



**HAL**  
open science

**Prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique : analyse et reconstitution de l'histoire thermique des Bassins Carbonifère Central des Asturies (Espagne) et Sabinas - Piedras Negras (Coahuila, Mexique)**

Noé Piedad-Sanchez

► **To cite this version:**

Noé Piedad-Sanchez. Prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique : analyse et reconstitution de l'histoire thermique des Bassins Carbonifère Central des Asturies (Espagne) et Sabinas - Piedras Negras (Coahuila, Mexique). Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004. Français. NNT : 2004NAN10155 . tel-01746773

**HAL Id: tel-01746773**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746773v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

Faculté des Sciences

Université Henri Poincaré - Nancy 1

UMR CNRS G2R/7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques

Ecole Doctorale RP2E - Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

**S.C.D. - U.H.P. NANCY 1**  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54801 VILLERS-LES-NANCY Cédex

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1**  
En Géosciences - Environnement  
Par **Noé PIEDAD - SÁNCHEZ**

**Prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique: Analyse et reconstitution de l'histoire thermique des Bassins Carbonifère Central des Asturies (Espagne) et Sabinas - Piedras Negras (Coahuila, Mexique)**

Soutenance publique: le 24 septembre 2004.

Membres du Jury:

Directeur de thèse:

**M. Luis MARTINEZ**, Professeur

Faculté des Sciences,

Université Henri Poincaré, Nancy 1, France

Codirectrice de thèse:

**Mme. Isabel SUÁREZ RUIZ**, Chercheur

Instituto Nacional del Carbón

Consejo Superior de Investigación Científica

(INCAR - CSIC), Espagne.

Rapporteur:

**M. Manuel João LEMOS DE SOUSA**, Professeur

Faculdade de Ciências,

Universidade do Porto, Portugal

Rapporteur:

**M. Juan Ramón COLMENERO NAVARRO**, Professeur

Departamento de Geología

Universidad de Salamanca Espagne

Examineur:

**M. Alain IZART**, Maître de conférences

Faculté des Sciences, Université de Metz, France.

Examineur:

**M. Joerg GRIMMER**, Chercheur

Integrated Exploration Systems, Allemagne

Invité:

**M. Luis Francisco FUENTES PACHECO**, Ingénieur

Exploración y Producción

Petróleos Mexicanos (PEMEX), Mexique

Invité:

**M. Genaro ZIGA RODRIGUEZ**, Ingénieur

Exploración y Producción

Petróleos Mexicanos (PEMEX), Mexique

Invité:

**M. Mario Alberto GUZMÁN VEGA**, Chercheur

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Mexique



## Résumé

C'est la meilleure connaissance de la transformation et de l'évolution de la matière organique pendant la génération des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires qui permettra d'améliorer la prospection du gaz naturel. En envisageant ce problème géologique, l'influence thermique sur la matière organique fut analysée dans deux bassins présentant des caractéristiques différentes (l'âge, la composition de la matière organique, la lithostratigraphie, la profondeur, l'épaisseur des couches de roches, la maturation de la matière organique, etc.) afin de comprendre les processus naturels dans la génération de l'huile et du gaz. Pour étudier ce phénomène géologique, ce travail présente pour la première fois l'étude de la composition chimique et macérale, du rang du charbon et des caractéristiques géochimiques de la matière organique sur les deux bassins sédimentaires: Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Espagne), et le Bassin Sabinas - Piedras Negras (Mexique). Une approche pour élucider l'histoire thermique et l'évolution de la matière organique à travers la modélisation 1D dans les deux bassins est aussi développée.

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies représente un district minier charbonnier important où les charbons vont des charbons bitumineux avec une teneur élevée en matière volatile à l'antracite. L'étude pétrographique et géochimique dans cette région a montré que les charbons correspondent à l'intervalle de la génération de l'huile et du gaz avec une expulsion efficace de l'huile, et ont été formés dans un environnement de marécage avec un faciès riche en vitrinite, une teneur en soufre et en cendres faible et une teneur variable en matière minérale. Pour la reconstruction paléoenvironnementale, les biomarqueurs suggèrent un marécage avec un niveau phréatique relativement haut et un climat humide. Le rang du charbon, la réflectance de la vitrinite et la teneur en matières volatiles dans le bassin montrent une tendance N-S qui peut être corrélée avec les paléotempératures calculées dans ce travail. Ces données suggèrent l'influence de deux gradients thermiques dans la région: Un gradient thermique normal de durée grande et un gradient thermique oblique de durée courte à cause d'un pluton. L'évolution des macéraux du bassin fut observée dans les résidus solides à travers la maturation artificielle: La pétrographie montre que la porosité, la taille du pore, la teneur en vitrinite et en inertinite, et le pouvoir réflecteur de la vitrinite augmentent quand la durée et la température s'accroissent pendant l'expérience. Le modèle METAGAZ-1D fut utilisé pour simuler la production des hydrocarbures dans ce bassin.

Le Bassin Sabinas - Piedras Negras est une région gazière importante et au travers des données de la réflectance de la vitrinite et de la modélisation cinétique des roches mères principales, le bassin montre une diminution du flux de chaleur mesuré depuis le centre vers ses limites. Les épaisseurs des dépôts déterminés avec le modèle suggèrent une évolution d'avant-pays pendant le Crétacé tardif et le début du Paléocène pour ce bassin. Les horsts de socle localisés dans la partie est du bassin paraissent avoir contrôlé la sédimentation et ont diminué les quantités des dépôts dans cette zone. L'histoire thermique simulée indiquerait une anomalie thermique qui expliquerait les profils de maturation observés dans ce bassin. Ce gradient thermique est lié aux corps intrusifs, particulièrement dans la région de Monclova, Coahuila. La simulation et les observations pétrographiques dans ce bassin suggèrent que la génération des hydrocarbures fut principalement provoquée par l'enfouissement, tandis que l'anomalie thermique n'a pas induit une augmentation significative de la production des hydrocarbures.

Ce travail montre l'importance de l'étude de l'évolution thermique dans les bassins sédimentaires et contribuera aux futures études géologiques complémentaires dans les bassins, et spécifiquement à la prospection des hydrocarbures.

**Mots clés:** Carbonifère, Pennsylvanien, Bassin Carbonifère Central des Asturies, Espagne, Bassin Sabinas - Piedras Negras, Mexique, charbon, pétrographie, géochimie, biomarqueur, paléotempérature, maturation artificielle, pyrolyse confinée, simulation cinétique, gaz de charbon, histoire thermique, génération des hydrocarbures, modélisation 1D.

## Abstract

Solid knowledge of the transformation and evolution of organic matter during hydrocarbon generation in sedimentary basins serves to improve natural gas exploration. With this geological problem in mind, the thermal influence on organic matter was analyzed in two basins containing different characteristics (age, composition of organic matter, lithostratigraphy, depth, thickness of the layers of rock, the maturation of organic matter, etc.) in order to understand the natural processes in generating oil and natural gas. With a view to studying this geological phenomenon, this work outlines the study of the chemical and maceral composition, the coal rank and geochemical characteristics of organic matter in these two sedimentary basins for the first time: The Asturian Central Carboniferous Basin (Spain) and Sabinas – Piedras Negras Basin (Mexico). Moreover, an approach to shed light on the thermal history and evolution of organic matter through 1D modeling in the two basins is developed.

The Central Carboniferous Basin in Asturias is an important coal mining area where coal types range from bituminous carbons with high content in volatile matter to anthracite. The petrographical and geochemical study in this region has shown that at the moment of oil and gas exploration, the coals correspond to an efficient expulsion of oil and have been formed in an environment of swamp with a facies rich in vitrinite, low in sulfur and ash and varying in mineral content. As regards the paleoenvironmental reconstruction, the biomarkers suggest a swamp with a relatively high water table and a humid climate. The coal type, the vitrinite reflectance and the volatile matter content in the basin show a N-S trend which could be correlated to the paleotemperatures calculated in this study. These data point to the influence of two thermal gradients in the region: A normal thermal gradient of long duration and an oblique thermal gradient of short duration due to a pluton. The evolution of the macerals of the basin was observed in the solid residues via artificial maturation. Petrography shows that the porosity, the size of the pore, the vitrinite and inertinite content and the vitrinite reflectance increase when the time span and temperature increase during the experiment. The METAGAZ-1D model was used in order to simulate hydrocarbon production in the basin.

The Sabinas – Piedras Negras Basin is an important gas region. The vitrinite reflectance data and the kinetic modeling of the main source rocks, show a decrease in heat flow from the center to the extremities of the basin. The depths of the deposits which were determined using the model suggest a foreland evolution during the later Cretaceous and at the beginning of the Paleocene of the basin. The horsts of the basement localized in the eastern part of the basin seem to have controlled sedimentation and has decreased the amount of deposits in that zone. The simulated thermal history indicates a thermal anomaly which would explain the maturation profile observed in the basin. The thermal gradient is linked to intrusive bodies, particularly in the region of Monclova, Coahuila. The simulation and petrographic observations in this basin suggest that the generation of hydrocarbons was mainly due to burial, while the thermal anomaly did not cause a significant increase in hydrocarbon production.

This work shows the importance of the study of thermal evolution in sedimentary basins and can contribute to complementary geological studies of basins in the future, and specifically to hydrocarbon exploration.

**Keywords:** Carboniferous, Pennsylvanian, Central Asturian Coal Basin, Spain, Sabinas - Piedras Negras Basin, Mexico, coal, petrography, geochemistry, biomarker, paleotemperature, artificial maturation, confined pyrolysis, kinetic simulation, coal gas, thermal history, hydrocarbon generation, 1D modeling.

## Resumen

La detallada comprensión de la transformación y de la evolución de la materia orgánica durante la generación de los hidrocarburos en las cuencas sedimentarias permitirá mejorar la exploración por gas natural. Considerando este problema geológico, la influencia térmica sobre la materia orgánica fue analizada en dos cuencas que presentan diferentes características (edad, composición de la materia orgánica, litoestratigrafía, profundidad, espesor de las rocas, maduración de la materia orgánica, etc.) a fin de comprender los procesos geológicos en la generación del aceite y del gas. Para estudiar este fenómeno geológico, este trabajo presenta, por vez primera, el estudio de la composición química y maceral, del rango del carbón y de las características geoquímicas de la materia orgánica sobre dos cuencas sedimentarias: la Cuenca Carbonífera Central de Asturias (España) y la Cuenca de Sabinas - Piedras Negras (México). Una serie de aproximaciones para elucidar la historia térmica y la evolución de la materia orgánica a través de la modelización 1D en las dos cuencas fue desarrollada.

La Cuenca Carbonífera Central de Asturias representa un distrito minero de carbón importante donde los carbones van de carbon bituminoso con alto contenido en volátiles hasta antracita. El estudio petrográfico y geoquímico en esta región mostró que los carbones corresponden al intervalo de la generación de aceite y gas con una expulsión eficaz de aceite, y fueron formados en un ambiente de pantano con una facies rica en vitrinita y un contenido pobre en azufre y cenizas y un contenido variable en materia mineral. Para la reconstrucción paleoambiental, los biomarcadores sugieren un pantano con un nivel freático relativamente elevado y un clima húmedo. El rango del carbón, la reflectancia de la vitrinita y el contenido en materia volátil en la cuenca señala una tendencia N - S que puede ser correlacionada con las paleotemperaturas calculadas en este trabajo. Estos datos sugieren la influencia de dos gradientes térmicos en la región: un gradiente térmico normal de larga duración y un gradiente térmico oblicuo de corta duración debido a un plutón. La evolución de los macerales de la cuenca fue observada en los residuos sólidos a través de la maduración artificial. La petrografía muestra que la porosidad, el tamaño de los poros, el contenido en vitrinita y en inertinita, y la reflectancia de la vitrinita aumentaron cuando la duración y la temperatura se incrementaron. El modelo METAGAZ-1D fue usado para simular la producción de hidrocarburos en esta cuenca.

La Cuenca de Sabinas - Piedras Negras es una región importante productora de gas y a través de los datos de reflectancia de la vitrinita y de la modelización cinética de las principales rocas madre, la cuenca exhibe una disminución del flujo de calor medido desde el centro hacia sus límites. Los espesores determinados de los depósitos con el modelo sugieren una evolución de ante-país durante el Cretácico Tardío y el Paleoceno Temprano para la cuenca. Los "horsts" del basamento localizados en la parte este de la cuenca parecen haber controlado la sedimentación y disminuido las cantidades de los depósitos en esta zona. La historia térmica simulada indicaría una anomalía térmica que explicaría los perfiles de maduración observados en la cuenca. Este gradiente térmico está ligado a los cuerpos intrusivos, particularmente en la región de Monclova, Coahuila. La simulación y las observaciones petrográficas sugieren que la generación de los hidrocarburos fue principalmente provocada por el sepultamiento mientras que la anomalía térmica no indujo un aumento significativo en la producción de hidrocarburos.

Este trabajo muestra la importancia del estudio de la evolución térmica en las cuencas sedimentarias y coadyuvará a los futuros estudios geológicos complementarios en las cuencas, y específicamente, a la exploración de hidrocarburos.

**Palabras clave:** Carbonífero, Pensilvánico, Cuenca Carbonífera Central Asturiana, España, Cuenca Sabinas - Piedras Negras, México, carbón, petrografía, geoquímica, biomarcador, paleotemperatura, maduración artificial, pirólisis confinada, simulación cinética, gas en carbón, historia térmica, generación de hidrocarburos, modelado 1D.

## Conversation avec la Mère Terre

Je trace sur la Terre une inscription avec de la chaux  
et je lui demande ces choses:

- Mère - je le dis - maintenant que personne peut nous entendre  
écoute-moi et réponds-moi:

Je suis seul et je caresse dans ma bouche  
ces questions lisses comme des pierres de fleuve,  
je les prononce à voix haute comme si celles-ci étaient faites de quelque  
chose plus que de doutes  
comme si celles-ci étaient des diamants ou des saphirs ou des rubis énormes  
ou des émeraudes magnifiques brillant sous le soleil

- Que suis-je?  
- Quelle est mon origine?  
- Pourquoi si je fus conçu dans ton ventre tu me renvoies au néant?  
- Quel est mon destin?

Et tu me regardes et me donnes des leçons  
dans la pierre, dans l'arbre, dans le mollusque et dans le poisson,  
dans la coquille marine et dans les os pétrifiés  
du glyptodonte et du mammoth,  
dans les estampes d'oiseaux et de mammifères  
que les pierres gardèrent  
et qui ont eu dans ton ventre des niches d'éternité.

Et je te sens, te touche, te regarde répondre, te savoure  
et entends ta voix que personne peut entendre  
sauf l'oreille de l'âme:  
- Tu viens de moi  
je t'ai accouché avec l'aide des Ages  
tu est une partie de moi  
et tu reviendras à moi:  
je suis ton destin.

Apprends  
pendant ce temps:  
à moi est le Mystère: à toi la connaissance  
à moi est l'éternité et à toi le temps  
à moi les changements lents du paysage  
mais aussi la tombe et la catastrophe  
à moi les cataclysmes et le désastre  
le baiser des eaux  
les caresses de l'air  
et l'accolade violente du vent et son abrasion  
les veines transparentes des fleuves  
le mousse et le désert  
la fosse et la montagne

le geyser et le volcan  
la caverne et le cristal  
l'ambre et la mine  
et la jupe de la jungle qui me couvre  
et la roche qui altère la patience du Temps  
et fait rire à l'éternité,  
à toi les changements soudains  
les questions  
et le risque

Et mon âme le sait:  
des générations vont, des générations viennent  
et notre Sainte Mère jamais est la même  
car les yeux des générations jamais n'ont été les mêmes  
bien qu'une génération et une autre génération et une autre génération  
ne soient pas d'autres choses  
mais d'invisibles couches des feuilles humaines  
joliment brûlées: proprement éteintes  
férocement opprimées  
parmi les dures couches de la Terre  
et j'ose dire  
avec une voix plus basse que le silence:

- Je suis ta création la plus haute  
je suis né dans ton sein  
dans ton féconde ventre où se berce la mère  
où palpite le ventre mineur de la semence  
je mange le brillant légume des ères  
je dévore mes frères  
je me nourris de chair et de merveille  
mais  
toujours je l'ai su  
une fois et une autre fois et une autre fois  
je dois retourner à la poussière originelle  
pour naître à nouveau face au visage du soleil  
jusqu'à ce que le soleil se refroidisse  
et s'allume dans le ciel  
tremblant d'étoiles  
une autre Interrogation.

