32	"	-	0,90	35,00	60,00	3,50	-	0,50	-	0,056	2,178	3,734	0,266	1,913	0,218	-	0,031	6,2
33	"	-	3,20	23,80	60,90	1,20	1,00	9,90	-	0,192	1,428	3,654	0,346	1,082	0,072	0,061	0,601	6,0
36	"	-	1,80	28,90	64,00	3,60	-	1,70	-	0,112	1,799	3,983	0,017	1,782	0,224	-	0,106	6,2
37	"	-	2,10	27,20	65,40	2,30	-	3,10	-	0,129	1,669	4,012	0,000	1,669	0,141	-	0,190	6,1
41	"	-	1,00	37,30	58,30	1,60	-	1,80	-	0,061	2,274	3,555	0,445	1,829	0,098	-	0,110	6,1
45	"	-	0,70	32,80	58,90	4,90	-	2,70	-	0,044	2,069	3,716	0,284	1,785	0,309	-	0,170	6,3
46	"	-	1,60	35,70	61,40	0,90	-	0,40	-	0,097	2,161	3,717	0,283	1,879	0,054	-	0,024	6,1
47	"	-	0,80	32,10	67,00	0,00	-	0,20	-	0,048	1,924	4,016	0,000	1,924	0,000	-	0,012	6,0
14	"	-	1,40	13,60	79,30	4,70	-	1,00	-	0,088	0,856	4,993	0,000	0,856	0,296	-	0,063	6,3
16	"	-	4,30	14,30	74,60	2,60	-	4,20	-	0,265	0,881	4,595	0,000	0,881	0,160	-	0,259	6,2
44	"	-	2,20	17,50	80,40	0,00	-	0,00	-	0,132	1,049	4,819	0,000	1,049	0,000	-	0,000	6,0
48	"	3,80	0,00	11,00	85,20	0,00	-	0,00	1,368	0,000	0,660	5,112	0,000	0,660	0,000	-	0,000	7,1
49	"	7,30	0,00	15,60	77,10	0,00	-	0,00	2,628	0,000	0,936	4,626	0,000	0,936	0,000	-	0,000	8,2
50	"	9,30	0,00	17,50	73,20	0,00	-	0,00	3,348	0,000	1,050	4,392	0,000	1,050	0,000	-	0,000	8,8
An.	Type	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Mg	Al	Si	Al IV	Al VI	K	Ti	Fe	
1	54CT	-	2,30	30,90	59,40	3,60	-	3,60	-	0,143	1,927	3,705	0,295	1,632	0,225	-	0,225	6,2
2	"	-	2,10	32,00	59,60	4,60	-	1,70	-	0,132	2,013	3,748	0,252	1,761	0,289	-	0,107	6,3
4	"	-	1,70	32,80	58,40	4,40	-	2,70	-	0,107	2,059	3,665	0,335	1,724	0,276	-	0,169	6,3
5	"	-	2,50	27,40	58,10	2,60	-	9,40	-	0,154	1,688	3,579	0,421	1,267	0,160	-	0,579	6,2
6	"	-	1,60	28,10	66,70	1,90	-	1,70	-	0,098	1,719	4,080	0,000	1,719	0,116	-	0,104	6,1
12	"	-	0,90	33,00	62,90	2,60	-	0,50	-	0,055	2,035	3,879	0,121	1,914	0,160	-	0,031	6,2
15	"	-	1,60	30,10	63,70	2,70	-	1,80	-	0,099	1,858	3,932	0,068	1,790	0,167	-	0,111	6,2
18	"	-	2,10	28,80	64,10	2,80	-	2,10	-	0,130	1,780	3,961	0,039	1,740	0,173	-	0,130	6,2
23	"	-	1,90	29,10	64,50	2,70	-	1,80	-	0,117	1,794	3,977	0,023	1,772	0,166	-	0,111	6,2
24	"	-	1,80	28,80	64,80	2,90	-	1,70	-	0,111	1,780	4,004	0,000	1,780	0,179	-	0,105	6,2
26	"	-	2,00	32,80	59,30	4,40	-	1,50	-	0,126	2,059	3,722	0,278	1,780	0,276	-	0,094	6,3
27	"	-	2,90	24,80	66,70	3,90	-	1,80	-	0,181	1,547	4,160	0,000	1,547	0,243	-	0,112	6,2
28	"	-	1,20	34,30	60,00	3,70	-	0,70	-	0,075	2,139	3,742	0,258	1,881	0,231	-	0,044	6,2
29	"	-	1,80	29,20	62,80	2,80	-	3,40	-	0,111	1,802	3,877	0,123	1,679	0,173	-	0,210	6,2
30	"	-	1,70	32,70	60,70	3,70	-	1,20	-	0,106	2,037	3,782	0,218	1,819	0,231	-	0,075	6,2
31	"	-	1,60	28,40	65,90	2,50	-	1,50	-	0,099	1,749	4,060	0,000	1,749	0,154	-	0,092	6,2
32	"	-	2,10	29,60	61,80	3,80	-	2,70	-	0,131	1,846	3,854	0,146	1,701	0,237	-	0,168	6,2
33	"	-	1,00	30,80	63,40	2,90	-	2,00	-	0,062	1,901	3,914	0,086	1,815	0,179	-	0,123	6,2
35	"	-	2,50	32,20	58,40	4,00	-	3,00	-	0,156	2,010	3,646	0,354	1,657	0,250	-	0,187	6,2
37	"	-	1,40	35,40	52,90	7,50	-	2,90	-	0,091	2,294	3,428	0,572	1,721	0,486	-	0,188	6,5
44	"	-	0,80	27,50	67,00	2,60	-	2,10	-	0,049	1,694	4,127	0,000	1,694	0,160	-	0,129	6,2
45	"	-	1,70	28,70	66,70	1,20	-	1,60	-	0,103	1,745	4,055	0,000	1,745	0,073	-	0,097	6,1
11	"	-	0,00	29,10	68,80	1,80	-	0,30	-	0,000	1,778	4,204	0,000	1,778	0,110	-	0,018	6,1
10	"	-	0,00	28,90	70,50	0,60	-	0,00	-	0,000	1,744	4,256	0,000	1,744	0,036	-	0,000	6,0
9	"	-	0,60	24,70	74,20	0,6	-	0,00	-	0,036	1,489	4,474	0,000	1,489	0,036	-	0,000	6,0
16	"	-	1,50	23,80	70,80	1,9	-	2,00	-	0,092	1,456	4,330	0,000	1,456	0,116	-	0,122	6,1
22	"	-	0,90	21,20	76,90	0,4	-	0,60	-	0,054	1,277	4,633	0,000	1,277	0,024	-	0,036	6,0
25	"	-	1,80	25,90	69,60	1,40	-	1,30	-	0,110	1,576	4,235	0,000	1,576	0,085	-	0,079	6,1
34	"	-	2,20	24,20	67,90	2,60	-	3,20	-	0,135	1,489	4,178	0,000	1,489	0,160	-	0,197	6,2
36	"	-	1,60	24,10	68,50	2,10	-	3,70	-	0,098	1,477	4,198	0,000	1,477	0,129	-	0,227	6,1
43	"	-	1,30	23,70	72,20	1,50	-	1,40	-	0,079	1,442	4,394	0,000	1,442	0,091	-	0,085	6,1

Tableau 17 : Analyses STEM des membres de la série illite-smectite pour le couple 53CT (cortex) et 54CT (marne) et formules structurales correspondantes. Les trois dernières analyses (48 à 50) de 53CT correspondent vraisemblablement à des albites.

An.	Type	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Mg	Al _T	Si	Al IV	Al VI	K	Ti	Fe	Σ cat.
1	58CT	-	1,80	27,60	61,50	4,50	-	4,50	-	0,113	1,736	3,868	0,132	1,604	0,283	-	0,283	6,3
2	"	-	1,10	34,20	59,30	3,40	-	2,10	-	0,068	2,122	3,679	0,321	1,801	0,211	-	0,130	6,2
3	"	-	1,90	31,20	59,30	4,60	-	3,00	-	0,119	1,962	3,730	0,270	1,692	0,289	-	0,189	6,3
4	"	-	3,30	24,40	66,10	3,70	-	2,50	-	0,206	1,520	4,118	0,000	1,520	0,231	-	0,156	6,2
5	"	-	1,90	32,30	59,80	4,30	-	1,70	-	0,119	2,025	3,749	0,251	1,774	0,270	-	0,107	6,3
6	"	-	2,50	28,60	64,80	2,30	-	1,90	-	0,153	1,755	3,975	0,025	1,730	0,141	-	0,117	6,1
7	"	-	1,70	34,50	58,90	3,40	-	1,60	-	0,105	2,141	3,655	0,345	1,795	0,211	-	0,099	6,2
8	"	-	2,30	30,00	61,60	2,50	0,50	3,10	-	0,142	1,856	3,810	0,190	1,666	0,155	-	0,192	6,2
9	"	-	2,00	28,40	64,30	3,20	-	2,10	-	0,107	2,044	3,986	0,014	1,746	0,198	-	0,130	6,2
10	"	-	0,90	41,00	57,80	0,00	-	0,20	-	0,054	2,462	3,471	0,529	1,934	0,000	-	0,012	6,0
13	"	-	0,00	24,60	64,40	6,20	-	4,30	-	0,000	1,582	4,141	0,000	1,582	0,399	-	0,277	6,4
17	"	-	1,80	31,40	59,40	4,90	-	2,50	-	0,114	1,981	3,748	0,252	1,729	0,309	-	0,158	6,3
18	"	-	1,70	32,60	56,50	4,20	-	4,90	-	0,131	2,044	3,542	0,458	1,586	0,263	-	0,307	6,3
19	"	-	1,70	31,00	61,00	4,00	-	2,30	-	0,106	1,938	3,813	0,188	1,750	0,250	-	0,144	6,3
20	"	-	1,60	32,50	59,20	5,10	-	1,50	-	0,101	2,057	3,747	0,253	1,804	0,323	-	0,095	6,3
24	"	-	0,00	36,30	58,80	3,50	-	1,50	-	0,000	2,255	3,652	0,348	1,907	0,217	-	0,093	6,2
25	"	1,10	0,00	36,20	62,00	0,60	-	0,00	0,07	0,000	2,187	3,746	0,254	1,934	0,036	-	0,000	6,0
26	"	1,50	0,00	35,50	60,60	1,90	-	0,40	0,09	0,000	2,173	3,710	0,290	1,884	0,116	-	0,024	6,1
33	"	-	1,70	33,30	60,20	3,10	-	1,60	-	0,105	2,064	3,731	0,269	1,795	0,192	-	0,099	6,2
35	"	-	1,70	32,70	61,00	2,70	-	1,90	-	0,105	2,016	3,762	0,238	1,778	0,166	-	0,117	6,2
36	"	-	2,10	36,20	56,50	3,60	-	1,60	-	0,131	2,253	3,517	0,483	1,770	0,224	-	0,100	6,2
37	"	-	0,80	36,80	59,90	1,50	-	1,00	-	0,049	2,242	3,649	0,351	1,890	0,091	-	0,061	6,1
38	"	-	1,50	35,40	58,90	3,10	-	1,00	-	0,093	2,194	3,651	0,349	1,845	0,192	-	0,062	6,2
39	"	-	1,10	32,20	62,00	2,60	-	2,00	-	0,068	1,986	3,823	0,177	1,809	0,160	-	0,123	6,2
41	"	-	1,70	31,40	61,40	3,80	-	1,80	-	0,106	1,956	3,826	0,174	1,782	0,237	-	0,112	6,2
42	"	-	1,50	30,10	62,20	3,80	-	2,40	-	0,094	1,877	3,879	0,121	1,757	0,237	-	0,150	6,2
43	"	-	1,50	24,40	67,70	1,30	0,30	4,80	-	0,091	1,483	4,116	0,000	1,483	0,079	0,018	0,292	6,1
44	"	-	2,00	27,20	67,00	1,80	-	2,00	-	0,122	1,662	4,094	0,000	1,662	0,110	-	0,122	6,1
28	"	-	1,20	24,70	71,60	1,20	-	1,20	-	0,073	1,502	4,353	0,000	1,502	0,073	-	0,073	6,1
32	"	-	0,80	26,30	71,00	1,00	-	0,80	-	0,049	1,596	4,307	0,000	1,596	0,061	-	0,049	6,1
34	"	-	0,90	27,30	69,70	1,10	-	1,00	-	0,055	1,656	4,229	0,000	1,656	0,067	-	0,061	6,1
An.	Type	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Na	Mg	Al _T	Si	Al IV	Al VI	K	Ti	Fe	
1	59CT	-	2,60	30,70	63,90	1,20	-	1,60	-	0,158	1,864	3,881	0,119	1,745	0,073	-	0,097	6,1
2	"	-	0,00	35,20	62,70	1,30	-	0,70	-	0,000	2,142	3,815	0,185	1,957	0,079	-	0,043	6,1
3	"	-	2,30	30,60	63,70	2,00	-	1,40	-	0,141	1,873	3,900	0,100	1,773	0,122	-	0,086	6,1
4	"	-	2,50	32,10	60,90	2,90	-	1,60	-	0,154	1,984	3,763	0,237	1,747	0,179	-	0,099	6,2
5	"	-	0,00	34,10	63,70	1,50	-	0,70	-	0,000	2,077	3,880	0,120	1,957	0,091	-	0,043	6,1
6	"	-	4,40	30,00	57,70	2,00	-	5,90	-	0,269	1,837	3,533	0,467	1,369	0,122	-	0,361	6,1
7	"	-	0,00	36,30	60,50	2,40	-	0,70	-	0,000	2,234	3,723	0,277	1,957	0,148	-	0,043	6,1
8	"	-	2,10	31,50	62,20	3,00	-	1,20	-	0,130	1,948	3,847	0,153	1,796	0,186	-	0,074	6,2
9	"	-	3,50	29,30	61,10	4,50	-	1,70	-	0,220	1,839	3,835	0,165	1,674	0,282	-	0,107	6,3
10	"	-	0,00	40,00	54,00	5,10	-	0,90	-	0,000	2,529	3,414	0,586	1,943	0,322	-	0,057	6,3
11	"	-	0,00	37,20	59,50	2,60	-	0,70	-	0,000	2,292	3,665	0,335	1,957	0,160	-	0,043	6,2
12	"	-	0,00	34,60	63,10	1,40	-	0,90	-	0,000	2,105	3,840	0,160	1,945	0,085	-	0,055	6,1
13	"	-	0,00	41,30	55,00	2,90	-	0,90	-	0,000	2,549	3,395	0,605	1,944	0,179	-	0,056	6,2
14	"	-	0,00	38,60	53,30	6,90	-	1,20	-	0,000	2,488	3,435	0,565	1,923	0,445	-	0,077	6,4
16	"	-	4,40	28,20	62,50	2,60	-	2,30	-	0,271	1,737	3,850	0,150	1,587	0,160	-	0,142	6,2
17	"	-	3,50	28,80	60,00	4,90	-	2,80	-	0,221	1,817	3,785	0,215	1,603	0,309	-	0,177	6,3
18	"	-	0,00	37,60	57,30	4,20	-	1,00	-	0,000	2,352	3,585	0,415	1,937	0,263	-	0,063	6,3
19	"	-	0,00	36,90	58,50	3,30	-	1,40	-	0,000	2,287	3,626	0,374	1,913	0,205	-	0,087	6,2
20	"	-	0,40	36,10	54,60	8,00	-	1,00	-	0,026	2,352	3,557	0,443	1,909	0,521	-	0,065	6,5
21	"	-	0,00	36,40	55,00	7,30	-	1,30	-	0,000	2,356	3,560	0,440	1,916	0,472	-	0,084	6,5
22	"	-	3,30	31,50	59,00	4,20	-	2,00	-	0,207	1,973	3,695	0,305	1,668	0,263	-	0,125	6,3
23	"	-	0,00	30,80	64,50	3,30	-	1,40	-	0,000	1,911	4,002	0,000	1,911	0,205	-	0,087	6,2
24	"	-	0,00	40,30	59,20	0,00	-	0,60	-	0,000	2,416	3,548	0,452	1,964	0,000	-	0,036	6,0
25	"	-	0,00	39,70	60,30	0,00	-	0,00	-	0,000	2,382	3,618	0,382	2,000	0,000	-	0,000	6,0
26	"	-	0,00	37,10	62,60	0,00	-	0,30	-	0,000	2,226	3,756	0,244	1,982	0,000	-	0,018	6,0
27	"	-	0,00	42,10	57,90	0,00	-	0,00	-	0,000	2,526	3,474	0,526	2,000	0,000	-	0,000	6,0
28	"	-	3,60	30,70	58,90	5,20	-	1,70	-	0,228	1,941	3,724	0,276	1,665	0,329	-	0,107	6,3
29	"	-	4,30	29,70	59,40	5,10	-	1,60	-	0,272	1,876	3,752	0,248	1,627	0,322	-	0,101	6,3
31	"	-	7,60	27,90	50,60	2,90	-	11,00	-	0,470	1,724	3,127	0,873	0,851	0,179	-	0,680	6,2
32	"	-	6,30	28,90	51,30	2,30	-	11,20	-	0,387	1,775	3,150	0,850	0,925	0,141	-	0,688	6,1
33	"	-	2,60	29,40	64,10	2,20	-	1,70	-	0,160	1,804	3,933	0,067	1,736	0,135	-	0,104	6,1
34	"	-	2,40	32,70	55,70	5,80	-	3,40	-	0,153	2,083	3,548	0,452	1,631	0,369	-	0,217	6,4
35	"	-	3,90	30,00	58,70	5,50	-	2,00	-	0,247	1,903	3,723	0,277	1,626	0,349	-	0,127	6,3
37	"	-	0,00	30,80	66,60	1,70	-	0,90	-	0,000	1,880	4,065	0,000	1,880	0,104	-	0,055	6,1
40	"	-	0,00	29,90	66,00	1,70	-	2,40	-	0,000	1,825	4,028	0,000	1,825	0,104	-	0,146	6,1
41	"	-	0,00	34,40	60,70	3,30	-	1,60	-	0,000	2,134	3,766	0,234	1,901	0,205	-	0,099	6,2
42	"	-	0,00	43,20	56,80	0,00	-	0,00	-	0,000	2,592	3,408	0,592	2,000	0,000	-	0,000	6,0
44	"	-	5,40	27,50	61,40	3,90	-	1,80	-	0,337	1,717	3,834	0,166	1,550	0,243	-	0,112	6,2
46	"	-	0,00	38,60	55,70	1,10	-	4,50	-	0,000	2,344	3,383	0,617	1,727	0,067	-	0,273	6,1
15	"	-	2,30	27,80	68,00	1,50	-	0,50	-	0,140	1,692	4,138	0,000	1,692	0,091	-	0,030	6,1
36	"	-	0,00	26,60	71,90	0,90	-	0,60	-	0,000	1,610	4,353	0,000	1,610	0,054	-	0,036	6,1
38	"	-	0,00	27,10	71,50	0,90	-	0,50	-	0,000	1,641	4,329	0,000	1,641	0,054	-	0,030	6,1
39	"	-	0,00	34,40	60,70	3,30	-	1,60	-	0,000	2,134	3,766	0,234	1,901	0,205	-	0,099	6,2