*(d'après Efraín Bartolomé, Revue Tierra Adentro, février - mars 1998, Mexique)*



## Avant propos

*Deus et México me fecit.*

Arriver au terme d'un projet, change un homme en le transformant personnellement. Par conséquent, je remercie et exprime ma reconnaissance aux institutions suivantes par leur soutien et/ou leur appui pour la réalisation de cette étude:

- Activo de Exploración Reynosa - Región Norte - Exploración y Producción - Petróleos Mexicanos (PEMEX) - Mexique
- Cía. Minerales Monclova, S.A. (Cía. MIMOSA) - Mexique
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) - Mexique
- Consejo Superior de Investigación Científica - Instituto Nacional del Carbón (CSIC- INCAR) - Espagne
- Ecole Doctorale RP2E - Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement - France
- Faculdade de Ciências - Universidade do Porto - Portugal
- Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) - Mexique
- UMR CNRS G2R/7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques -Faculté des Sciences - Université Henri Poincaré - Nancy 1 - France

*Bonum certamen certavi,  
Cursum consummavi, fidem servavi.*

Je déclare ma spéciale gratitude par leurs réflexions, conseils, appui logistique et/ou solidarité pour la réussite de ce travail à:

M. Luis MARTINEZ, Mme. Isabel SUÁREZ RUIZ, M. Manuel João LEMOS DE SOUSA, M. Juan Ramón COLMENERO NAVARRO, M. Alain IZART, M. Joerg GRIMMER, M. Luis Francisco FUENTES PACHECO, M. Genaro ZIGA RODRIGUEZ, M. Mario GUZMÁN VEGA.

*Úbinam gentium sumus?*

J'exprime mon inébranlable reconnaissance par leur aide et/ou solidarité à:

M. Manuel CRUZ-CASTILLO, M. Lorenzo USCANGA, M. Francisco AMAYA-RAMIREZ, M. Adán E. OVIEDO-PEREZ, M. Adrián Humberto ESCAMILLA SAUCEDO, M. César Eliserio MUZQUIZ-TAMEZ, M. César RODRIGUEZ-LUGO, M. Christian HIBSCH, M. Cruz HUERTA-ROMERO, M. Demetrio SANTAMARIA-OROZCO, M. Damien GUILLAUME, M. Eduardo BRISEÑO-BENITEZ, M. Eduardo MARTINEZ-BURSIAN, Mme. Emilie JARDE, M. Fernando RODRIGUEZ-LABASTIDA, M. Francisco J. VERDUGO-DIAZ, M. Frédéric LANNUZEL, M. Gerardo DURAN-HERRERA, M. Héctor FLORES-ARIAS, M. Hugo DELGADO-GRANADOS, M. Jacques LEROY, M. Jacques PIRONON, M. J. Antonio CUEVAS-LEREE, M. Jesús Ricardo MENDOZA VARGAS, M. Juan José LOPEZ-REYNA,

Mme. Judith ROSALES-LOMELI, Mme. Judith SAUSSE, Mme. Laurence SCHLEPP, M. Laurent RICHARD, M. Marcel ELIE, M. Melchor MUZQUIZ-VAZQUEZ, M. Michel CATHELINÉAU, M. Patrick LAGRANGE, M. Patrick LANDAIS, Mme. Pauline MICHEL, M. Raymond MICHELS, Mme. Stéphanie FLECK, M. Víctor Manuel CHAVARRIA-GUTIERREZ.

*Sanctissimum est meminisse cui te debeas*

Avec affection, que cette étude soit utile pour offrir une pléthorique reconnaissance, à eux et à leurs familles, par les convergences et divergences, par la lumière et l'ombre, surgies durant cet illustre séjour en terres gauloises à:

Angélica ESPINOZA, César ARDILA, Claudio CASTELLANOS-SANCHEZ, Clotilde BARBIER, Christopher Elliot BRYAN, Désirée CASTILLO, Dora Angélica AVALOS DE LA CRUZ, Elvia MACIAS, Flavio VIGUERAS-GOMEZ, Gabriela HERRERA, Gabriela SCHILLIO, Germán MONTES, Giovanni RADILLA, Irma RAMIREZ-AGUILAR, Jaime SUESCUN TORRES, José Angel MARTINEZ-MARTINEZ, José Ramón CORONA ARMENTA, Juan Carlos MEZA, Juan Manuel LOPEZ-HERNANDEZ, Juan PRADO-OLIVARES, Luis M. VALENZUELA-NUÑEZ, Manuel ADAM-MEDINA, Marina GUHA, Oscar PEREZ, Paula TABARES-VASQUEZ, Rafael JAIMES, Rosebet MIRANDA-LUNA, Rubén POSADA-GOMEZ, Yahir HERNANDEZ-MIER.

*dum loquimur, fugerit invida.*

*Aetas: carpe diem, quam minimum credula postero*

Après l'arcane exercice de la science moderne, je précise que cette étude, en défiant l'oubli, est dédiée à ma singulière et aimée famille:

Juana, Oscar, Jorge, Norma, Gabriel, María de los Angeles, Clara, Ana Cinthia Montserrat, Jorge Tonatiuh, Irene, Ana, et Miguel Angel.

*Nihili est qui nihil amat*

En nourrissant la perspicace mémoire et l'inaltérable affection, ce travail est dédicacé à eux et à leurs familles, pour:

Angélique BEGUIN, Alfredo ESCANDON, Arnaud COURTOIS et Delphine, Arnaud VEZAIN, Benoît RIAUD, Cándida DIAZ-PEREZ, Cayetano ROSELL, Cecilia FUENTEALBA et Cristian, Cédric MENETRIER, Cyrus ANGBO, Dani ALSAAB, Edith FUENTES-GUZMAN, Elizabeth BECKER, Emilie TISSERAUT, Esther ROMERO-TERAN, Etienne MOUGEOLLE, Evelyne, Fabrice LECLERC, François BES DE BERC, Greg HENRION et Pauline, Guadalupe BERNABE, Isabel HERNANDEZ-AVELINO, Jaime GALVAN-CHAVEZ, Jaroslav BOHATA et Andrea, Jorge ORTEGA-PINEDA, José Antonio TORRES, José Aurelio ESPAÑA-PINTO, José Luis, Juan Carlos VELAZQUEZ, Juan HERNANDEZ-MORALES, Julien PIERAUT, Laurent BOYER, Lilia ARANA, Luis Enrique RAYON-TORRES, Marco A. ROLDAN-OLMOS, Marie et Jérémie, Marie DEKEYN, Marie HUBERT, Marie

LACOSTE, Marie Agnès ENGERER, Marie Cécile THIEBAUT, Marie Hélène ANE, Martín CARDENAS-SOTO, Martín Carlos VIDAL-GARCIA, Martín TRAPALAVAZQUEZ, Manuel HERNANDEZ, Nayira et Nicolas, Nicolas, Nicolas LEFEBVRE, María Luisa MARTINEZ, Marie-Thérèse PERRIN, Octavio PAEZ-OSUNA, Oscar Alejandro CORDERO, Oscar PARDO-CERON, Patricia JULIO-MIRANDA, Pierre MOREL, René HERNANDEZ-LOPEZ, Romain WISNIEWSKI, Susana GUTIERREZ, Sylvie MOREL, Talgat ENSEPBAEV, Thomas VAUTRIN, Trinidad VIZCARRATORAL, Verónica PUENTE-VERA, Víctor Manuel SANCHEZ-GRANADOS, Vincent GENDRIN, Yann GAUDEAU, Zdenek CHVAL et Daniela; et à l'Association Phi - Sciences.

*Fortis est ut mors dilectio,  
Dura sicut infernus aemulatio*

Avant que passe l'inexorable temps, que cette dédicace soit pour eux et leurs familles, un symbole par son ineffaçable présence dans ma pensée et mon esprit: Avec mon immortelle admiration je souhaite que leur vie continue en nourrissant leur grandiose âme:

Anastasiya KONOVKO, Ana María MENDEZ-LAZARO, Anne CHILLES, Cristina BARRERA, Cristina RODRIGUES, Elena PREDEANU, Elena VOGROVA, Elizabeth BECERRIL, Erika RUBIO-LAZARO, Eunice AVILA, Eva MARTOS, Felicidad ALONSO-NOVAL, Gabriela NAINER, Georgeta PREDEANU, Ilham NADRI, Isabel GARCIA-MARTINEZ, Josefina BOURNON, Katia BRAUNSCHWEILER, Laure SANGELY, Leticia GALVAN-CHAVEZ, Lizabel BUSI, Katia STEFANOVA-MILENKOVA, Maria GONSALVES, María José CUESTA-SANTIANES, Maria LITERE, Marta PEREZ-MARTINEZ, Olga OZEROVA, Viviana HERNANDEZ-MORALES, Miriam VEZAIN, Nora SERVIN-LOZANO, Norma Angélica LOZANO, Ruby FOKIANOS, Silvana DOSCH, Verónica GONZALEZ-MAYEN, Yolanda BOURNON.

Enfin, une dédicace spéciale à tous ceux-là et à tous celles-là qui ont partagé de substantiels moments avec moi et qui sont restés anonymes.



## Sommaire

<b>I. Introduction</b>	<b>6</b>
I.1 Objectif	7
I.2 Etudes préalables	7
I.2.1 L'énergie primaire	7
I.2.2 Les combustibles fossiles	13
I.2.3 Le charbon	19
I.2.3.1 Conditions nécessaires pour exploiter le gaz du charbon	22
I.2.3.2 Différences entre les réservoirs pétroliers conventionnels et les réservoirs à gaz des charbons	22
I.2.4 Pétrole: forces et faiblesses	23
I.2.4.1 Forces	23
I.2.4.2 Faiblesses	23
I.2.5 Gaz: forces et faiblesses	24
I.2.5.1 Forces	24
I.2.5.2 Faiblesses	24
I.2.6 Charbon: Forces et faiblesses	20
I.2.6.1 Forces	26
I.2.6.2 Faiblesses	26
I.2.7 L'augmentation des réserves	26
I.2.8 Modélisation géochimique	28
I.2.9 L'étude de la matière organique dans les systèmes pétroliers	30
Bibliographie	31
<b>II. Caractérisation de la matière organique</b>	<b>34</b>
II.1 Introduction	35
II.2 La matière organique sédimentaire	38
II.3 Le charbon	41
II.4 Evolution de la matière organique	42
II.5 Caractérisation de la nature de la matière organique	43
II.5.1 Les analyses moléculaires dans les hydrocarbures	43
II.5.2 Biomarqueurs cycliques	44
II.5.2.1 Terpanes	44
II.5.2.2 Diterpanes	47
II.5.2.3 Stéranes	49
II.5.3 Biomarqueurs aromatiques	50
II.5.4 Les analyses moléculaires dans le kérogène	52
II.6 Caractérisation de la maturation thermique de la matière organique	54
II.6.1 Maturation thermique	54

II.6.2	Biomarqueurs acycliques	54
II.6.3	Biomarqueurs cycliques	55
II.6.4	Autres considérations sur la maturation thermique	57
II.6.5	Biodégradation	58
II.6.6	Altération	60
II.6.7	Corrélations huile/roche mère et huile/huile	63
II.6.8	Corrélation huile - huile	64
II.6.9	Corrélation huile - roche mère	64
II.6.10	Simulation de la maturation thermique de la matière organique	66
II.7	Les techniques analytiques	68
II.7.1	Les analyses pétrographiques	68
II.7.2	Les analyses géochimiques	71
II.7.2.1	Préparation des échantillons pour analyses moléculaires	71
II.7.2.2	Analyse élémentaire	72
II.7.2.3	Extractions	72
II.7.2.3.1	Extraction Soxhlet	72
II.7.2.3.2	Extraction au ballon	74
II.7.2.3.3	Extraction par "Accelerator Solvent Extraction ASE200"	74
II.7.2.4	Constitution	77
II.7.2.4.1	Précipitation des asphaltènes	79
II.7.2.5	Chromatographie liquide sur microcolonnes	79
II.7.2.6	Analyses moléculaires	80
II.7.2.6.1	Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GC-MS)	80
II.7.2.6.1.1	Modes d'injection	82
II.7.2.7	Analyse par le couplage Pyrolyse flash - Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (Py-GC-MS)	84
II.7.2.7.1	Pyrolyseur	84
II.7.2.7.2	Modes de Pyrolyse	86
II.7.2.8	Analyse Rock-Eval	87
II.7.2.9	Pyrolyse en milieu confiné	89
II.7.2.9.1	Préparation des échantillons pour la pyrolyse en milieu confiné	90
II.7.2.9.2	Analyse des gaz	92
II.7.2.10	Analyse isotopique	93
II.7.2.11	Modélisation géochimique	94
	Bibliographie	95

<b>III.</b>	<b>Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne)</b>	<b>107</b>
III.1	Situation géographique et géologique du Bassin Carbonifère Central des Asturies	108
III.2	Cadre géomorphologique	108

III.2.1 La Zone Cantabrique	108
III.2.2 La région des Asturies	110
III.2.3 La région du Bassin Carbonifère Central des Asturies	112
III.2.4 Le relief des Asturies	113
III.3 Cadre tectonique et thermicité du Bassin des Asturies	115
III.3.1 Les structures dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies	115
III.3.2 La thermicité dans la région	116
III.4 Géologie historique du Bassin des Asturies	118
III.4.1 Le Carbonifère dans les Asturies	118
III.4.2 Les successions orogéniques dans les Asturies	119
III.5 Lithologie et stratigraphie du Bassin des Asturies	123
III.5.1 L'Unité La Justa - Aramil et Caudal - Nalón	127
III.5.2 L'Unité Riosa - Olloniego	132
III.6 L'échantillonnage	135
III.7 Procédé analytique	135
III.7.1 Pétrographie et géochimie	135
III.7.2 Pyrolyse confinée	139
III.7.2.1 Analyses pétrographiques	141
III.7.2.2 Caractérisation géochimique	141
III.8 Résultats de l'étude de la matière organique dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies	142
III.8.1 Localisation stratigraphique du charbon	142
III.8.2 Pétrographie	146
III.8.2.1 Composition	146
III.8.2.2 Pouvoir réflecteur de la vitrinite	146
III.8.3 Géochimie organique	158
III.8.3.1 Matière Volatile	158
III.8.3.2 Analyses chimique et Rock-Eval	158
III.8.3.3 Analyse moléculaire	163
III.8.3.3.1 Aliphatiques	163
III.8.3.3.2 Aromatiques	169
III.8.4 Paléotempératures	169
III.8.5 Pyrolyse confinée	175
III.8.5.1 Pétrographie	175
III.8.5.2 Le pouvoir réflecteur de la vitrinite et la maturation	182
III.8.5.3 Géochimie organique	186
III.8.5.3.1 Analyses chimiques	186
III.8.5.3.2 Analyse moléculaire	187
III.8.5.3.2.1 Aliphatiques	191
III.8.5.3.2.2 Aromatiques	201
III.8.5.3.2.3 Les gaz	204
Bibliographie	204

<b>IV. Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras (Coahuila, Mexique)</b>	<b>218</b>
IV.1 Situation géographique et géologique du Bassin de Sabinas - Piedras Negras	219
IV.2 Cadre géomorphologique	221
IV.3 Cadre tectonique	225
IV.3.1 Géologie historique	228
IV.4 Lithologie et stratigraphie du Bassin Sabinas - Piedras Negras	234
IV.5 L'échantillonnage	254
IV.6 Procédé Analytique	255
IV.6.1 Pétrographie organique	255
IV.6.2 Pouvoir réflecteur de la vitrinite	255
IV.7 Résultats de l'étude de la matière organique dans le Bassin Sabinas - Piedras Negras	256
IV.7.1 Les formations génératrices	256
IV.7.2 Pétrographie organique et géochimie	260
IV.7.3 La modélisation 1D	267
IV.7.3.1 Paramètres d'alimentation du modèle	267
IV.7.3.2 Les limites de l'histoire d'enfouissement	267
IV.7.3.3 Epaisseur perdue dans le bassin	267
IV.7.4 Les limites thermiques du modèle	268
IV.7.5 Indicateurs thermiques du modèle	269
IV.7.6 Le régime thermique d'aujourd'hui du bassin	269
IV.7.7 Histoire thermique du bassin	272
IV.7.8 La génération des hydrocarbures	276
Bibliographie	277
<b>V. Discussion</b>	<b>289</b>
V.1 Le Bassin Carbonifère Central des Asturies	290
V.1.2 Distribution du rang du charbon	290
V.1.3 Conditions paléosédimentaires et faciès du charbon	292
V.1.3.1 Interprétation pétrographique	292
V.1.3.2 Interprétation moléculaire	297
V.1.4 Evolution stratigraphique et contrôle des dépôts de charbon	303
V.1.5 Le gradient thermique dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies	305
V.1.5.1 Hypothèse de l'influence d'un pluton	305
V.1.5.2 Hypothèse de l'influence de hydrothermalisme	308
V.1.6 Pyrolyse confinée: Interprétation cinétique	309



V.2 Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras	328
V.2.1 Pétrographie organique et géochimie	328
V.2.2 Le flux de chaleur présent aujourd'hui dans le bassin	337
V.2.3 Histoire thermique et d'enfouissement	338
V.2.4 Génération des hydrocarbures	340
V.2.5 Le test de sensibilité du modèle	341
Bibliographie	342
<b>VI. Conclusions</b>	<b>351</b>
VI.1 Le Bassin Carbonifère Central des Asturies	352
VI.2 Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras	354
VI.3 Perspectives	355
Bibliographie	356
<b>Liste de publications</b>	<b>357</b>

## **I. Introduction**

## **I. Introduction**

Ce chapitre, en plus de signaler les objectifs principaux de la présente étude, synthétise l'importance de la prospection de ressources énergétiques pour satisfaire la demande mondiale industrielle, et son lien avec la recherche scientifique dans le développement des innovations méthodologiques et techniques qui améliorent la connaissance des processus responsables de la formation et de l'évolution des combustibles énergétiques fossiles.

### **I.1 Objectif**

Etant donné l'importance de la prospection du gaz dans le contexte mondial et la faible quantité de travaux sur l'évolution et la transformation de la matière organique dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Espagne) et le Bassin Sabinas-Piedras Negras (Mexique), cette étude concerne principalement pour ces bassins:

- × De déterminer la composition, le rang et la géochimie de la matière organique.
- × D'étudier et d'interpréter l'histoire thermique dans l'évolution de la matière organique.
- × D'obtenir une approche de la modélisation de la transformation de la matière organique.
- × De contribuer à la prospection des hydrocarbures.

Pour réussir ces buts, cette étude fut réalisée en utilisant différentes techniques les plus adaptées pour caractériser les échantillons de chaque bassin. La géochimie organique, la pétrographie organique, la chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, la pyrolyse Rock-Eval, la maturation artificielle en milieu confiné et la modélisation 1D furent utilisées.

### **I.2 Études préalables**

#### **I.2.1 L'énergie primaire**

La demande mondiale en énergie primaire (Figure I.1) demeure en forte croissance et elle a peu de chances de diminuer, à moyen terme, compte tenu du développement souhaitable et nécessaire des pays les moins riches économiquement (Tissot, 2001).

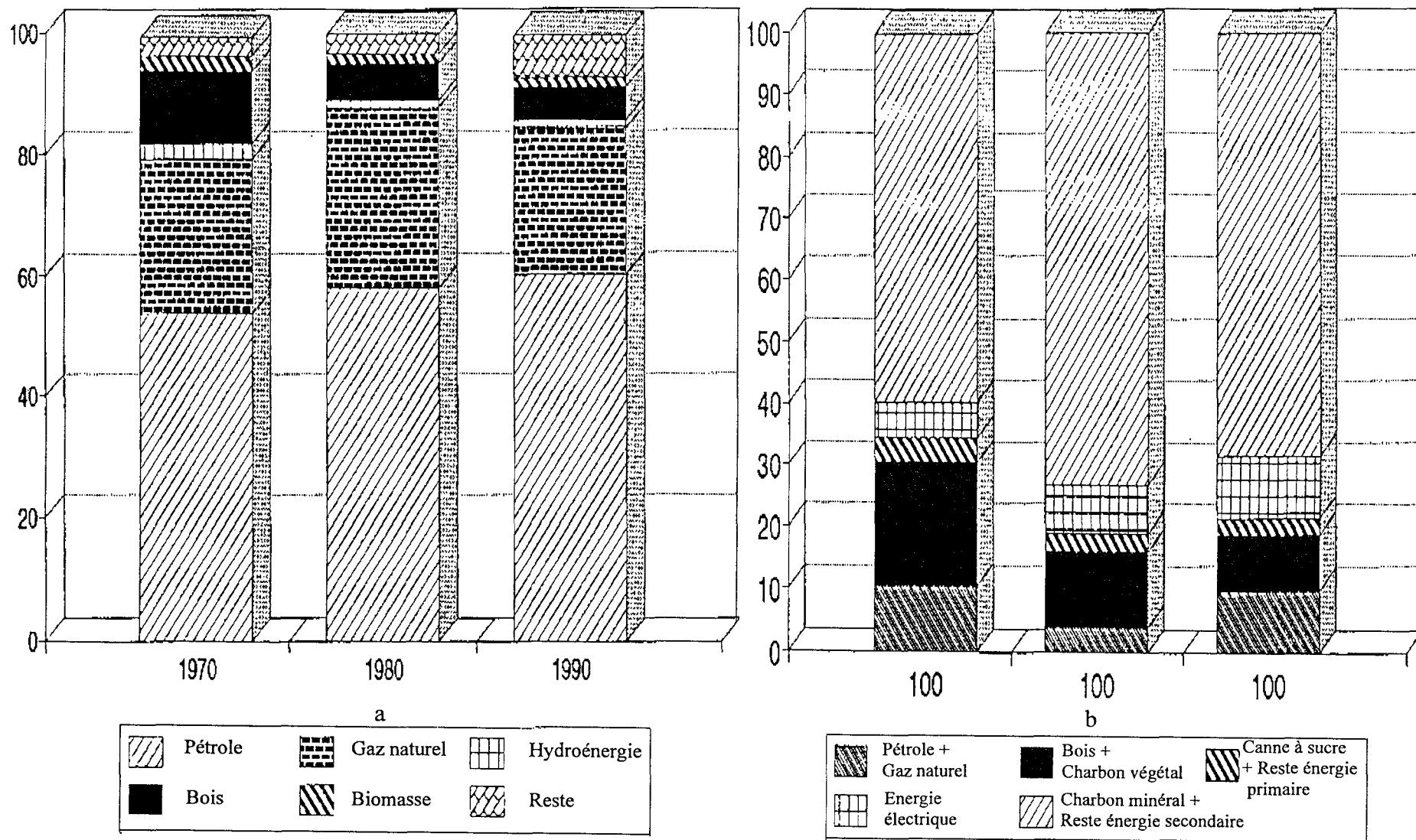


Figure I.1. Graphiques pour (a) l'Offre totale d'énergie primaire (OTEP; %) et (b) la consommation énergétique finale totale (CEFT; %) au Mexique.

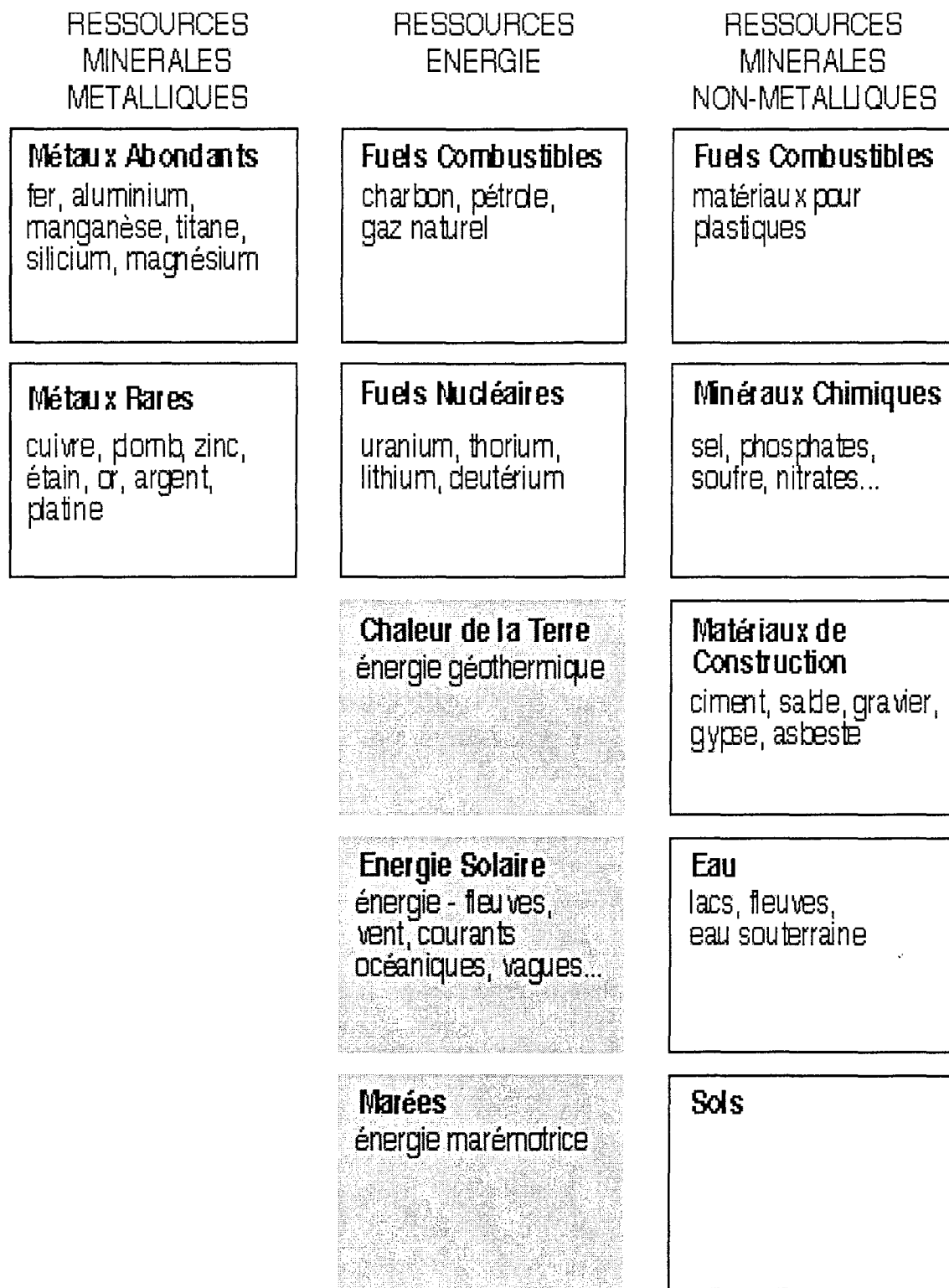


Figure I.2. Classification des ressources minérales et énergétiques (Craig et al., 1996).

L'énergie primaire actuellement commercialisée dans le monde (Figure I.2) représente environ 9 Gtep (milliards de tonne d'équivalents pétrole) par an; et elle est constituée à 90% par des combustibles fossiles (Figure I.3), dont les hydrocarbures, pétrole et gaz, représentent les deux tiers, soit 5,4 Gtep (Figure I.4). Le charbon fournit le dernier tiers. Le pétrole et le gaz sont considérés, de fait, comme des "énergies de bouclage", dans toutes les prévisions à moyen terme, pour équilibrer la demande des divers secteurs de l'économie. Les réserves de pétrole (Figure I.5) et de gaz (Figure I.6) sont importantes, mais limitées. Leur production atteindrait ainsi 7 à 9 Gtep en 2020, pour une demande globale d'énergie primaire de 13 à 15 Gtep. Dans une telle perspective, la moitié des réserves prouvées de pétrole, évaluées actuellement à 145 Gt, seront consommées entre 2000 et 2020, ainsi qu'un tiers de celles de gaz naturel, actuellement environ 150 Gtep. Alors, les réserves de gaz permettront juste d'atteindre 2050, celles de pétrole seront insuffisantes (Figure I.7) (Tissot, 1994, 2001).

Les réserves de charbon sont probablement 5 à 10 fois plus élevées (Figure I.8), mais posent des problèmes accrus d'environnement: on observe un doublement des émissions de CO<sub>2</sub> quand on remplace du gaz naturel par du charbon (Tissot, 2001).

La demande mondiale d'énergie demeure en forte croissance (Figure I.9 et I.10). Les deux demandes les plus sensibles concernent l'électricité dans les mégapoles et les carburants pour les transports.

Les carburants pour les transports font l'objet d'une forte demande, tant dans les pays industrialisés que dans les pays en développement. Il y a peu d'espoir de substitution massive des combustibles fossiles à court ou moyen terme dans ce domaine. Les solutions de remplacement envisagées sont encore très limitées: les voitures électriques, par exemple, devraient pour cela consommer de l'électricité produite sans recours au charbon, au pétrole ou au gaz; d'excellents carburants de substitution pour les moteurs Diesel peuvent être produits par synthèse chimique, mais le mélange CO+H<sub>2</sub> utilisé pour la synthèse serait principalement produits à partir de combustibles fossiles, de charbon en premier lieu. De plus, la circulation du pétrole et du gaz est aisée, à l'échelle mondiale, comparée à celle des autres formes d'énergies; ces combustibles sont privilégiés dans les transports des pays en développement, car ils n'exigent pas d'infrastructure lourde de distribution (Tissot, 2001).

La fourniture d'électricité est essentiellement assurée à partir de charbon et de gaz, en particulier dans les mégapoles de quelques millions à quelques dizaines de millions d'habitants, sauf pour quelques pays où l'énergie

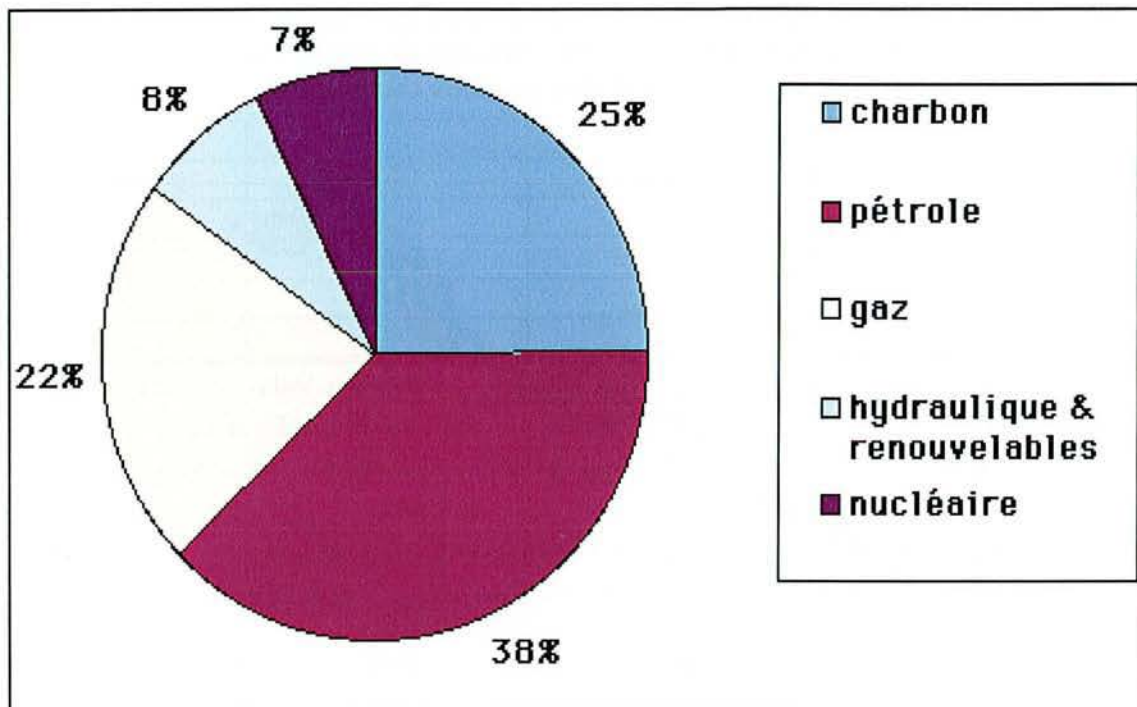


Figure I.3. Répartition par nature de l'énergie commerciale (donc hors bois) consommée dans le monde en 2000 (Source: Agence Internationale de l'Energie).