</

An.	Type	Mg	Al	Si	K	Fe	Mg	Al	Si	AlV	Al VI	K	Fe	Fe/Fe+Mg
7	53CT	3,70	28,20	30,60	-	37,50	0,740	5,640	6,120	1,880	3,760	-	7,500	0,9
8	"	3,70	28,00	31,80	-	36,40	0,740	5,600	6,360	1,640	3,960	-	7,280	0,9
39	"	5,40	30,70	33,40	-	30,40	1,080	6,140	6,680	1,320	4,820	-	6,080	0,8
12	"	5,60	32,70	33,60	-	28,10	1,120	6,540	6,720	1,280	5,260	-	5,620	0,8
28	"	5,50	31,00	35,70	0,10	27,70	1,100	6,200	7,140	0,860	5,340	0,020	5,540	0,8
38	"	4,50	29,40	36,20	-	29,90	0,900	5,880	7,240	0,760	5,120	-	5,980	0,9
42	"	5,60	29,80	36,90	-	27,80	1,120	5,960	7,380	0,620	5,340	-	5,560	0,8
20	54CT	4,70	31,20	32,30	-	31,90	0,940	6,240	6,460	1,540	4,700	-	6,380	0,9
38	"	5,10	26,40	33,80	-	34,60	1,020	5,280	6,760	1,240	4,040	-	6,920	0,9
39	"	9,40	28,10	39,20	-	23,40	1,880	5,620	7,840	0,160	5,460	-	4,680	0,7
40	"	9,00	28,50	39,80	0,30	22,50	1,800	5,700	7,960	0,040	5,660	0,060	4,500	0,7
22	58CT	5,30	31,90	36,20	0,40	26,10	1,060	6,380	7,240	0,760	5,620	0,080	5,220	0,8
40	"	4,90	29,90	36,50	0,30	28,40	0,980	5,980	7,300	0,700	5,280	0,060	5,680	0,9
14	"	4,90	27,70	36,80	0,30	30,40	0,980	5,540	7,360	0,640	4,900	0,060	6,080	0,9
16	"	5,20	29,00	37,60	0,50	27,70	1,040	5,800	7,520	0,480	5,320	0,100	5,540	0,8
15	"	5,10	30,30	37,70	-	26,90	1,020	6,060	7,540	0,460	5,600	-	5,380	0,8
31	"	5,10	30,00	38,10	0,50	26,40	1,020	6,000	7,620	0,380	5,620	0,100	5,280	0,8
27	"	5,30	28,90	39,00	0,40	26,40	1,060	5,780	7,800	0,200	5,580	0,080	5,280	0,8
45	59CT	10,70	28,00	33,80	-	27,50	2,140	5,600	6,760	1,240	4,360	-	5,500	0,7
43	"	11,70	28,20	36,50	-	23,50	2,340	5,640	7,300	0,700	4,940	-	4,700	0,7

Tableau 19 : Analyses STEM des argiles ferro-magnésiennes de type chlorite et formules structurales correspondantes.

Pole chloritique																
An.	Type	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	% Chl.	% Ill.	Δ Mg	Δ Al	Δ K	Δ Ti	Δ Fe	Δ Cat.	Δ ch.
22	53CT	5,70	28,30	40,20	0,30	-	25,70	94	6	0,14	-0,26	-0,04	-0,19	0,18	-0,17	-0,94
43	"	5,10	32,60	40,90	-	-	21,40	90	10	0,05	0,52	-0,11	-0,18	-0,49	-0,21	-0,15
35	"	6,20	27,30	42,10	-	0,90	23,50	84	16	0,33	-0,69	-0,14	0,01	0,25	-0,24	-1,01
34	"	6,20	27,80	42,30	0,60	1,00	22,10	83	17	0,34	-0,91	-0,02	0,03	0,02	-0,54	-1,91
21	"	4,80	28,00	47,00	-	-	20,10	59	41	0,29	-1,13	-0,23	-0,12	0,87	-0,32	-1,78
39	54CT	9,40	28,10	39,20	-	-	23,40	99	1	0,83	-0,18	-0,08	-0,20	-0,55	-0,18	-0,86
40	"	9,00	28,50	39,80	0,30	-	22,50	96	4	0,86	-0,17	-0,09	-0,19	-0,57	-0,16	-0,78
21	"	6,50	29,60	40,00	-	-	23,90	95	5	0,29	-0,02	-0,10	-0,19	-0,23	-0,25	-0,80
14	"	4,20	28,70	40,30	-	-	26,80	93	7	-0,16	-0,02	-0,10	-0,19	0,43	-0,04	-0,38
42	"	4,40	29,60	40,70	0,60	-	24,80	91	9	-0,10	-0,06	0,01	-0,18	0,13	-0,20	-0,83
41	"	6,80	25,70	44,80	-	1,40	21,20	70	30	0,58	-1,33	-0,19	0,14	0,51	-0,29	-1,44
11	58CT	5,70	27,80	41,60	1,10	1,40	22,30	87	13	0,21	-0,53	0,09	0,11	-0,13	-0,25	-0,90
23	"	4,60	31,30	41,70	0,70	-	21,60	86	14	-0,01	0,16	0,01	-0,17	-0,24	-0,25	-0,69
Pole illitique																
2	53CT	3,80	33,00	53,90	2,20	-	7,00	16	84	0,15	-0,28	-0,13	-0,01	0,14	-0,13	-0,43
10	"	3,20	31,90	51,60	3,70	-	9,70	25	75	0,09	-0,26	-0,10	-0,01	0,18	-0,10	-0,38
23	"	3,20	27,00	52,20	0,30	-	17,30	32	68	0,22	-1,94	-0,26	-0,06	1,70	-0,34	-2,48
31	59CT	7,60	27,90	50,60	2,90	-	11,00	32	68	0,34	-0,47	-0,12	-0,02	0,14	-0,13	-0,65
32	"	6,30	28,90	51,30	2,30	-	11,20	30	70	0,26	-0,43	-0,17	-0,02	0,18	-0,18	-0,66

Tableau 20 : Analyses STEM et estimation de la proportion de chlorite et d'illite (méthode de calcul basée sur l'équilibration du silicium). Les Δ éléments et Δ charge des termes à chlorite ou à illite dominante sont calculés respectivement sur la base de 20 cations et de 6 cations. Une partie du silicium excédentaire peut cependant être expliqué en terme d'absorption des autres éléments.