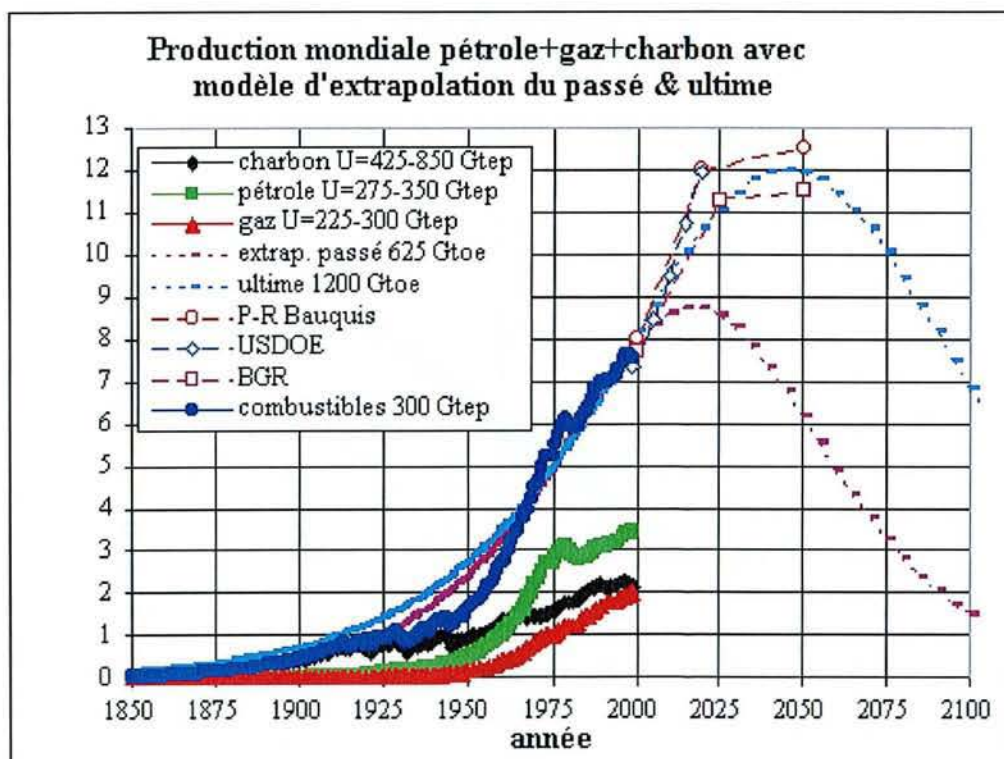


Figure I.4. Graphique de la production mondiale de pétrole + gaz + charbon (Gtep; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

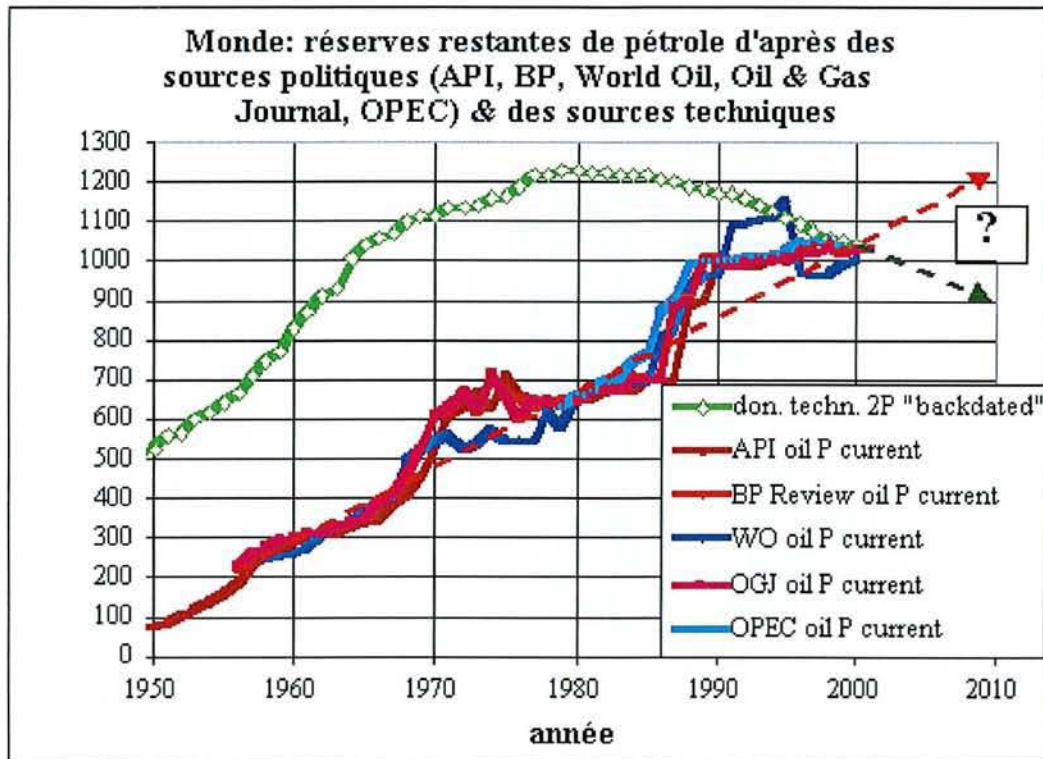


Figure I.5. Graphique des réserves mondiales de pétrole (Gb; P current = Réserves prouvées; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

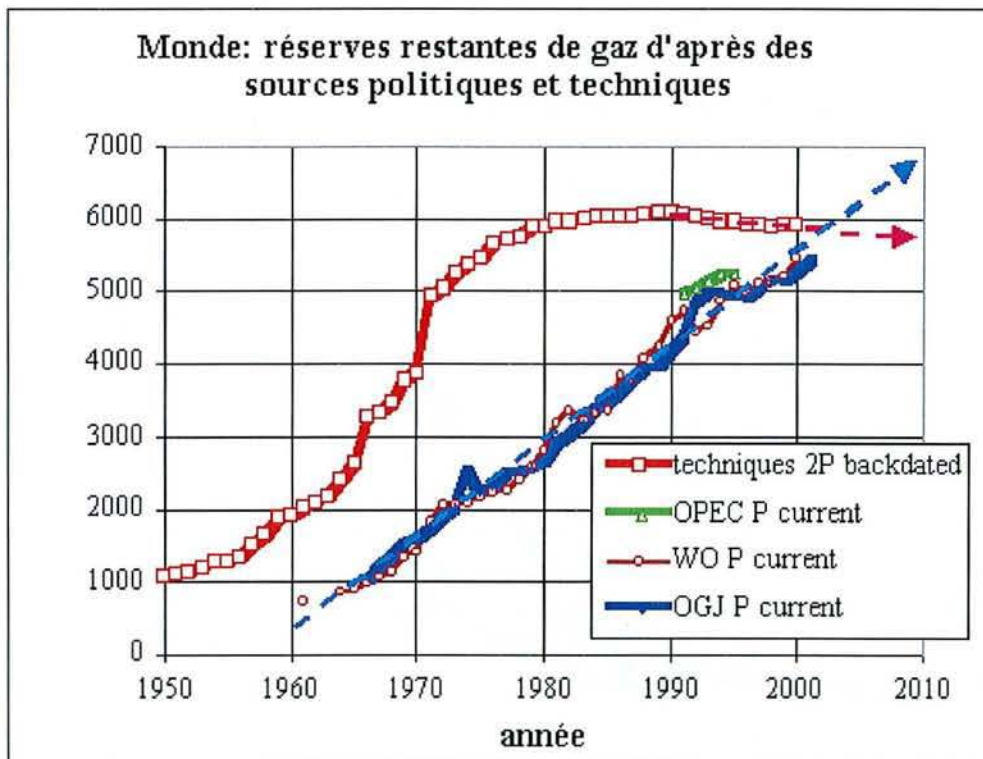


Figure I.6. Graphique des réserves mondiales de gaz (Tcf; P current = Réserves prouvées; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).



nucléaire constitue un apport important. Les énergies renouvelables (en dehors de l'hydraulique) ne semblent pas être capables de répondre, dans un avenir proche, à une telle demande, en raison de son ampleur et de sa concentration (Tissot, 2001).

### **I.2.2 Les combustibles fossiles**

Le charbon, le pétrole et le gaz s'appellent des combustibles fossiles parce qu'ils sont formés sur plusieurs millions d'années par la décomposition, l'enfouissement et la compaction de la matière organique sur la terre et sur le fond sous-marin (Figure I.11).

Le charbon est un combustible solide formé sur des millions d'années par la décomposition principalement de la végétation terrestre (Figure I.12). Avec le temps, les couches successives sont enfouies, deviennent compactes et sont chauffées par la présence d'un gradient géothermique, un processus par lequel les dépôts sont transformés en charbon (Tissot, 2001).

Le charbon a été le premier combustible fossile à être exploité sur une grande échelle pendant le 19<sup>ème</sup> siècle avec le début de la Révolution Industrielle. Avant l'introduction commerciale de l'électricité, le charbon fût principalement employé dans les chaudières industrielles pour créer de l'énergie par la vapeur pour actionner les machines. Le charbon est largement répandu dans la génération de l'électricité dans les centrales électriques parce que c'est une source d'énergie fortement concentrée (Figure I.13). Cependant, ce n'est pas un carburant particulièrement "propre", libérant plus de dioxyde de soufre que le pétrole ou le gaz (Tissot, 2001).

Le pétrole est formé des molécules organiques provenant des restes des micro-organismes marins planctoniques (les animaux et les plantes microscopiques) déposés sur le fond sous-marin et piégés par les sédiments (Figure I.14). Le pétrole demeure emprisonné dans les pores des roches, formant des réserves de pétrole qui peuvent être extraites par de grandes plates-formes de forage (Figure I.15). L'utilisation du pétrole (Figure I.16) a augmenté de manière significative après la deuxième guerre mondiale. Au début des années 70, environ 40% de la consommation globale de combustible fossile est venu du pétrole, mais pendant les années 90 ce pourcentage a diminué. L'efficacité énergétique s'étant améliorée, elle a fait diminuer la consommation pétrolière dans beaucoup de pays développés et industrialisés, aussi bien que des changements vers d'autres carburants tels que le gaz naturel et l'énergie nucléaire. L'utilisation décroissante du pétrole

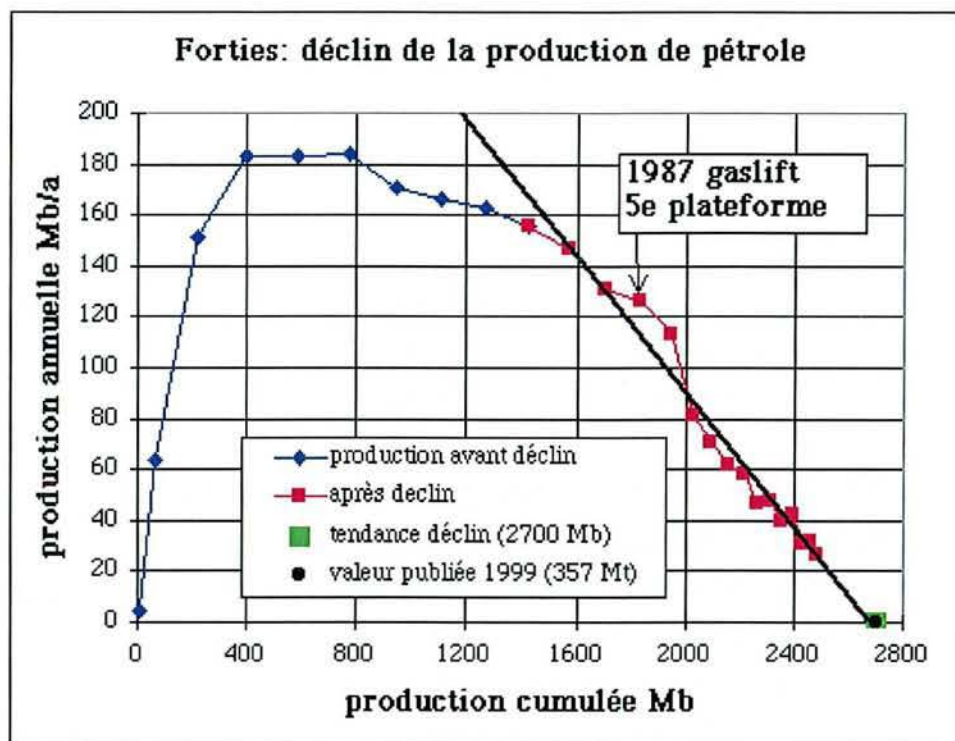


Figure I.7. Graphique du déclin de la production de pétrole (Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

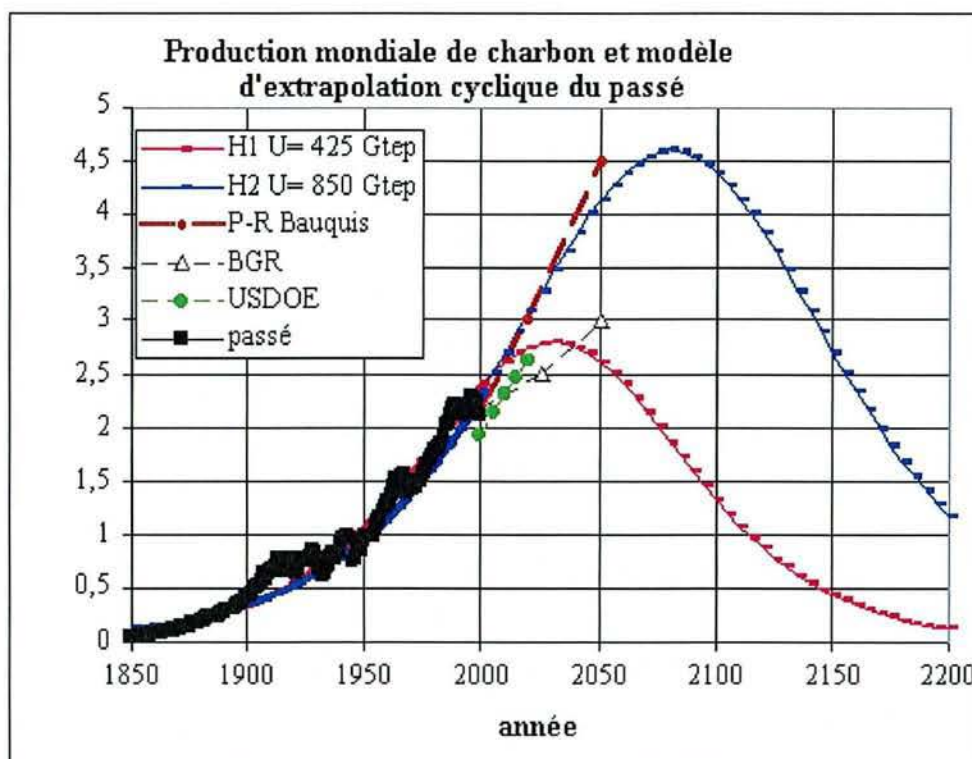


Figure I.8. Graphique de la production mondial de charbon (Gtep; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