XIII

N°	Ech. (Localité)	Type	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Mn ppm	Ba ppm	Sr ppm	CaCO3 %
1	M1 (BEAUVOISIN)	M	26	16	94	2,51	9	61	224	30	288	-
2	M2 (s. Cuesta C)	M	19	16	84	2,47	10	39	454	40	269	-
3	M3 (s. Cuesta C)	M	22	13	100	2,50	13	50	492	30	275	-
4	M4 (s. Cuesta C)	M	22	15	89	2,41	8	42	1721	40	309	-
5	M5 (s. Cuesta C)	M	49	21	114	2,68	13	49	573	60	258	-
6	M6 (JONCHIER)	M	20	17	96	3,01	15	45	1286	50	251	-
7	M7 (JONCHIER)	M	25	18	97	3,11	17	53	1194	100	252	-
8	M8 (ECLUSE)	M	22	15	70	2,75	13	45	616	20	231	-
9	M9 (PROPIAC)	M	14	25	151	2,06	7	18	439	40	304	-
10	M10 (BLAYOS)	M	26	7	31	3,41	15	39	1178	20	196	-
11	M11 (PROP./AUZ.)	M	21	5	43	3,21	14	41	1279	20	115	-
12	M12 (D142)	M	23	11	80	1,80	11	33	1286	20	277	-
13	M13 (D147)	M	16	15	73	2,59	11	27	349	30	266	-
14	M14 (SAVOYANNE)	M	14	9	70	1,77	7	22	389	30	372	-
15	M15 (SIAS)	M	18	12	76	2,36	9	40	486	70	377	-
16	M16 (N.PREYRAUDS)	M	19	16	84	2,53	9	44	550	40	391	-
17	M17 (C.PREYRAUDS)	M	20	13	91	2,62	11	47	753	40	383	-
18	M18 (∂ PREYRAUDS)	M	18	15	89	2,56	10	43	518	50	233	-
19	M19 (R. PREYRAUDS)	M	23	20	75	3,26	16	43	1691	20	196	-
20	M20 (PY b18-19)	M	21	15	90	2,87	11	48	507	80	209	-
21	M21 (PY b-13)	M	22	15	81	2,36	11	42	404	40	407	-
22	M22 (PY b3-4)	M	24	16	83	2,45	11	50	659	50	363	-
23	M23 (PY b-3)	M	23	14	94	2,50	12	46	654	60	385	-
24	M24 (PY b-13)	M	25	17	90	2,79	14	56	592	30	220	-
25	M25 (ROCHE/BUIS)	M	20	14	96	2,35	11	44	581	40	160	-
26	M26 (ID CD515)	M	63	18	109	2,98	11	50	558	20	186	-
27	M27 (ST JULIEN)	M	22	17	93	2,95	13	46	1510	20	220	-
28	M28 (BUIS-L.-B.)	M	18	10	81	2,13	8	39	489	50	487	17,50
29	M29 (PROX BU2)	M	23	17	94	2,93	15	46	1705	40	226	5,50
30	M30 (RESERVOIR)	M	21	15	104	3,06	16	47	1290	60	200	-
31	M31 (PROYAS)	M	19	16	98	2,81	14	43	1309	30	246	-
32	M32 (PROYAS)	M	19	15	83	2,48	13	40	1077	40	231	-
33	M33 (PROYAS)	M	19	20	88	3,03	14	44	1054	30	160	-
34	M34 (PAS-DE-BEYNEST)	M	20	49	150	2,13	10	30	484	70	256	-
35	M35 (GEANT)	M	14	13	72	4,29	6	42	1568	90	293	-
36	M36 (AIGUIERE)	M	22	13	90	2,53	8	52	581	30	156	-
37	M37 (BERGERIE)	M	25	13	99	2,39	10	58	773	30	192	-
38	M38 (SUZETTE)	M	23	12	93	3,00	12	53	738	50	205	-
39	M39 (PIE LOUBAUD)	M	21	13	81	2,51	8	44	834	30	292	-
40	M40	M	18	11	81	2,11	10	35	1370	60	247	-
41	BU11 (BUIS-I.-B.)	C	10	9	44	1,08	6	24	1073	1500	540	77,50
42	BU11	MC	20	20	86	2,58	10	70	682	50	264	12,50
43	BU11 INF 20CM	M	25	12	67	2,36	9	46	715	30	290	-
44	BU11 LAT 50CM	M	21	15	95	2,48	10	51	695	30	282	12,25
45	BU14 (BUIS-I.-B.)	C	11	20	66	2,22	7	61	2217	900	1320	61,50
46	BU14	MC	21	32	92	4,54	30	88	1611	60	196	13,00
47	PY56 (PREYRAUDS)	C	8	15	40	1,27	6	21	1636	290	550	-
48	PY56 BANC PERIF.	CC	21	10	90	7,49	7	51	897	60	183	-
49	PY56 NOD. PERIF.	N	9	6	39	1,09	4	16	2507	190	308	-
50	PY56	M	22	16	108	3,27	14	68	846	470	592	-
51	PY56 INF. 1M	N	9	11	46	1,08	11	42	1194	1500	820	-
52	PY56 ALTERATION	C	12	30	44	7,41	10	48	990	230	820	-
53	VR1 (VERTEAURE)	C	8	9	39	0,94	6	20	1189	1300	410	-
54	VR1	M	15	20	86	3,08	13	53	1748	350	231	-
55	VR1	MC	17	20	85	3,28	13	58	1754	120	204	-
56	VR2 (VERTEAURE)	C	7	7	37	1,17	4	14	1464	700	2000	-
57	VR2	M	18	16	89	3,40	15	48	2220	1000	6650	-

XIV

N°	Ech. (Localité)	Type	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Mn ppm	Ba ppm	Sr ppm	CaCO3 %
58	PRO1 (PROYAS)	C	10	7	75	1,30	7	20	1000	800	2050	-
59	PRO1	MC	19	18	72	2,61	12	56	1175	130	577	-
60	PRO2 (PROYAS)	C	7	4	32	0,85	2	10	1960	500	7960	-
61	PRO2	MC	10	9	55	1,47	3	21	255	510	28000	-
62	PRO2	M	15	13	85	2,31	8	37	304	70	396	-
63	PB1 (PAS-de-BEYNEST)	C	12	32	106	0,73	2	11	916	700	9600	-
64	PB1	M	13	37	180	2,21	10	35	532	200	179	-
65	ESP1 (ESPRAU, GAP)	C	9	8	56	0,79	4	22	423	800	2300	-
66	ESP1	MC	16	13	62	1,75	6	41	350	140	477	-
67	ESP1	M	16	15	83	2,24	6	47	386	150	810	-
68	ESP1	M	18	15	77	2,28	9	42	281	40	210	-
69	OZ1 (Ch.d'OZ, GAP)	C	8	6	48	0,83	3	13	776	700	428	-
70	OZ1	MC	19	10	84	2,17	7	42	434	30	277	-
71	OZ1	M	16	11	76	1,83	6	32	401	40	244	-
72	OZ2 (Ch.d'OZ, GAP)	C	9	10	84	8,30	1	11	1242	20	241	-
73	OZ2	C	10	5	39	0,68	3	11	281	70	355	-
74	OZ2	MC	21	5	44	2,07	7	36	295	40	236	-
75	BU2 (BUIS-I.-B.)	C	11	21	44	2,00	10	63	1605	700	3140	61,25
76	BU7 (BUIS-I.-B.)	C	13	19	62	2,50	25	69	1506	470	2280	69,50
77	BU8 (BUIS-I.-B.)	C	9	10	37	0,96	9	19	2317	1900	1290	77,50
78	BU9 (BUIS-I.-B.)	C	9	7	73	1,11	6	35	885	320	950	67,00
79	SI1 (SIAS)	C	8	10	36	0,95	6	32	656	80	281	63,00
80	SI2 (SIAS)	C	9	8	47	1,10	8	27	1442	700	273	65,00
81	PY2 (PREYRAUDS)	C	9	6	63	1,70	3	17	1441	600	322	59,00
82	PY7 (PREYRAUDS)	C	7	7	62	0,79	5	17	597	600	686	64,75
83	PY15 (PREYRAUDS)	C	10	15	49	1,13	16	44	816	1300	1500	-
84	PY23 (PREYRAUDS)	C	8	7	43	0,68	5	14	1051	1200	2730	-
85	BL8 (BLAYOS)	C	27	12	1120	0,77	5	13	2372	2700	668	-
86	PR6 (PROYAS)	C	16	6	397	0,69	3	12	428	1000	10100	-
87	PB3 (PAS-de-BEYNEST)	C	39	170	114	1,68	12	40	1516	650	11700	-
88	GE1 (GEANTS)	C	9	17	45	1,16	8	23	1071	1700	2400	-
89	XX	C	7	7	47	1,72	6	20	737	50	617	-
90	COR 0 (CORNILLAC)	C	6	6	45	1,39	4	13	735	70	438	-
91	BU BANC C.in C.	CC	9	9	41	8,60	3	19	2550	80	336	-
92	PY BANC C.in C.	CC	8	6	30	0,61	2	10	2372	40	191	-
93	PY (+2M)	M	19	16	82	2,73	12	56	704	20	376	-
94	PY (+1M)	M	21	14	110	2,15	10	44	654	20	424	-
95	PY (-)	M	17	11	87	1,41	6	25	792	20	290	-
96	PY (-1M)	M	19	10	85	1,81	9	35	748	20	272	-
97	PY (-2M)	M	20	10	103	2,14	12	47	626	50	480	-
98	BL FIL. COEUR	F	7	13	26	1,13	2	7	1436	1900	3500	-
99	BL FIL. CROUTE	F	18	11	138	5,97	9	34	3074	50	340	-
100	BL FIL. CALC. GRIS	F	27	12	152	2,93	9	29	1376	50	271	-

Tableau 21 : Analyses sur roche totale de marnes et de cortex argilocarbonatés de concrétions.

Référence échantillon	Microthermométrie				Analyse Raman des phases gazeuses			
	Inclusion	Tb	Ts	Tf CO ₂	Th CO ₂	d CO ₂	X _{CO₂}	X _{N₂}
Suzette								
Quartz	primaires	+ 330	+ 360	- 56,1	+ 11 à + 22 L	0,80	100%	nd
Dolomite 1731	primaires	+ 310	+ 330	pas visible X _{CO₂} ≤ 1,6 Mole %			100%	nd
La Plâtrière								
Dolomite	primaires	+ 180	+ 240	pas visible X _{CO₂} ≤ 1,6 mole %			100%	nd
Quartz	primaires 1 phase gaz	nd dec.	nd	- 56,1	+ 14 à + 29 L	0,80	100%	nd
Albite 16312	primaires	+ 255	+ 265	pas visible X _{CO₂} ≤ 1,6 mole %			100%	
Montaulieu								
Albite 2131	primaires	+ 290	+ 300	- 56,8 à - 58,6	- 2,5 à + 8	* 0,60	nd N ₂ probable	inférieur à 20%
Propiac								
Quartz	primaires	+ 225	** (122) + 245	- 58 à - 60	+ 0,5 à - 20 L	0,85	85% à 91%	9 à 15%
	secondaires	+ 190	> 23,3% NaCl	pas visible			nd	nd
Dolomite	secondaires	+ 115	> " "	pas visible			nd	nd
	secondaires (gaz)	-	-	- 103	sublimation	d N ₂ = 0,27	10%	90%

Tableau 24 : Données des inclusions fluides de minéraux néoformés, considérés comme synchrones des phénomènes halocinétiques d'après Perthuisot et Guilhaumou (1983). Tb = température d'homogénéisation liquide/vapeur en °C - Ts = température de dissolution du cube de halite en °C - TfCO₂ = température de fusion du CO₂ solide en l'absence de clathrate, en °C - Th CO₂ = température d'homogénéisation de la phase carbonique, en °C - dCO₂ = densité de la phase carbonique dans les inclusions essentiellement gazeuses (pas de cube de halite, X_{H₂O} à 10 %) déduite de ThCO₂. * équivalent en densité de CO₂ pour X_{N₂} = 0,1 - ** température de disparition de KCl - dec. = décrépitation - X_{CO₂} et X_{N₂} en % analysés quantitativement en Raman à partir des rapports de surfaces des pics enregistrés dans les phases vapeur homogénéisées des divers types d'inclusions.