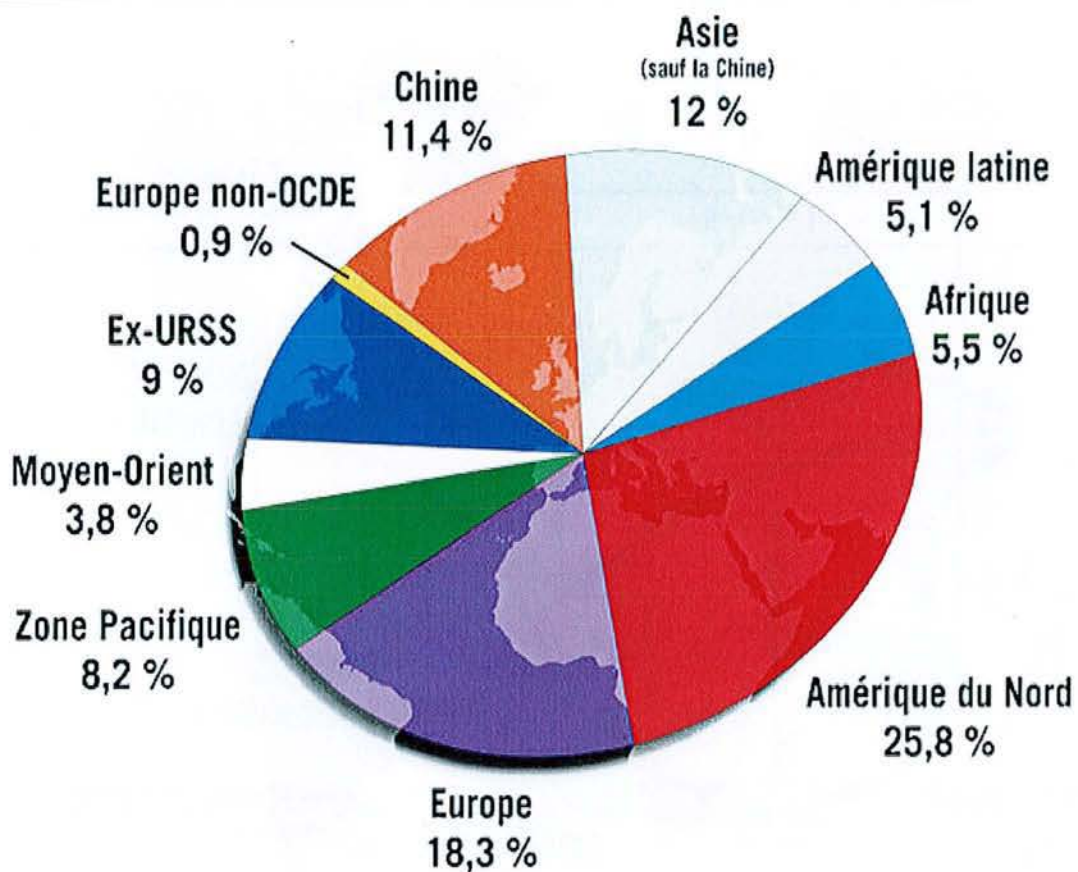


Figure I.9. La consommation d'énergie par pays en 2000 (Source: Science Actualités, Mai 2004).

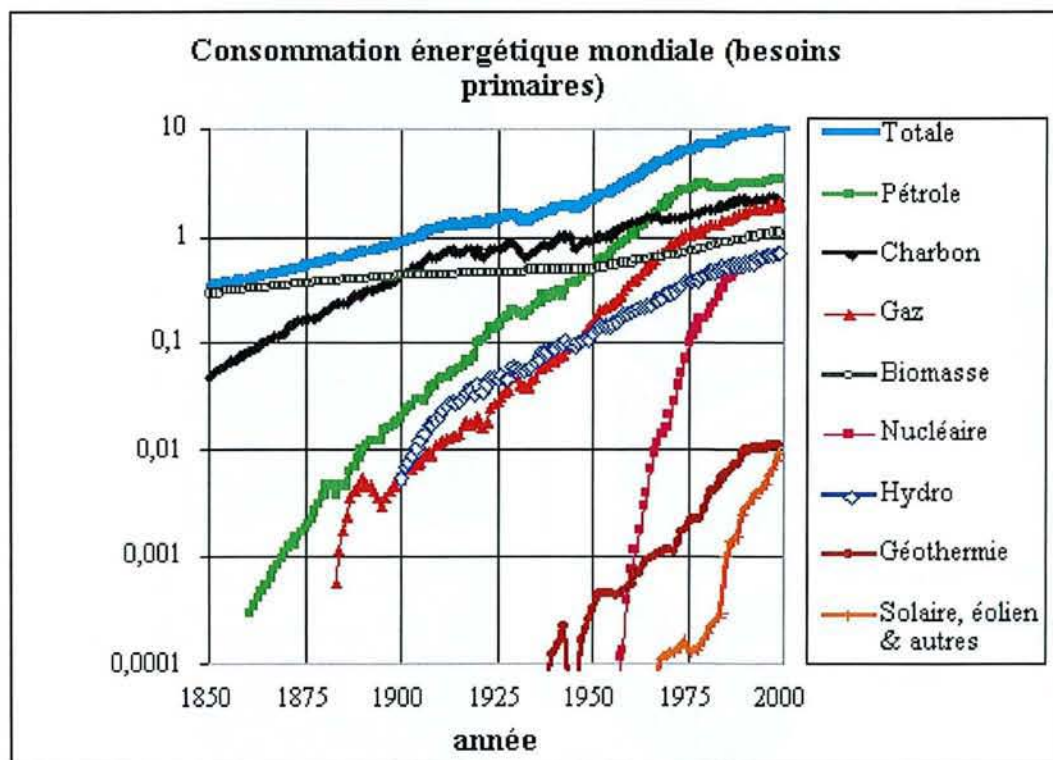


Figure I.10. Graphique de la consommation énergétique mondiale (Gtep; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

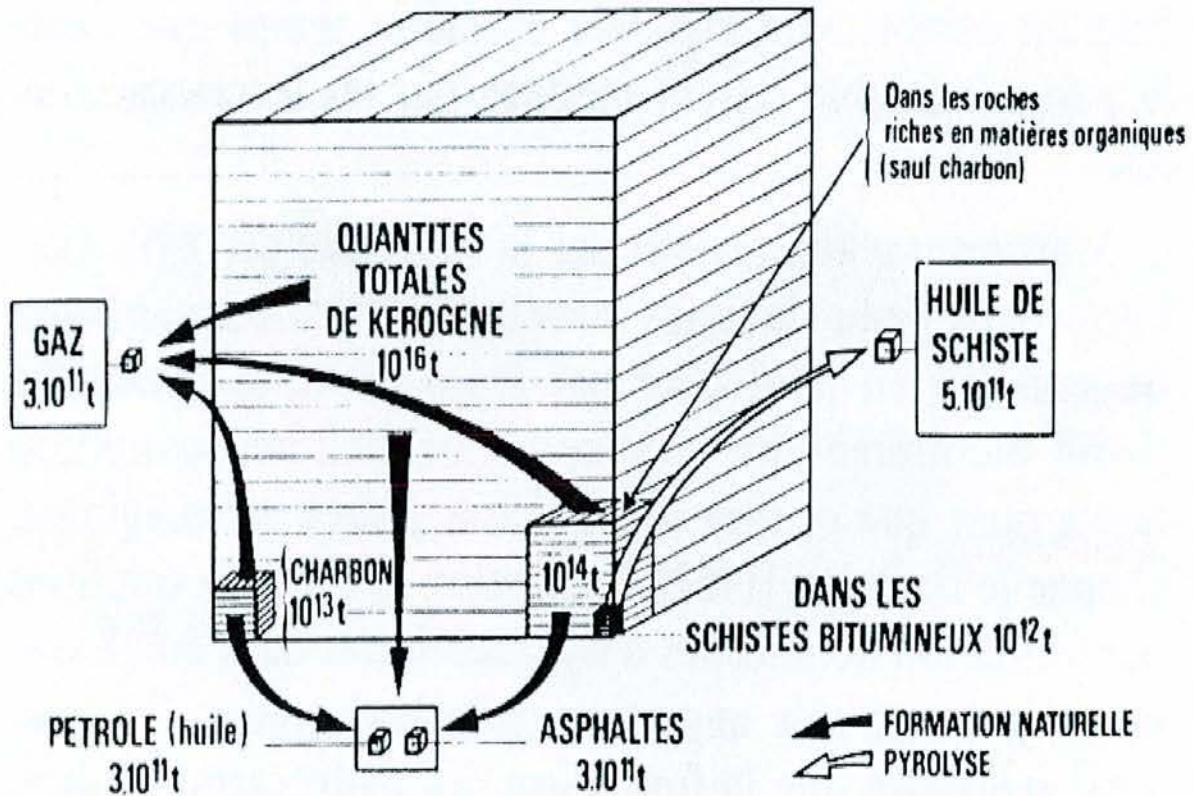


Figure I.11. Schéma des voies du kérogène au pétrole et au charbon (d'après Durand, 1987).

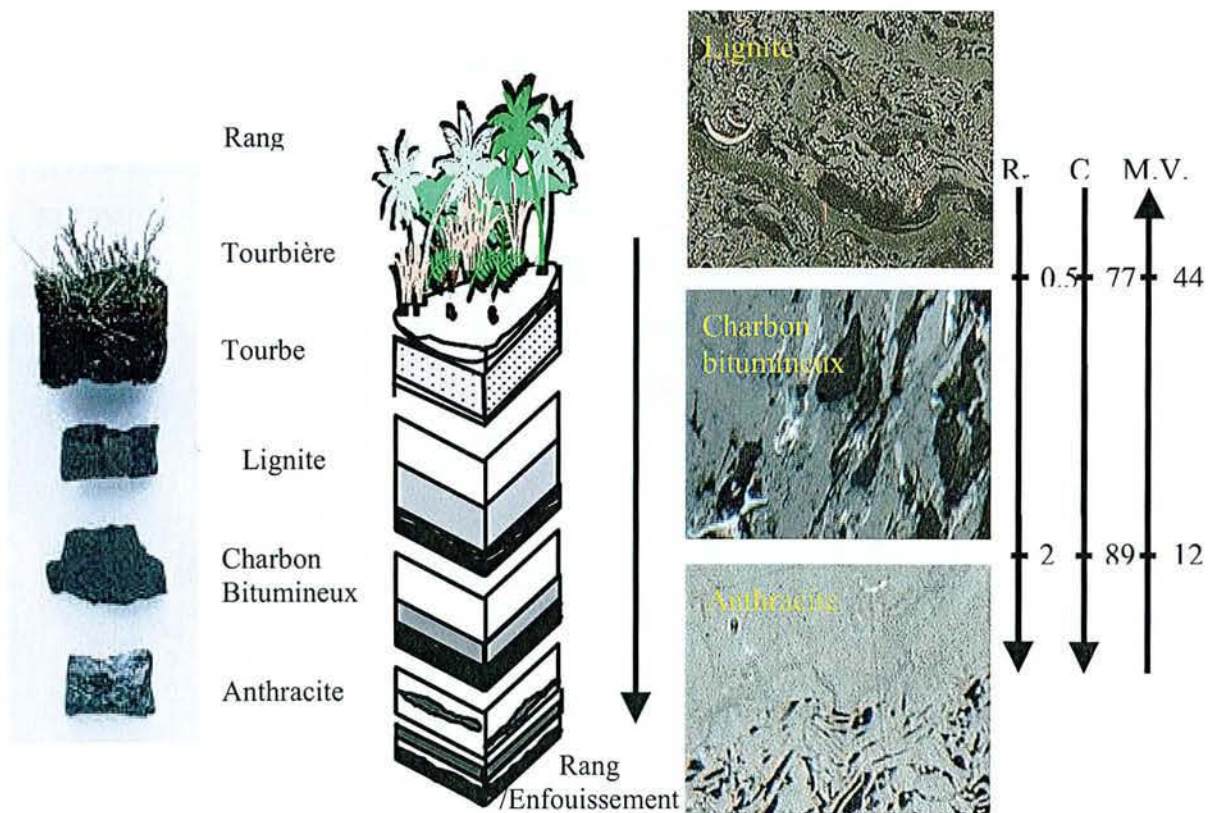


Figure I.12. L'évolution des charbons pendant la carbonification:  $R_r$  = Pouvoir réflecteur de la vitrinite: C = cendres: et M.V. = Matière volatile.

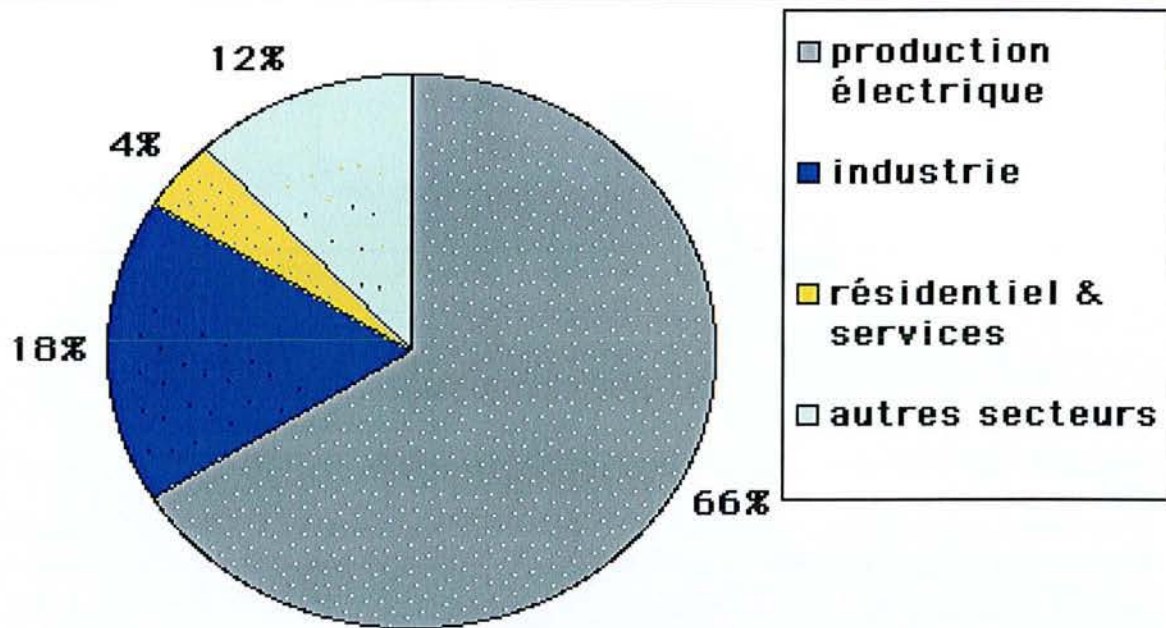


Figure I.13. Répartition par usage du charbon consommé dans le monde en 2000 (total = 2,36 milliards de tonnes équivalent pétrole; Source: Agence Internationale de l’Energie).

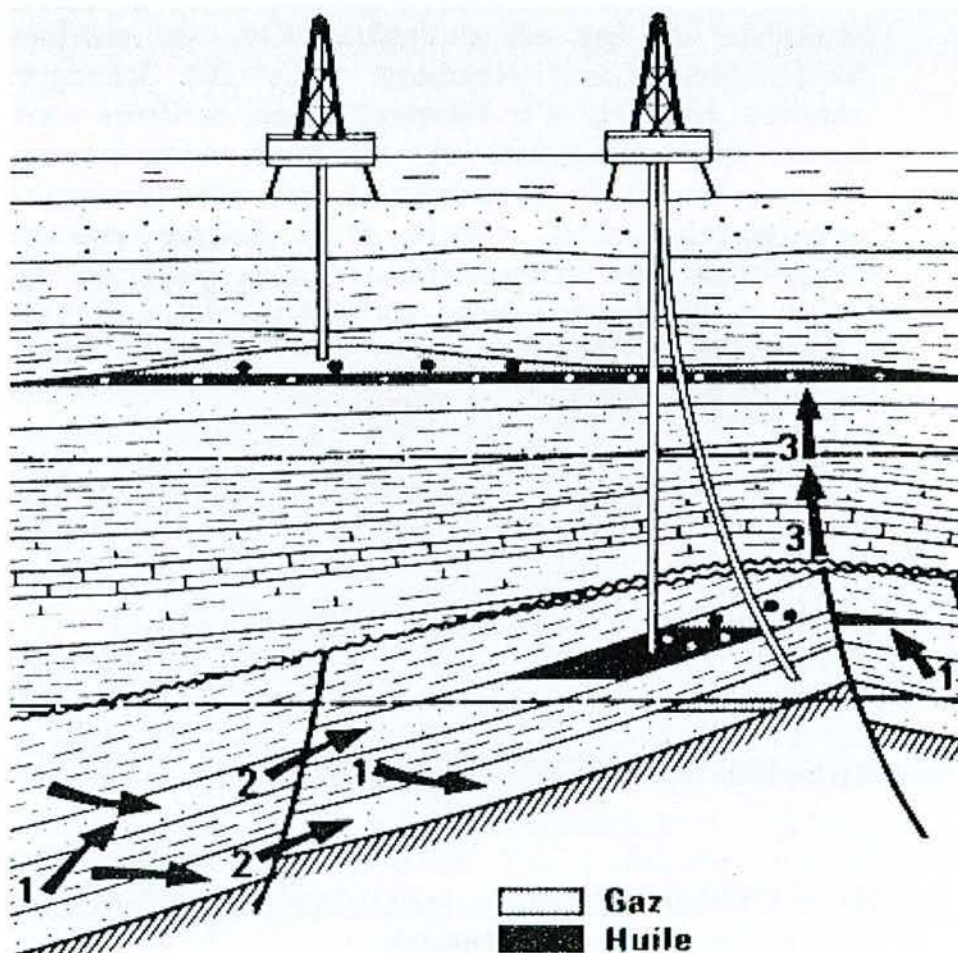


Figure I.14. Schéma d'ensemble de la migration du pétrole: 1) migration primaire; 2) migration secondaire, le long de roches poreuses, de failles, etc.; 3) dymigration: le pétrole "s'échappe" d'un réservoir où il s'était accumulé (après Durand, 1987).



Figure I.15. Plate-forme marine de production pétrolière dans le Golfe du Mexique.

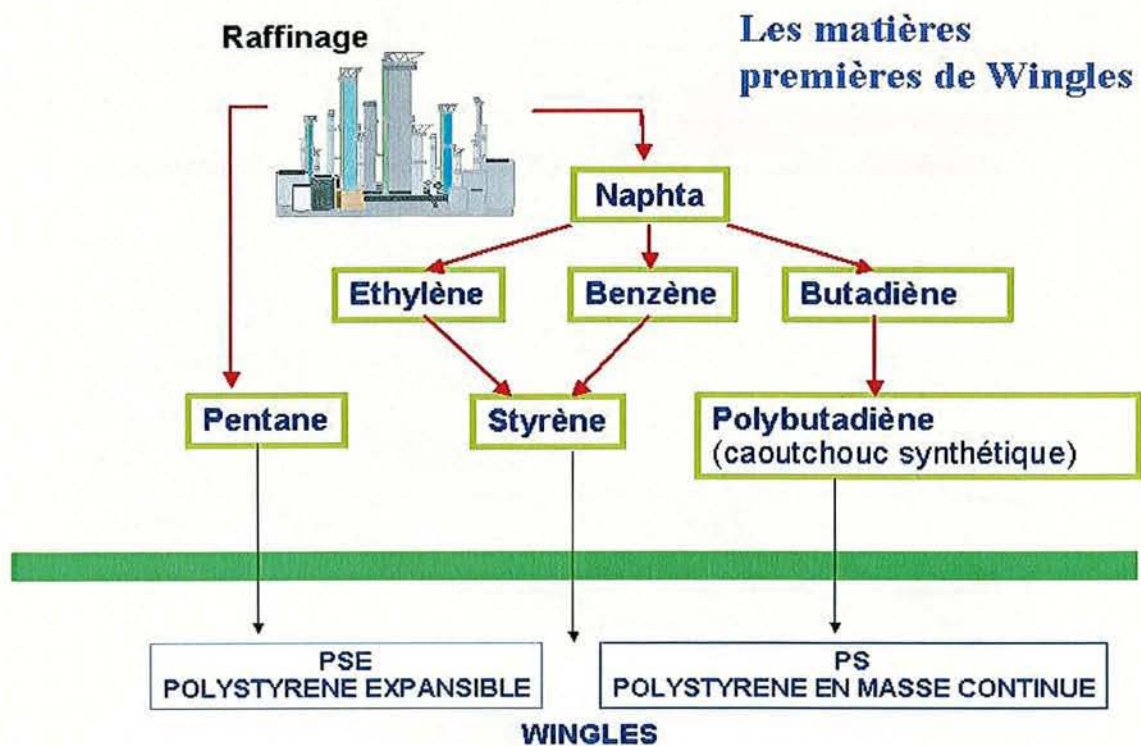


Figure I.16. Schéma général de l'utilisation du pétrole.

résulte également des restrictions environnementales plus strictes au sujet de son utilisation dans certaines régions industrialisées (Tissot, 2001).

Le gaz naturel est formé de la même manière que le pétrole, par exemple, des molécules organiques provenant des micro-organismes marins qui ont subi une maturation plus importante. Du milieu des années 60, jusqu'à aujourd'hui, il y a eu une augmentation importante dans la quantité des réserves de gaz naturel. En conséquence, le gaz naturel est devenu la ressource énergétique avec la plus rapide croissance (Figure I.17). L'utilisation globale actuelle du gaz naturel est approximativement de 20% de toute l'utilisation de combustible fossile, et ce pourcentage est prévue d'augmenter à l'avenir. Le gaz naturel fournit une alternative au pétrole ou au charbon dans la fourniture d'énergie (Figure I.18), et en termes de pollution acide, c'est un carburant plus propre (Tissot, 2001).

### **I.2.3 Le charbon**

Les charbons sont des roches mères de type III qui produisent essentiellement du gaz malgré leur faible potentiel pétrolier (Martinez, 1982; Suárez-Ruiz et al., 1994; Carrascal et al., 1996; Jiménez, 1995; Jiménez et al., 1996). Les autres types de matière organique produisent essentiellement de l'huile et ont généralement un potentiel pétrolier plus important que les charbons. Ce phénomène est le résultat de la faible perméabilité du charbon qui empêche l'huile d'être expulsée. Celle-ci se transforme alors en gaz par craquage secondaire dans la microstructure moléculaire des macéraux du charbon.

La quantité d'hydrocarbures générés par un charbon donné varie avec sa composition macérale (Figure I.19) et son degré d'évolution (Mukhopadhyay et Hatcher, 1993). Il est connu que chaque composant organique ou macéral (liptinite, vitrinite et inertinite) joue un rôle différent dans la génération et le transport des hydrocarbures dans le charbon.

Ainsi, la liptinite et quelques macéraux de vitrinite (les plus hydrogénés) sont responsables de la génération des hydrocarbures du charbon. L'inertinite ne génère pas d'hydrocarbures, mais elle peut être considérée comme un véritable "autoroute" pour la circulation des fluides générés par les autres macéraux. De plus, les propriétés physiques et chimiques des macéraux varient avec le degré d'évolution en fonction des pertes d'hydrogène et d'oxygène dues à la maturation thermique (Martinez, 1982).

En fonction du degré d'évolution d'un charbon les hydrocarbures générés vont être liquides ou gazeux et la porosité et la perméabilité moléculaire ou

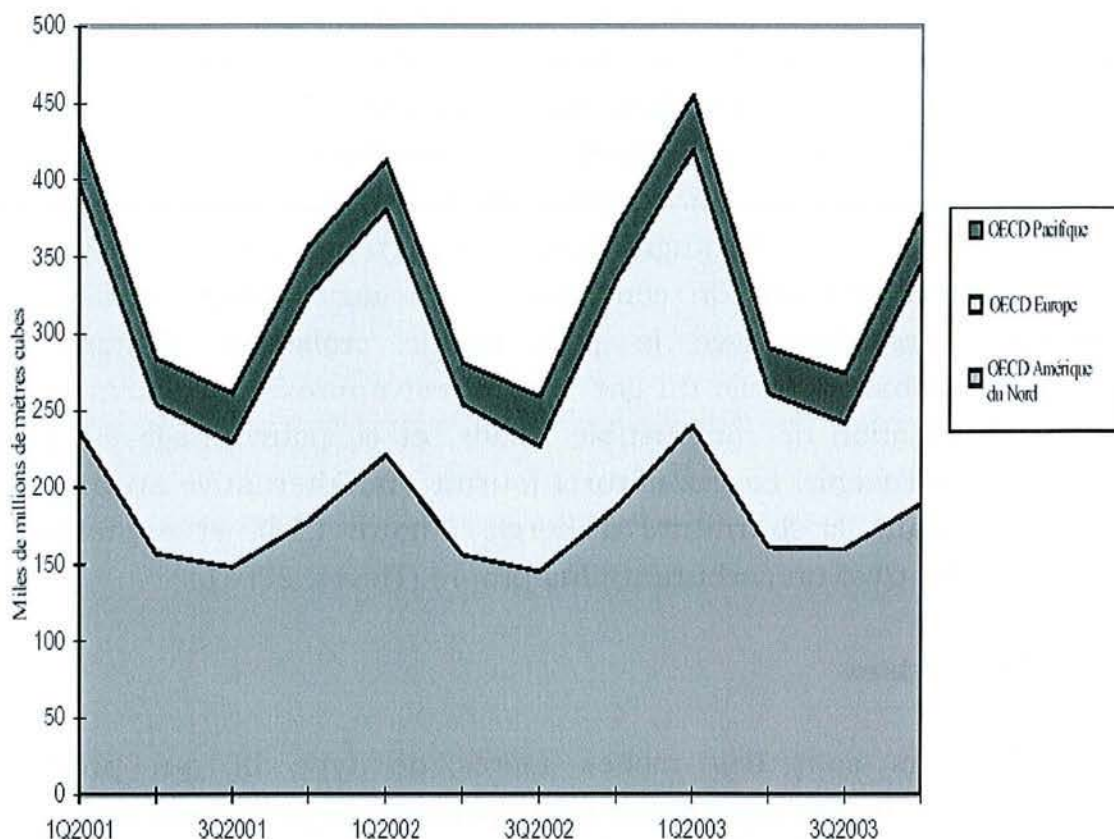


Figure I.17. Consommation trimestrielle brute du gaz naturel par région de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD; Source: Agence International d'Énergie - International Energy Agency, IEA).

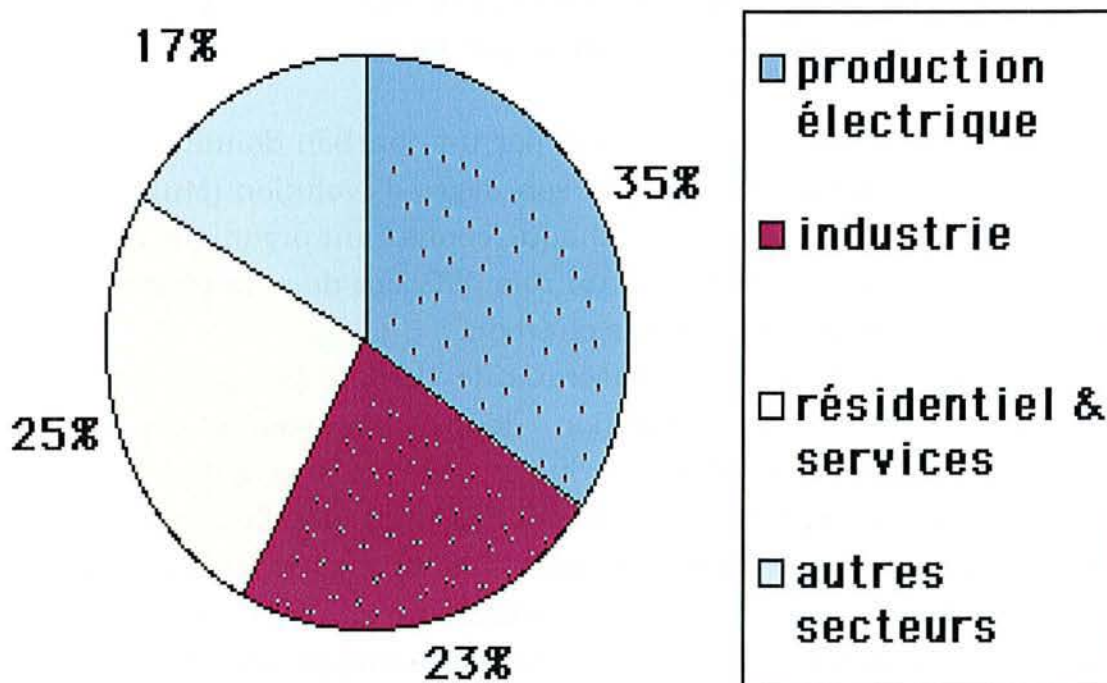


Figure I.18. Répartition par usage du gaz naturel consommé dans le monde en 2000 (Source: Agence Internationale de l'Énergie).



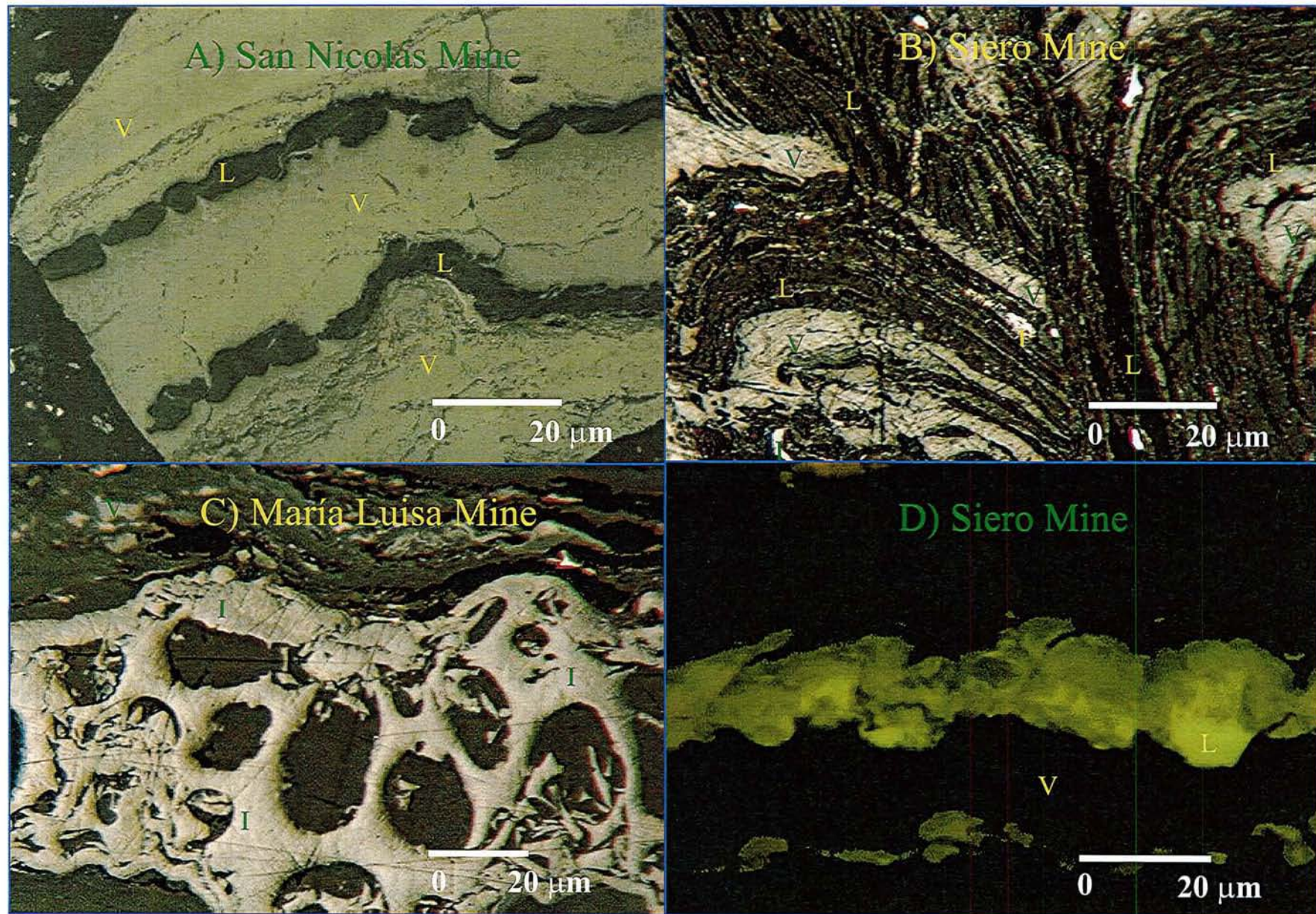


Figure I.19. Quelques macéraux dans les charbons Asturiens (V= Vitrinite; L = Liptinite; I = Inertinite; A, B et C = lumière réfléchie; D = fluorescence).

physique des macéraux vont changer. Dans ces intervalles d'évolution thermique, la fissuration et la friabilité vont se développer suivant la composition chimique des macéraux et leur capacité d'absorption ou de désorption du gaz (Boden et Ehrlich, 1998; Bustin et Clarkson, 1998; Crosdale et al., 1998; Flores, 1998; Laxminarayana et al., 1999; Krooss et al., 2002).