	Palette 1	Palette 2
	Carbonates - Sulfates	Sulfures
Poli	1 μ	1 μ
Tension	15 kV	20 kV
Intensité		30 nA
Taille spot	1 μ^2	1 μ^2
Temps de comptage	10 s	20 s
Calcium	Calcite	-
Baryum	Barite	-
Strontium	Célestite	-
Fer	Hématite	Pyrite
Soufre	Barite	Pyrite
Magnésium	Périclase	-
Manganèse	MnTiO ₃	-
Cuivre	Cu natif	Cu natif
Plomb	Galène	Galène
Zinc	Blende	Blende
Cobalt	-	Co métal
Nickel	-	NiO
Arsenic	-	Mispickel
Antimoine	-	Sénarmontite
Sélénium	-	Se natif

Tableau 25 : Conditions analytiques et liste des standards utilisés pour les analyses à la microsonde.

ANNEXE : METHODES
ANALYTIQUES

En dehors des techniques classiques de microscopie optique en transmission et réflexion, les minéraux considérés ont été caractérisés à l'aide d'un certain nombre de techniques physico-chimiques. Les résultats obtenus dépendent parfois des conditions analytiques. Pour faciliter une éventuelle comparaison avec d'autres données de la littérature, nous présentons ici nos propres conditions de mesures. Par ailleurs, certaines techniques sont encore peu familières à de nombreux géologues : cette partie annexe leur permettra donc de mieux comprendre l'intérêt de ces méthodes ou de leurs récents développements.

I. LES METHODES D'ANALYSES CHIMIQUES.

I.1. LA MICROSONDE DE CASTAING.

Cette technique d'analyse s'utilise en routine pour analyser chimiquement les minéraux des roches, particulièrement dans le cas des silicates. Dans notre cas, l'analyse de minéraux non silicatés, de nature différente, a nécessité la création de deux palettes de standards de références, fonction de nos centres d'intérêt. Cette tâche a été réalisée par Mme Veschambres, de l'Institut de Géologie de Clermont-Ferrand, où les analyses ont été faites.

L'Institut de Géologie dispose d'une microsonde CAMEBAX (Cameca), avec trois spectromètres de détection (cristaux TAP, PET, LiF), et un système automatique de traitements des données brutes avec correction (ZAF). Les conditions de mesures sont rassemblées dans le tableau 24.

Les conditions analytiques utilisées peuvent être largement discutées dans le cas des éléments traces. Certains préconisent un long temps de comptage pour permettre un dosage précis des éléments traces, alors que d'autres considèrent que, étant donné la répartition aléatoire du bruit de fond, un faible temps de comptage augmente statistiquement le rapport signal sur bruit. Le

XVIII

débat reste ouvert mais nous avons préféré pour notre part un temps de comptage court, équivalent au temps de comptage utilisé par Willan et Hall (1980), en reproduisant l'analyse pour vérifier sa validité. La grande reproductibilité de nos analyses justifia cette approche.

I.2. L'ANALYSE SUR ROCHE TOTALE.

L'analyse sur roche totale concerne uniquement les cortex argilocarbonatés des concrétions et l'encaissant marneux, broyés au mortier d'agate et tamisés avec une maille de 125 μm .

L'essentiel de ces analyses chimiques a été réalisé en Irlande au Laboratoire "OMAC", grâce au support financier de la COMINCO-France. Neuf éléments ont été dosés après attaque acide. Ils appartiennent principalement à la première série de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) à laquelle s'ajoutent baryum, strontium et plomb. Dans le cadre de cette étude, il importait surtout de déceler des anomalies dans la distribution de ces éléments, significatifs de certains milieux (voir texte).

La méthode de mise en solution par attaque acide ne solubilise pas des minéraux tels que la barite, la célestite (Deer et al., 1967). L'inadéquation de la méthode donne cependant à nos résultats une plus grande valeur, puisque certains dosages du baryum et du strontium sont particulièrement anomaux par rapport au fond moyen.

Quelques analyses complémentaires proviennent du Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison). Elles intéressent la même série d'éléments, ainsi que le silicium, le calcium, le chrome, le titane, l'argent et le thorium. Malheureusement, la précision de ces résultats laisse parfois à désirer, de sorte qu'ils sont difficilement utilisables.

Le dosage des carbonates a été fait par calcimétrie sur les mêmes matériaux (titrimétrie : acide chlorhydrique 1N - soude 1N).

I.3. L'ANALYSE ISOTOPIQUE.

Cinq analyses isotopiques du soufre (^{34}S) ont été effectuées (en double) au Laboratoire de Spectrométrie de masse de la SNEA(P). Elles intéressent trois pyrites et deux barites (s.l.), correspondant à trois concrétions différentes. Les données brutes ont été rapportées à la troïlite du Canyon Diablo (CDT). La précision obtenue est de l'ordre de 0,3 %. Ces données isotopiques restent cependant limitées et aucune étude thermométrique complémentaire n'a pu être entreprise (en raison de son coût).

L'échantillonnage des pyrites a nécessité une séparation des minéraux à la liqueur de Clérici, grâce au concours de Mme Emeri du Laboratoire de Pétrographie de Lyon. Les poudres analysées correspondent à une fraction inférieure à 50 μm .



Une dizaine d'analyses isotopiques de carbone (^{13}C) et d'oxygène (^{18}O) a été réalisée par C. Pierre au Laboratoire de Géologie Dynamique de l'Université Paris VI (S.O.H.O.). Elles concernent les deux types majeurs de calcite (cf texte), le cortex argile carbonaté et la marne encaissante dans le cas de différentes concrétions. Les données brutes ont été rapportées au standard PDB.

I.4. L'ANALYSE DES TERRES RARES ET DE L'YTTRIUM.

Le dosage de dix terres rares (La, Ce, Nd, Gd, Sm, Dy, Er, Eu, Yb, Lu) et de l'yttrium a été effectué au Laboratoire d'Analyse du C.R.P.G. par émission à la torche à plasma (I.C.P.). Cette technique d'analyse, moins onéreuse que l'activation neutronique, montre cependant de bonnes corrélations avec celle-ci (Jebrak et al., 1985). Les résultats de cette étude montrent, cependant, que cette méthode n'est pas très adaptée pour le dosage de faibles quantités de terres rares dans des carbonates (cf. texte p 61).

Les échantillons analysés ont été finement broyés au mortier d'agate et tamisés, de manière à disposer d'une fraction inférieure à $75\ \mu\text{m}$ (2 grammes). Les poudres correspondaient à différents matériaux carbonatés (calcite centrale et cortex argilocarbonaté), ainsi que les roches encaissantes. La quantité nécessaire à l'analyse empêchait toute étude de la frange calcitique. La mise en solution des cristaux de barite (s.l.) est encore impossible, en routine, à l'heure actuelle ; nous ne disposons donc pas des données concernant ces minéraux.

I.5. L'ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES.

L'étude des inclusions fluides concerne principalement les sulfates et les quartz ; les carbonates des concrétions possèdent malheureusement des inclusions fluides de trop petite taille. Les minéraux étudiés étaient sous deux formes, selon leur taille et leur habitus : en lames minces polies ou en lames de clivage des minéraux.

Elle a été menée au Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure par N. Guilhaumou. L'analyse thermo-optique ou micro-thermométrie (et microcryoscopique) est réalisée sur un microscope optique classique, équipé d'une surplatine de fabrication artisanale, semblable à celle de la Société CHAIX MECA (Guilhaumou, 1982). La précision des mesures de température est du même ordre ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). La taille limite des inclusions fluides analysables est de $2\ \mu\text{m}$, du fait des transferts thermiques entre la préparation et l'objectif, plus rapproché dans le cas d'un fort grossissement. La température minimale (-192°C) est obtenue grâce à une canne de pressurisation qui permet une alimentation directe en azote liquide.

Cette méthode permet d'obtenir plusieurs types de renseignements concernant les conditions de température-pression et salinité des fluides parents des minéraux étudiés. La

présence d'hydrocarbures dans les inclusions est décelée grâce au phénomène de fluorescence qui leur est propre.

La température d'homogénéisation des inclusions fluides (T_H) correspond à la température minimale de cristallisation du minéral qui piège au cours de sa croissance des bulles de fluides nourriciers. Elle est obtenue par chauffage de l'inclusion. Cette technique peut s'appliquer aux inclusions fluides d'hydrocarbures. La différence entre les températures mesurées pour les deux types d'inclusions est une fonction directe et linéaire de la pression, du fait de la différence de compressibilité entre les deux fluides. On peut ainsi estimer la pression qui prévalait au moment de la cristallisation.

La microcryoscopie permet, en mesurant l'écart à la température idéale de précipitation de la halite, de déterminer la salinité de la solution piégée. Celle-ci s'exprime en équivalent NaCl, puisqu'il n'est pas possible de distinguer les différents sels chlorurés. Une estimation de ces autres sels chlorurés est cependant possible grâce à la température de fin de fusion de la glace.

Parallèlement, l'analyse quantitative par microspectrométrie RAMAN (microsonde moléculaire à laser MOLE) permet de distinguer et quantifier, sans destruction, les gaz, les solides et les ions polyatomiques (sauf les sels ioniques comme NaCl) présents dans les inclusions fluides. Cette technique de dosage a été utilisée par N. Guilhaumou au Laboratoire du GIS (CNRS) d'Orléans.

I. LES METHODES PHYSIQUES DE CARACTERISATION.

II.1. LA DIFFRACTION DES RAYONS X.

La principale méthode physique utilisée dans le cadre de cette étude est la diffractométrie des rayons X sur poudres. Cette technique offre un triple intérêt pour le minéralogiste-cristallographe. En effet, outre la caractérisation rapide des phases minéralogiques présentes dans la poudre étudiée, elle permet de faire une analyse semi-quantitative des phases majeures (automatisation interactive) et de recalculer les paramètres cristallographiques du minéral par affinement de maille.

Le diffractomètre de poudre du Centre de Diffractométrie de Lyon I est un Siemens D.500 à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,540510 \text{ \AA}$) et monochromateur arrière en graphite, piloté par un système informatique DACO MP. L'appareil fonctionne sous 25 kV et 15 mA. L'appareil est équipé d'un passeur d'échantillon automatique. Les données brutes sont enregistrées et stockées grâce à un système informatique DIGITAL PDP 11/23+ qui permet une exploitation puissante des résultats.

Différents logiciels sont disponibles :

- un logiciel de traitement des spectres (position, largeur à mi-hauteur et intensité intégrée des pics) : **.IDR**.
- un logiciel d'identification des phases cristallines, permettant également une analyse semi-quantitative directe : **.COMSEARCH**
- un logiciel d'identification basé sur l'ensemble du fichier JCPDS : **.JCPSEARCH**
- un logiciel de déconvolution de pics : **.FIT**
- un logiciel d'affinement de maille : **.APPLE** (Appleman).

a) Détermination des minéraux argileux sur lames orientées.

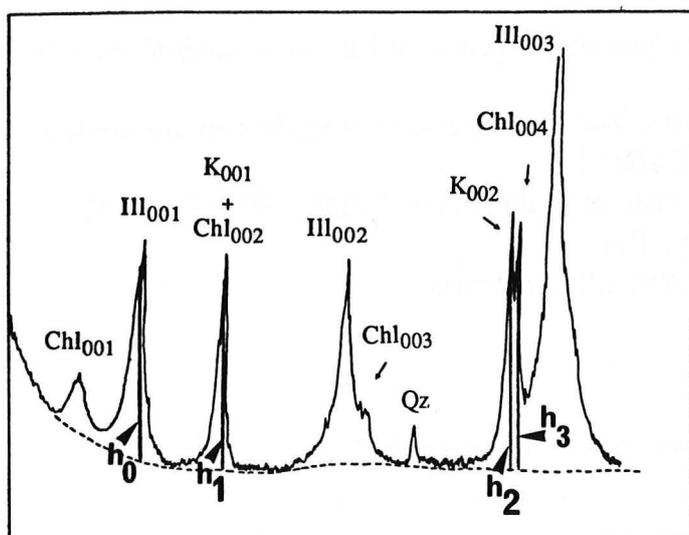
Dans le cadre d'une comparaison entre le cortex argilo-carbonaté et l'encaissement marneux (cf. texte), l'étude de la fraction argileuse inférieure à 2 μm , considérée comme la plus significative, a été effectuée à partir de lames orientées. Cette méthode de préparation permet de bien séparer les différents types d'argiles puisque seules les réflexions (001) représentatives de la distance interfoliaire selon l'axe c sont enregistrées.

L'échantillon est au préalable décarbonaté avec une solution normale d'acide acétique pendant un temps minimal pour éviter le plus possible les modifications des populations argileuses. Le mélange est ensuite abondamment rincé et centrifugé plusieurs fois ($v = 1500 \text{ t / mn}$ et $t = 5 \text{ mn}$) avec de l'eau distillée jusqu'à défloculation. Le défloculat est à son tour centrifugé 45 mn à 3800 t / mn, puis remis en solution et sédimenté 1 h 40 mn. La partie sommitale du mélange décanté correspond à la fraction inférieure à 2 μm . Elle est prélevée et centrifugée dans les conditions précédentes. Le culot d'argile obtenu est étalé sur une lame de verre munie d'une encoche ; les minéraux en feuillets se répartissent ainsi parallèlement au plan de la lame.

La lame fabriquée est séchée et passée au diffractomètre telle quelle. Puis, après avoir été saturée à l'éthylène-glycol pendant une journée dans le but d'expanser les feuillets gonflants de certaines argiles (smectites, interstratifiés,..), elle est repassée au diffractomètre.

Une troisième étape consiste à chauffer la lame pendant 4 h à 490°C ou 550°C. Le premier chauffage entraîne la déstabilisation des smectites, des kaolinites et des chlorites ferreuses tandis que persistent l'illite et la chlorite magnésienne (la dégradation du feuillet brucitique intervient au-delà de 650°C ; Caillère et al., 1982).

L'estimation des proportions relatives d'argiles (hors interstratifiés) a été effectuée selon une méthode empirique de mesure de hauteurs de pics pour pouvoir comparer avec les données de la littérature sur les Terres Noires (Dunoyer de Segonzac et al., 1966 ; Artru, 1972).



$$H_{\text{Chl}} = (h_1 \cdot h_3) / (h_2 + h_3) \text{ et } \%_{\text{Chl}} = 100 \cdot H_{\text{Chl}} / H$$

$$H_{\text{K}} = (h_1 \cdot h_2) / 2(h_2 + h_3) \text{ et } \%_{\text{K}} = 100 \cdot H_{\text{K}} / H$$

$$\% \text{ Ill} = 100 \cdot h_0 / H$$

$$H = h_0 + H_{\text{Chl}} + H_{\text{K}}$$

L'étude sur lames orientées a été faite avec les conditions standards suivantes :

- de 3 à 30° en 2θ
- comptage pas-à-pas, pas de 0,016° / s.

b) La détermination des minéraux sur lames non orientées.

L'étude en diffraction RX de lames non orientées permet l'obtention de toutes les distances interréticulaires (hkl) des minéraux de la poudre et leur identification. Un nombre croissant de phases minérales augmente considérablement la difficulté et les possibilités d'erreur. Cependant les possibilités de l'appareillage permettent la détection de phases représentant un pourcentage pondéral limité de la préparation, si elles sont bien cristallisées.

Dans le cas des argiles, cette technique permet de préciser le polymorphisme de certains minéraux (illite 1M, 2M1...). Elle impose un balayage goniométrique très étendu (jusqu'à 65° environ) pour atteindre la raie (060) des argiles, particulièrement significative. Dans le cadre de notre comparaison cortex-encaissant, nous nous sommes limités à la première étape en lames orientées, à cause de la contrainte liée au temps.

Cette technique facilite en tout cas la caractérisation rapide des phases minérales d'une poudre comme dans le cas du cortex ou d'assemblages minéraux confus. Les paramètres de la maille cristalline sont une fonction directe des substitutions chimiques dans le minéral (loi de Wégart). Ceci se traduit sur le spectre de rayons X par un léger décalage des pics, à l'inverse d'un mélange cryptocristallin entre deux produits où ceux-ci montrent des pics parfaitement bien placés (e.g. Blount, 1974 ; pour la solution solide barite-célestite). Une solution solide peut donc être appréhendée par la connaissance précise des paramètres cristallins du minéral, dans la mesure où il existe une étude expérimentale préalable (e.g. Boström et al., 1967 ; pour la solution solide barite-célestite) et où les substitutions sont limitées à un échange entre deux

cations... Cette démarche est particulièrement valable dans le cas de minéraux à composition relativement simple comme la barite (BaSO_4) et la célestite (Sr SO_4) que nous avons testées.

La technique d'affinement de maille se fait sur lames non orientées avec un standard interne, comme le quartz. Il est en effet nécessaire de "caler" précisément le spectre pour être sûr de la validité des résultats par rapport aux pics théoriques des pôles purs. Les conditions de mesures sont les suivantes :

- 20° - 60° .
- comptage pas à pas, pas de mesure $0.016^\circ / \text{s}$.