Donc, les charbons contiennent en proportion plus ou moins importante des matières volatiles contenant essentiellement de l'hydrogène et du méthane mais aussi des composés plus complexes (le trop fameux grisou), dont la désorption peut atteindre plus de 100 m<sup>3</sup> de gaz par tonne de charbon extraite (Boden et Ehrlich, 1998; Bustin et Clarkson, 1998; Crosdale et al., 1998; Flores, 1998; Laxminarayana et al., 1999; Krooss et al., 2002). Pratiquement identique au gaz naturel dans sa composition, le gaz de mine, essentiellement du méthane, peut être utilisé comme combustible.

La recherche et l'expérimentation se poursuivent dans le domaine des technologies de production et de forage, dans le but d'extraire le gaz naturel des gisements de charbon (méthane de houille). Ce type de gaz est fort abondant, surpassant de loin les estimations actuelles de réserves classiques de gaz. Par exemple, France est un pays avec une très faible production de gaz naturel et avec les principales mines de charbon fermées, donc elle a besoin de découvrir de nouvelles sources du gaz pour couvrir sa consommation interne (Lahérrere, 2000).

### **I.2.3.1 Conditions nécessaires pour exploiter le gaz du charbon**

1. Les quantités de gaz formés pendant l'histoire thermique du bassin doivent être importantes.
2. La plupart du gaz formé doit être actuellement stocké dans les couches de charbon ou de grès.
3. Le gaz après désorption par le charbon doit être capable de migrer.
4. Le réservoir doit contenir suffisamment du gaz pour justifier l'exploitation.

### **I.2.3.2 Différences entre les réservoirs pétroliers conventionnels et les réservoirs à gaz des charbons**

La différence la plus importante entre les deux réservoirs est le piégeage des hydrocarbures et en particulier des gaz. En effet dans un système

pétrolier conventionnel la roche mère n'est pas physiquement dans le réservoir, par contre pour les charbons la roche mère est en même temps le réservoir.

Les différences de piégeage les plus importantes dans les deux systèmes sont:

- A. Le temps de séjour des hydrocarbures dans la porosité. Dans un réservoir conventionnel les gaz sont dans la porosité minérale avec les bitumes et en contact avec l'eau. Le gaz formé peut réagir avec les autres produits des bitumes en une proportion variable, en fonction de la saturation de la porosité de la roche et du régime thermique du réservoir. Dans un réservoir "charbon" le gaz est dans la porosité des macéraux en contact avec une matrice organique non transformée et en proportion variable en fonction de la maturité du kérogène. L'eau présente est mélangée avec le CO<sub>2</sub> qui a été produit par le kérogène lors de la formation du méthane.
- B. La taille et la connexion de la porosité qui sont complètement différentes dans les deux systèmes.
- C. L'évolution de la porosité et de la perméabilité au cours de l'histoire géodynamique. Dans un réservoir conventionnel cette évolution est fonction de la compaction et la tectonique (l'échelle du pore est supérieure à l'échelle moléculaire). Dans un charbon elle dépend uniquement de la maturation des macéraux (l'échelle du pore étant celle de l'échelle moléculaire).
- D. La migration: Dans les réservoirs conventionnels, la pression des hydrocarbures et la perméabilité de la roche jouent les rôles les plus importants pour l'expulsion. Dans les charbons, c'est uniquement la fracturation qui permet l'expulsion.

#### **I.2.4 Pétrole: forces et faiblesses**

##### *I.2.4.1 Forces (Laherrère, 2000):*

- ✧ Teneur concentrée dans les gisements (pétrole ou rien) au contraire des gisements miniers où la concentration est variable: "oil is liquid" disait P. Frankel.
- ✧ Gisements supergéants représentant un fort pourcentage des réserves mondiales.
- ✧ Transport et stockage facile et économique.
- ✧ Facile et rapide à obtenir.
- ✧ Excellent système de distribution.
- ✧ Pas de substitut performant pour les transports.

- ✧ Source de goudron pour les routes et de composants pour les plastiques, peintures, médicaments, etc.

#### *I.2.4.2 Faiblesses (Laherrère, 2000):*

- ✧ Teneur en carbone élevé.
- ✧ Concentration dans peu de pays.
- ✧ Les compagnies nationales contrôlent maintenant les grandes réserves mondiales: les dix premières ont 70% des réserves alors que les 10 premières compagnies multinationales n'ont que 2% des réserves, avant l'invasion à Irak (Figure 20).
- ✧ Les schistes bitumineux ne sont ni des schistes ni du bitume mais pour la grande majorité des roches mères immatures dont la teneur en matière organique est importante. De nombreuses exploitations (depuis 1823 schistes d'Autun, France) notamment en ex-URSS et des exploitations pilotes aux EU ont montré qu'ils n'étaient pas économiques quel que soit le prix du brut. On voit mal quel progrès technologique pourrait remédier à un mauvais bilan énergétique, un besoin massif en eau et une production de déchets instables supérieure au volume exploité. Ce sera pendant très longtemps la "ressource du futur".

### **I.2.5 Gaz: forces et faiblesses**

#### *I.2.5.1 Forces (Laherrère, 2000):*

- ✧ Abondant, facile et rapide à produire.
- ✧ Propre.
- ✧ Existe en gisement concentré: champ de gaz, mais aussi dispersé dans les gisements de charbon ou d'argiles ou dans des réservoirs compacts.
- ✧ Rendement élevé des centrales électriques à cycle combiné au gaz (55% contre 25% en 1960).
- ✧ Conversion potentielle en liquide du gaz délaissé.

#### *I.2.5.2 Faiblesses (Laherrère, 2000):*

- ✧ Beaucoup moins concentré que le pétrole (6 fois moins) et autant plus cher à transporter.
- ✧ Cher à distribuer chez le particulier dans les pays en développement.

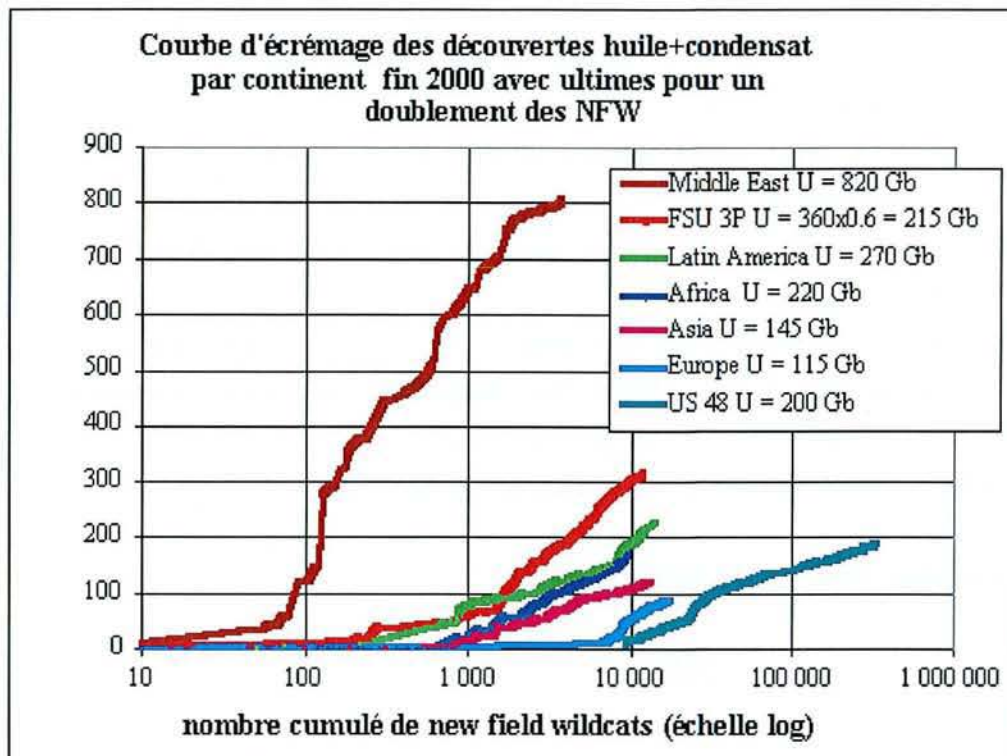


Figure I.20. Courbe d'écrémage du pétrole (Gb; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

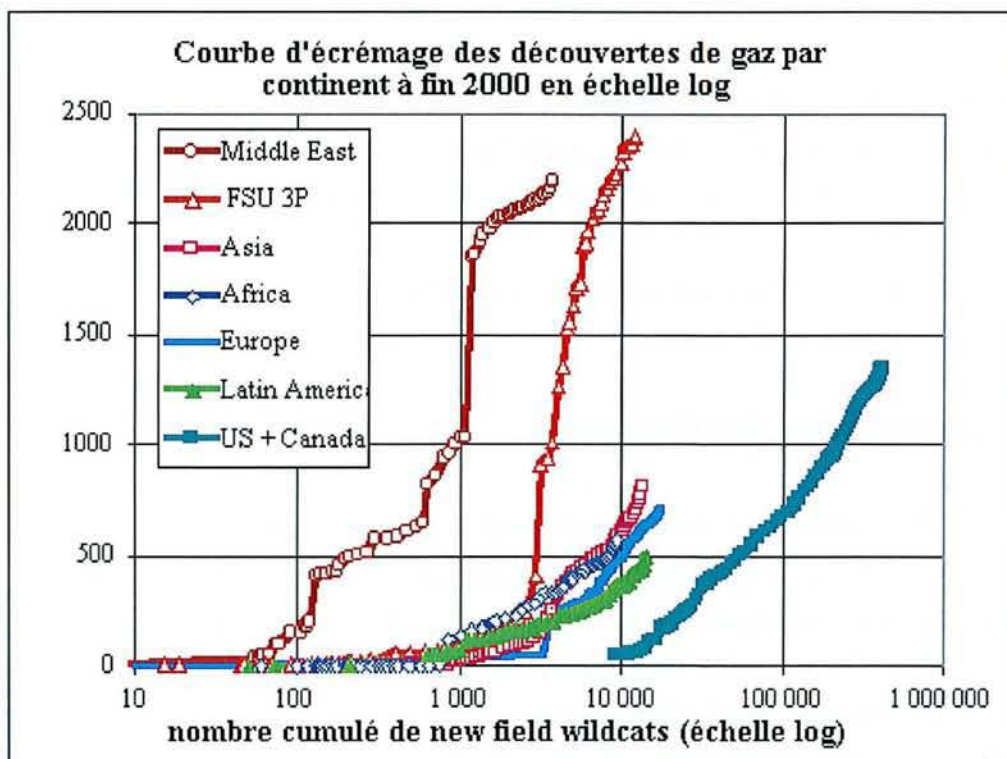


Figure I.21. Courbe d'écrémage du gaz (Tcf; Source: Laherrère, J., de la Société Française de Physique).

- ※ Trois marchés différents: Amérique du Nord, Europe et Japon/Asie.
- ※ Utilisation dangereuse: destruction d'immeubles et pertes humaines.
- ※ Contribue au réchauffement global (CO<sub>2</sub>: 56 kg/GJ contre 73 pour le pétrole, 96 pour le charbon).
- ※ Les découvertes sont concentrées d'abord en Sibérie, puis au Moyen Orient puis en Amérique du Nord (Figure I.21).
- ※ La demande de gaz aux EU ne pourra pas être satisfaite malgré les nouvelles découvertes.
- ※ Les ressources importantes de gaz dissous dans les aquifères sous pression, notamment du Golfe du Mexique, se sont avérées non - économiques et présentant des problèmes.
- ※ Les hydrates océaniques ne sont pas économiques.

## **I.2.6 Charbon: Forces et faiblesses**

### *I.2.6.1 Forces (Laherrère, 2000):*

- ▲ Pas cher.
- ▲ Facile à extraire à ciel ouvert.
- ▲ Ressource abondante et diversifiée.
- ▲ Nouvelles techniques de charbon propre.
- ▲ Rêve de gazéification in situ et potentiel du grisou (coalbed methane).

### *I.2.6.2 Faiblesses (Laherrère, 2000):*

- ▲ Nécessité des équipements anti - pollution coûteux.
- ▲ Extraction dangereuse en mines: nombreuses et fréquentes pertes humaines.
- ▲ Contribue aux pluies acides et au réchauffement global.
- ▲ Nécessite un transport coûteux.

## **I.2.7 L'augmentation des réserves**

Le taux de découverte de nouveaux gisements par les puits d'exploration (Figures I.5 et I.6) a déjà beaucoup évolué, grâce aux recherches en géophysique (principalement les méthodes de réflexion sismique), en géochimie (genèse du pétrole, migration et accumulation en gisements) et en modélisation des bassins sédimentaires.

Les progrès de la géochimie et de la modélisation de l'évolution des bassins sédimentaires, qui en est largement issue, sont une bonne illustration de ces avancées successives depuis les années 1970 (Prinzhofer

et al., 2000; Tissot et al., 1987; Tissot et Welte, 1992; Tissot, 2001). La mise en évidence de la matière première source du pétrole et du gaz (le kérogène contenu dans les "roches mères"), de sa structure macromoléculaire et de son évolution thermique lors de l'enfouissement des sédiments ont d'abord permis une approche qualitative des zones favorables (Faulon et al., 1990; Tissot et Welte, 1992; Tissot, 2001).

Des indicateurs semi-quantitatifs, tels que la reconstitution de l'enfouissement progressif des sédiments, l'évolution des propriétés optiques de la matière organique (réflectance de la vitrinite, coloration des spores et pollens, etc.) ont appuyé cette démarche. En plus, l'application des méthodes physiques et chimiques d'analyse (analyse élémentaire, pyrolyse en atmosphère contrôlée, chromatographie, spectroscopie infrarouge, etc.) ont permis de quantifier la qualité et l'état d'évolution thermique de la matière organique (Tissot, 2001).