Le programme **.APPLE** impose un certain nombre de raies significatives, suivant la symétrie du minéral, que nous avons fixées à 9 pour que le résultat ait une certaine cohérence. Il reprend le fichier créé par mesure, auquel il faut soustraire manuellement les raies parasites ou incertaines des autres minéraux pour ne pas fausser le calcul (estimation arbitraire de l'utilisateur aux vues des distances interréculaires). L'utilisateur introduit les paramètres de maille du pôle pur le plus proche.

L'appareil compare les positions des raies théoriques et des raies mesurées, en incrémentant chaque fois les paramètres cristallins. Cet affinement se fait en dix cycles maximum, et une maille cristalline est proposée quand le calcul converge. La connaissance de la démarche informatique relative aux calculs effectués n'est malheureusement pas disponible du fait de la compilation ; elle permettrait de lever certaines ambiguïtés sur la logique du système. Les résultats très reproductibles (cf. texte) sont en bonne cohérence avec les données chimiques. Ils permettent une analyse de routine, facile à mettre en oeuvre et peu coûteuse.

I.2. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) renseigne sur la morphologie des minéraux. Elle peut se faire sur des poudres ou des cristaux triés et isolés, mais son intérêt majeur réside dans l'étude des minéraux in situ, sur cassure. En effet, la profondeur de champ très importante et l'étendue de la gamme des grossissements (20-50.000) facilitent l'examen de la texture et de la structure de la roche, ainsi qu'un examen de détail des relations entre les minéraux.

Le principe du MEB consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons primaires monocinétiques. La surface irradiée émet des électrons secondaires (interaction inélastique) ou rétrodiffusés (interaction élastique) (voir Willaime, 1987) qui sont récupérés et permettent une reconstitution de la topographie de l'échantillon. Dans le cas de matériaux non conducteurs comme les roches, il est indispensable de recouvrir l'échantillon d'une couche métallique d'or palladium (500 \AA).

Nous avons utilisé le MEB (CAMECA 35 CF) du Centre de microscopie électronique appliquée à la biologie et à la géologie de Lyon-1. La tension d'accélération appliquée dans notre étude était de 15kV. L'étude en MEB a été particulièrement intéressante pour l'étude des sulfures (cf. texte).

II.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (CTEM).

Le microscope électronique en transmission conventionnelle (CTEM) permet d'observer des lames ultra-minces de matériaux minéraux (de quelques Å à 1000 Å), ou des suspensions de poudres déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

La préparation est bombardée par un faisceau électronique auquel est appliquée une tension d'accélération de 100 à 200 kV pour les microscopes d'usage courant. Ainsi accélérés, les électrons interagissent avec la matière, ses couches électroniques et son noyau. Ces interactions sont schématisées sur la figure 74 (Willaime, 1987).

Selon le mode opératoire utilisé, deux types d'observations sont possibles et complémentaires, en mode image et en mode diffraction (Figure 75 ; Wenk, 1976). Pour de plus amples renseignements, le lecteur pourra se reporter aux ouvrages publiés sous la direction de Wenk (1967) et de Willaime (1987).

Le diagramme de diffraction qui se forme dans le plan focal image peut être rapporté sur l'écran et permet, quand la structure atomique est périodique, de caractériser le minéral par son système cristallin et ses paramètres de réseau, ou de renseigner sur son orientation ou l'orientation de ses précipités, macles et défauts, en utilisation interactive avec le mode image (Boudeulle, 1987).

Un détecteur RX peut être couplé au microscope et donner une information chimique complémentaire.

Les microscopes employés pour cette étude sont de type Philips EM 300 (tension d'accélération 100 kV) et Jeol 100 CX (tension d'accélération 100 kV).

L'étude de la fraction argileuse inférieure à 2 microns a été réalisée grâce à des suspensions sur grille, où les argiles sont orientées sur le support (comme dans le cas de la diffractométrie des rayons X). La précision des paramètres mesurés est cependant nettement inférieure à celle obtenue par diffractométrie des RX. Le seul examen des plans (hk0) est donc trop restreint (certaines familles comme celles des illites et des chlorites sont indiscernables par cette méthode).

Cette étude a été complétée grâce à l'inclusion des argiles dans une résine par Ph. Dascotte à l'I.F.P., selon la méthode décrite par Rautureau et al. (1987), permettant ainsi, à partir de coupes minces, d'accéder à la troisième dimension et de connaître le mode d'empilement des feuillets d'argiles selon c.

L'étude de microstructures des minéraux de la minéralisation a été ébauché. Il s'avère que les sulfates montrent une trop grande fragilité, comme les carbonates, mais à un moindre degré, sous le faisceau électronique. L'investigation n'ayant pas un intérêt fondamental pour la

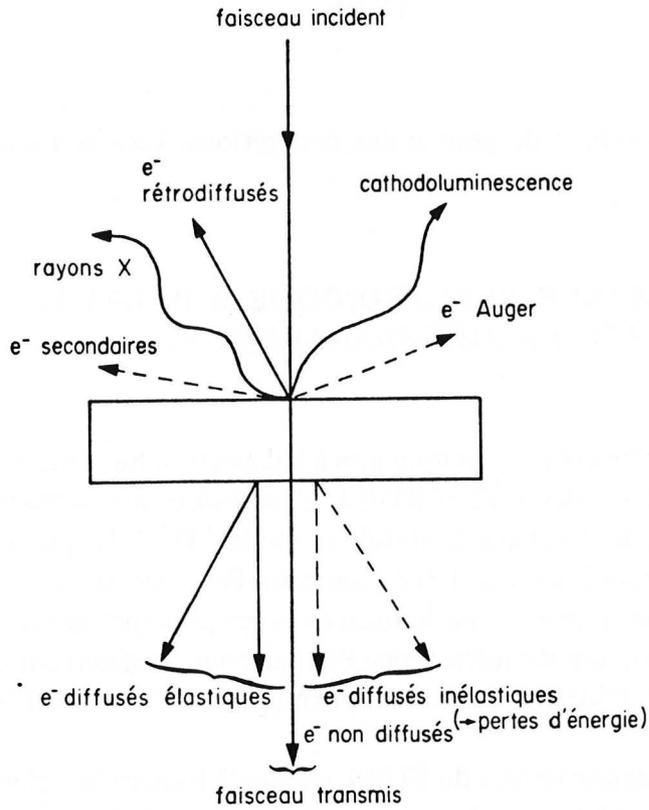


Fig. 74 : Différentes interactions électrons-matières d'après Willaime (1987).

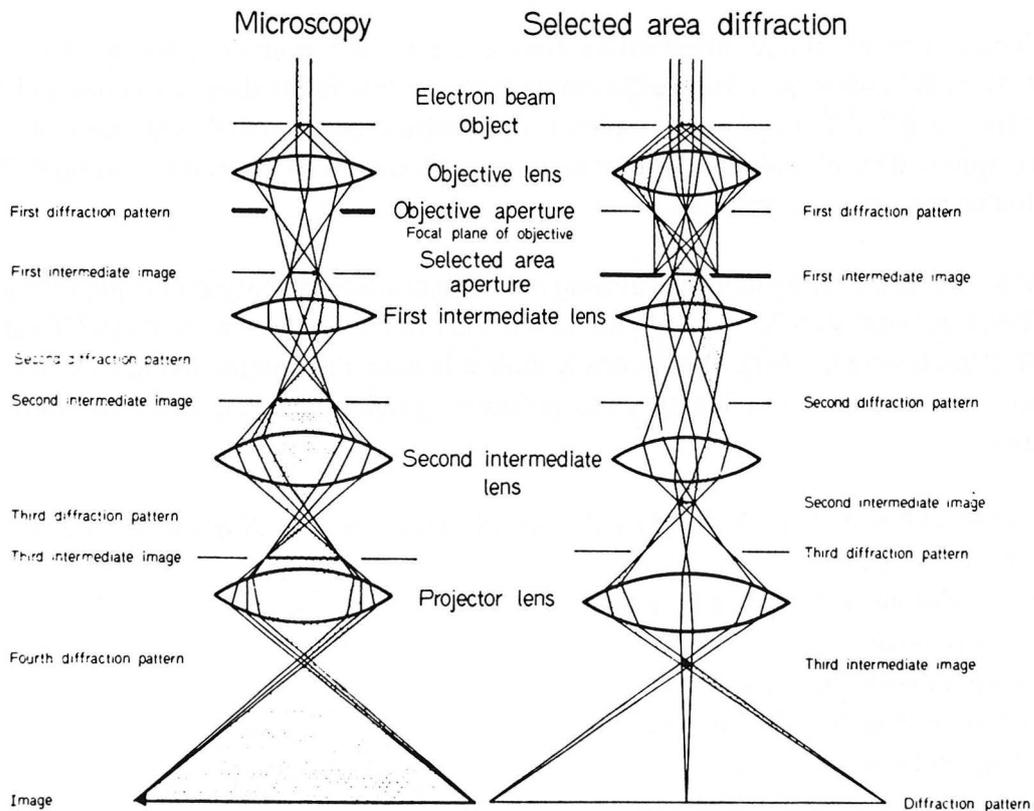


Fig. 75 : Mode diffraction et mode image en microscopie électronique à transmission d'après Wenk, 1976 .

compréhension du problème de genèse des concrétions, l'étude a été suspendue dans un premier temps.

II.4. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE à BALAYAGE EN TRANSMISSION (STEM) ET LA MICRO-ANALYSE X.

Deux types de microscopes électroniques à balayage en transmission sont disponibles ; il s'agit des STEM purs ou des CTEM/STEM, c'est-à-dire de microscopes conventionnels équipés d'un accessoire de balayage et utilisés en mode STEM. Le premier type d'appareil est très performant mais peu répandu du fait de son coût. Pour une même source électronique, les deux types d'appareils montrent des performances et des principes généraux comparables (Van Duysen, 1987). La structure du microscope est par contre totalement différente puisque le colonne d'émission du STEM pur est inversée par rapport au CTEM/STEM.

Le principe de fonctionnement du STEM consiste à balayer la surface de l'échantillon par une sonde qui correspond à l'image d'une source électronique de haute brillance. Une partie des électrons transmis (ou diffractés) est récupérée au delà de la préparation par un détecteur d'électrons (Figure 76) qui émet un signal proportionnel à l'intensité électronique détectée. L'image finale est reconstituée point par point sur l'écran par amplification du signal et synchronisation avec le système à balayage de la sonde (Van Duysen, 1987).

L'utilisation en mode microdiffraction est possible comme pour un microscope conventionnel et la taille de la zone diffractante peut être très faible dans la cas des STEM purs (de l'ordre de 50 Å). Cela peut s'avérer particulièrement intéressant dans le cas de microprécipités, d'exsolutions ou de tout autre microdomaine que la résolution du CTEM en diffraction ne permet pas d'atteindre.

Le STEM présente également l'avantage d'un instrument d'analyse puisque les électrons rétrodiffusés et l'émission X peuvent être traités. Le principe de la microanalyse X est donné figure 76 (Van Duysen, 1987). Les rayons X émis à la suite de l'interaction des électrons avec la matière sont récupérés et les spectres présentés graphiquement, après de nombreuses corrections.

L'étude STEM a été réalisée à l'I.F.P. avec Ph. Dascotte et R. Szymanski avec un STEM pur de type VG - HBS.

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

- tilt horizontal,
- courant maximum : 140 nA,
- temps de mesure : 200 secondes,
- image virtuelle + objectif.

L'utilisation d'un tilt horizontal a été imposée par des problèmes techniques et la qualité des résultats est sans doute légèrement affectée. Seul l'échantillon 59 CT a été étudié en

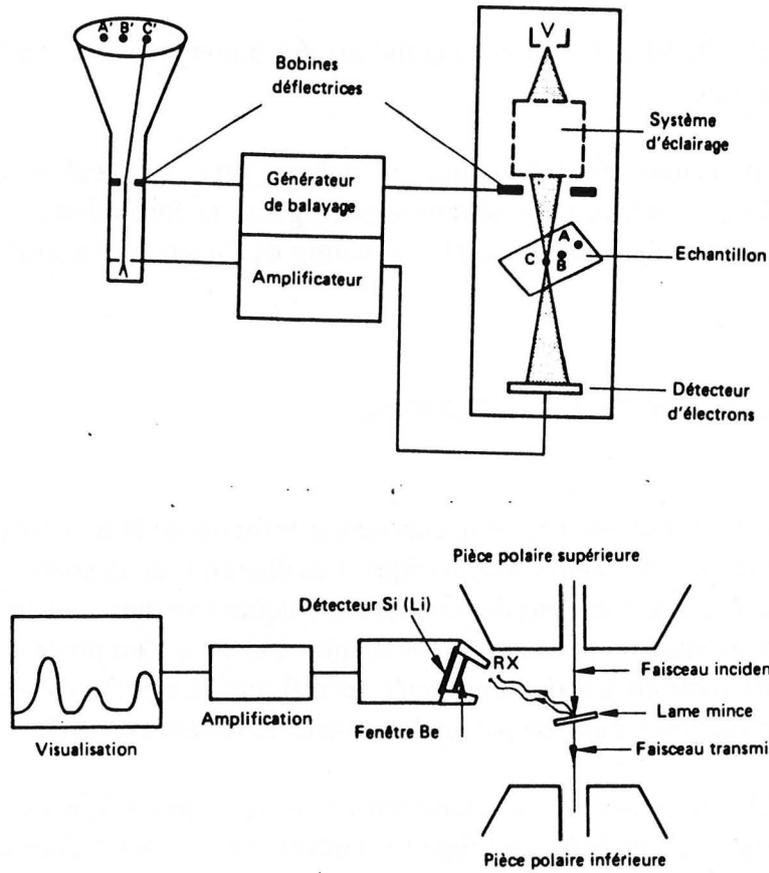


Fig. 76 : Principe de STEM et de la microanalyse d'après Van Duysen, 1987.

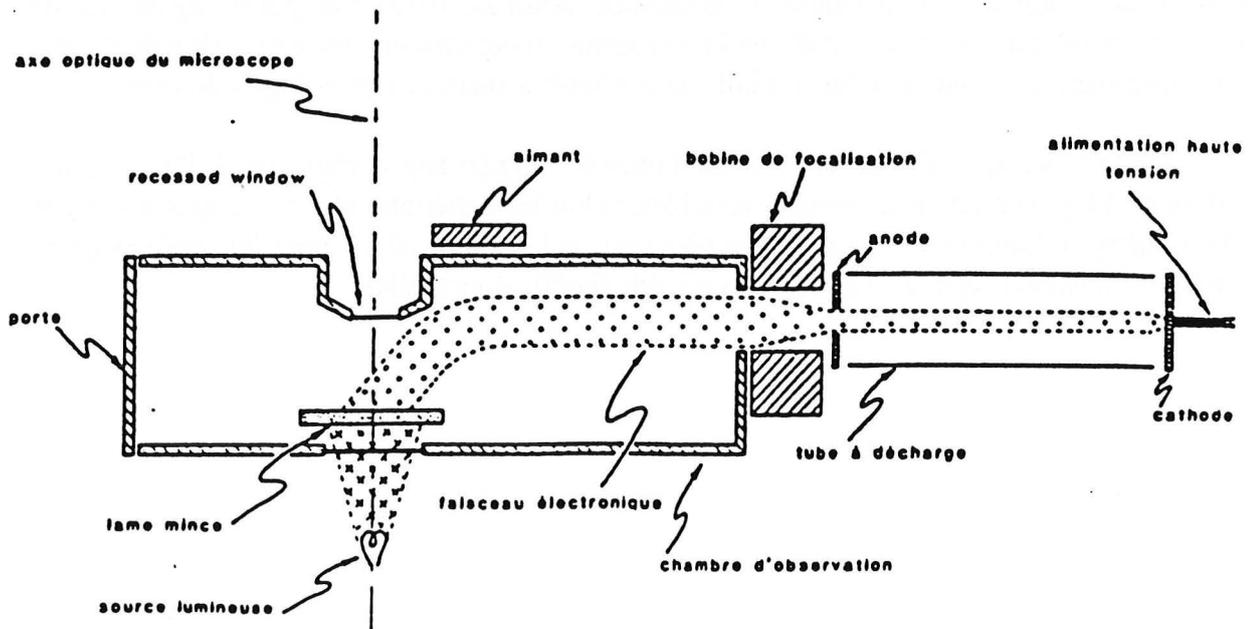


Fig. 77 : Schéma d'un lumicoscope et principe de la cathodoluminescence d'après Amieux, 1982.

condition de tilt 30/30 et l'écart aux conditions des autres mesures rend la comparaison des résultats plus difficile.

Les préparations étudiées sont du même type que celles de la microscopie conventionnelle. Seules les coupes ultraminces d'argiles ont été étudiées dans le but de préciser, en plus de l'analyse chimique ponctuelle, la nature de l'interstratification des feuillets, si elle existait.

II.5. LA CATHODOLUMINESCENCE.

La cathodoluminescence est le phénomène d'émission de la lumière par un cristal lorsque celui-ci est excité par une source électronique. Les électrons de la source interagissent avec la matière (Figure 77). Des électrons des couches atomiques externes sont éjectés et remplacés par des électrons provenant de la bande de conduction à la suite d'un processus de recombinaison électron-trou mettant en jeu des impuretés spécifiques. La perte d'énergie de l'électron se transforme en radiation lumineuse par le phénomène de luminescence (Willaime, 1987).

L'appareil "luminoscope" est monté sur un microscope optique classique. Il possède un canon électronique à cathode froide (Figure 77) qui excite une lame mince de roche à bon poli.

L'observation a été faite au Laboratoire de Géologie de l'Université de Genève par P. Amieux sur un appareil 8200 MK II de Technosyn.

La cathodoluminescence permet de différencier des phases minérales apparemment identiques mais de mode de formation ou de chimie différents, puisqu'il existe un lien très net entre la cristallogénèse et la cathodoluminescence (Amieux, 1982). Elle permet également de préciser les relations entre les minéraux luminescents en donnant une sorte de vision de la lame en trois dimensions, qui peut s'avérer utile dans l'établissement de chronologies douteuses.

Cette technique d'étude est particulièrement adaptée aux carbonates (à l'inverse des sulfates). Elle nécessite des énergies variables, selon les matériaux observés, pour déceler le phénomène de luminescence : 8 kV pour les feldspaths contre 20 kV pour les silicates (cette énergie correspond cependant aux limites de cette famille d'appareils).