Une avancée décisive a été la démonstration du fait que les formulations classiques de la cinétique chimique, en particulier celle des réactions d'ordre 1, pour la dépolymérisation, et la loi d'Arrhenius, pour rendre compte de l'influence de la température sur les vitesses de réaction, pouvaient encore s'appliquer à des réactions couvrant des millions d'années. Cette approche a permis, pour la première fois, d'introduire explicitement le temps géologique, qui permet une chronologie des phénomènes: dépôt des roches mères, début et maximum de la formation du pétrole, puis du gaz par craquage, et de les comparer aux époques géologiques de dépôt des roches qui constitueront les réservoirs (sables, grès, calcaires) et de celles qui en seront les couvertures (argiles, marnes, sel). De plus, cette avancée des connaissances a permis la simulation en laboratoire de l'évolution thermique du kérogène, et la détermination, par cette voie, des diverses énergies d'activation, qui permettent, via le formalisme d'Arrhenius, de rendre compte de l'action de la température, croissante avec l'enfouissement, sur les vitesses de transformation en hydrocarbures de chaque type de matière organique (Tissot et al., 1987; Tissot, 2001).

L'autre avancée, dont nous sommes encore loin d'avoir tiré tous les bénéfices, a consisté à modéliser à partir de ces données la formation du pétrole et du gaz, puis à bâtir, autour de ce modèle, d'autres modèles respectivement consacrés à la compaction progressive des sédiments et à l'évolution thermique du bassin, puis, en aval, un module traitant l'expulsion des hydrocarbures hors de la roche où ils se sont formés et leur accumulation pour former des gisements (Tissot et Valais, 1993; Tissot, 2001). On obtient ainsi la répartition, en fonction du temps géologique, des

quantités de pétrole et de gaz formés dans les roches mères, puis leur répartition dans le bassin après expulsion hors de ces roches, enfin la localisation des points d'accumulation possibles. Au cours des dernières années, on s'est efforcé de développer des modèles compositionnels, qui associent cinétique chimique et thermodynamique et permettent de prévoir non seulement la nature des fluides (pétrole, gaz), mais aussi la composition des hydrocarbures, qui en détermine l'intérêt économique (Tissot, 2001).

### **I.2.8 Modélisation géochimique**

Le modèle est un outil, en général numérique, qui va tenter de reproduire le fonctionnement d'un système ou d'un phénomène, qui, dans notre cas, concerne les sciences de la Terre (Figure I.22). Ce fonctionnement sera décrit par un certain nombre de variables qui décrivent tout ou partie du système (par exemple, une température, une pression, une concentration, une vitesse, etc.). Ce modèle peut servir simplement à comprendre le dit système. Il peut aussi permettre de prévoir son fonctionnement. Il peut enfin aider à le gérer, si l'homme a accès à certains moyens de commande du système (de Marsily, 2000).

Si le phénomène ou système est observable, le modèle va s'atteler à reproduire les observations. Deux raisons peuvent conduire à disposer d'un modèle qui soit capable de reproduire des observations.

La première, c'est que le modèle peut être ainsi un outil de reconnaissance de l'objet étudié. Le modèle peut aider à comprendre la nature ou le fonctionnement de l'objet. Le modèle est donc un outil d'acquisition de connaissance et dans la mesure où l'acquisition de connaissance n'est pas considérée comme une manie perverse, alors la modélisation est bien une nécessité (de Marsily, 2000).

Une deuxième raison de construire un modèle est de vouloir ensuite, une fois qu'il est calé, l'utiliser pour prévoir le fonctionnement d'autres systèmes ou phénomènes similaires à l'objet étudié.

C'est la caractéristique du modèle de pouvoir être calé sur les observations qui le distingue et lui confère son caractère prédictif. Les observations des entrées et des sorties du système sont l'essence même de la construction du modèle (de Marsily, 2000).

La vérification est une étape qui se place avant la validation du modèle: elle consiste à s'assurer que le modèle ne contient pas d'erreurs et résout bien les équations qu'il dit résoudre. La validation d'un modèle, c'est la première étape de son utilisation en prévision. Il s'agit d'une logique



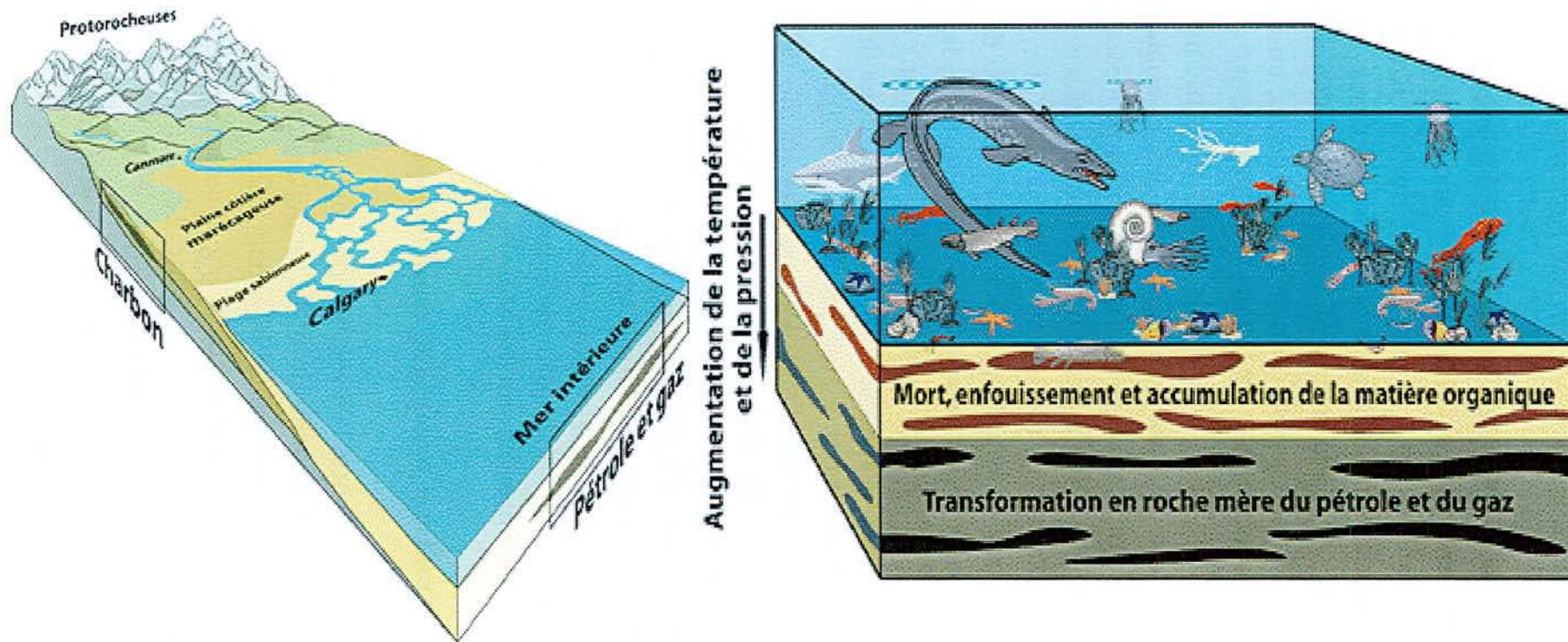


Figure I.22. Modèles pour montrer l'origine du pétrole (Source: Natural Resources Canada).

Poperienne: On ne peut pas prouver qu'un modèle est exact, on peut seulement dire que pour l'instant il n'a pas été possible de montrer qu'il est faux (de Marsily, 2000).

Donc, en général, un phénomène sera non - observable parce qu'il ne se sera pas encore produit. Il n'est plus possible, dans ce cas, de caler le modèle sur des observations, en utilisant une démarche d'apprentissage, il faut construire un modèle qui s'appuie sur les principes de base de la physique, la chimie, la thermodynamique, etc., et l'appliquer au cas étudié. C'est une démarche bien plus difficile qui demande, en sciences de la Terre, de faire de très considérables efforts (de Marsily, 2000).

Le premier est d'identifier l'ensemble des mécanismes qui sont susceptibles d'agir. Il faut ensuite identifier tous les couplages potentiels entre ces mécanismes. Il faut ensuite choisir ceux des processus considérés comme dominants et négliger les autres. Il faut ensuite décrire la géométrie du milieu où les processus à modéliser vont se dérouler. Une fois la géométrie reconnue, il faut encore déterminer les paramètres de chacun des modèles tout au long de cette géométrie. Mais reste ensuite le problème de l'extrapolation des mesures locales, c'est à dire le changement d'échelle et la variabilité spatiale. Un vrai casse - tête qui va dépendre considérablement de la nature du processus physique modélisé (de Marsily, 2000).

Les modèles sont donc une nécessité. Un modèle, même vérifié et validé, n'est éventuellement crédible que si son utilisateur est parfaitement conscient des hypothèses sous - jacentes, des limites du calcul et de l'incertitude des paramètres. Ce n'est donc pas au modèle que l'on devrait faire confiance, mais à l'homme derrière le modèle, à son expérience et à sa capacité à représenter par le modèle ce qu'il a perçu de la réalité représentée. Le modèle est en quelque sorte un moyen de rendre plus efficace sa réflexion et plus communicables ses prédictions (de Marsily, 2000).

### **1.2.9 L'étude de la matière organique dans les systèmes pétroliers**

Les outils conventionnels pour la prospection des hydrocarbures incluent la pétrographie organique, la géochimie et la modélisation des bassins. Ces techniques touchent tous les aspects de la prospection et du développement économique, et ils peuvent contribuer significativement à améliorer l'efficacité et l'efficience des opérations pour l'évaluation d'un système pétrolier. On peut utiliser ces méthodologies pour:

- analyser la génération et la migration des hydrocarbures
- évaluer les réserves totales espérées.

- étudier la corrélation de différents systèmes pétroliers.
- évaluer la composition, la qualité et la distribution des hydrocarbures dans les réservoirs.

Le développement de la technologie et la capacité du traitement des données ont permis de décrire des modèles compréhensifs qui élucident la génération, la migration, l'altération et la préservation comme une conséquence de la formation, la subsidence et l'évolution du bassin.

La pétrographie organique, la géochimie et la modélisation des bassins dans les projets de prospection offrent les techniques nécessaires pour diminuer les risques et les coûts de la prospection dans l'obtention des données fiables. A travers ces techniques on peut évaluer objectivement les facteurs économiques dans l'évaluation des bassins.

Néanmoins, on ne peut pas oublier que pour l'utilisation des modèles, les données pétrographiques et géochimiques doivent être intégrées dans un réseau géologique qui s'adapte au plus près à la réalité géologique observée dans les bassins.

Malgré le développement technologique dans ces dernières décades, l'analyse et l'interprétation de la génération, de la migration et des procédés d'évaluation d'un bassin présentent des contraintes et des problèmes sans résoudre, par exemple, la variation du gradient thermique et son influence dans la matière organique, le rôle de la microfracturation dans la migration des hydrocarbures, la cinétique de la matière organique pendant la génération et la migration des fluides, etc.

Dans ce contexte, sans oublier que la prospection est très importante pour les pays comme le Mexique avec une économie profondément dépendante des combustibles fossiles, ce travail essaie d'apporter des données et des résultats pour mieux comprendre l'importance de la thermicité dans l'évolution de la matière organique des bassins sédimentaires de différents caractéristiques. De plus, dans le futur immédiat, les études de l'évaluation du stockage du CO<sub>2</sub>, de l'estimation des balances de masse par rapport à l'évolution climatique, de la cinétique de l'adsorption et désorption du gaz, de la modélisation systématique non homogène dans un bassin, parmi d'autres sujets scientifiques, seront probablement favorisées.

## **Bibliographie**

Bodden, R.W. III, Ehrlich, R., 1998. Permeability of coals and characteristics of desorption tests: Implications for coalbed methane production. *International Journal of Coal Geology* 35, 333-347.

- Bustin, R.M., Clarkson, C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* 38, 3-26.
- Craig, J.R., Vaughan, D.J., Skinner, B.J., 1996. *Resources of the Earth. Upper Saddle River, Prentice Hall, New Jersey, 472 p.*
- Carrascal Miranda, R., Suárez-Ruiz, I., Martínez, L., 1996. Analysis of the evolution and rank distribution of coals from OYON Basin (Upper Jurassic) of Peru. *Congreso Geológico de España. Madrid. Geogaceta* 20, 651-654.
- Crosdale, P.J., Basil, Beamish, B., Valix, M., 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* 35, 147-158.
- Durand, B., 1987. Du kérogène au pétrole et au charbon: les voies et les mécanismes des transformations de matières organiques sédimentaires au cours de l'enfouissement. *Mémoires Société Géologique de France* 151, 77-95.
- Faulon, J.L., Vanderbroucke, M., Drappier, J.M., Béhar, F., Roméo, R., 1990. 3D Chemical model for geological macromolecules. *Organic Geochemistry* 16, 981-933.
- Flores, R.M., 1998. Coalbed methane: From hazard to resource. *International Journal of Coal Geology* 35, 3-26.
- Jiménez, A., 1995. Estudio del Grupo Vitrinita en Carbones de distinto rango. Determinación de sus propiedades y relaciones con su génesis. Thèse de Doctorat. Universidad de Salamanca. España, 255 p.
- Jiménez, A., Suárez-Ruiz, I., Martínez, L., 1996. Parámetros petrográficos aplicados al estudio de la génesis del gas en carbones de las cuencas de Lorraine (France), Warrior y San Juan (U.S.A.). *Congreso Geológico de España. Madrid. Geogaceta* 20, 742-745.
- Laherrère, J., 2000. Quelles énergies en 2020 et quelles incertitudes?. *Géologues, Revue Officielle de l'Union Française des Géologues* 124, 31-44.
- Laxminarayana, C., Crosdale, P.J., 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology* 40, 309-325.
- Krooss, B.M., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H.J.M., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* 51, 69-92.

- Martinez, L., 1982. Comportement de la matière minérale des charbons lors de leur traitement mécanique et thermique. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans, France, 192 p.
- Marsily, G. de, 2000. Le Modèle: une manie ou une nécessité?. *Géologues, Revue Officielle de l'Union Française des Géologues* 124, 27-31.
- Mukhopadhyay, P.K., Hatcher, P.G., 1993. Composition of Coal. In: Law, B.E., Rice, D.D., (Editeurs), *Hydrocarbons from coal*. American Association of Petroleum Geologists. *Studies in Geology* 38, pp. 79-113.
- Prinzhofer, A., Rocha Mello, M., Takati, T., 2000. Geochemical Characterisation of natural gas: a physical multivariable approach and its application in maturity and migration estimates. *American Association Petroleum Geologists Bulletin* 84, 1152 – 1172.
- Suárez Ruiz, I., Martinez, L., Bertrand, P., Prado, J.G., Disnar, J.R., 1994. Influence of rock particle size on the artificial thermal evolution of kerogen. A petrographic and geochemical study. *International Journal of Coal Geology* 25, 47-64.
- Tissot, B., 1994. Apport de la modélisation en géologie et en géochimie à l'industrie pétrolière. In: Horowitz, J., Lions, J.L., (Editeurs), *Les grands systèmes des sciences et de la technologie*. Masson, pp. 771-792.
- Tissot, B., 2001, Quel avenir pour les combustibles fossiles? *Energies et climat. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 333, 787-796.
- Tissot, B., Pelet, R., Ungerer, P., 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *American Association Petroleum Geologists Bulletin* 71, 1445-1466.
- Tissot, B., Valais, M., 1993. World gas supplies for the future: questions and answers. *Energy, Exploration and Exploitation* 11, 540-568.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. 2nd edition. Springer-Verlag. New York, 720 p.

## **II. Caractérisation de la matière organique**

## **II. Caractérisation de la matière organique**

Ce chapitre aborde, de façon générique et brève, les principes, les techniques et les méthodologies utilisées pour étudier la matière organique dans le laboratoire du G2R.

### **II.1 Introduction**

Afin d'obtenir des informations sur les caractéristiques d'un bassin sédimentaire, de nombreuses études géologiques sont effectuées. Les analyses de géochimie organique font partie de ces différentes investigations nécessaires puisqu'elles peuvent fournir des informations sur le paléoenvironnement et sur l'évolution de la matière organique (Philp, 1981; Brassell et al., 1986; Moldowan et Fago, 1986; Ten Haven et al., 1988). Par exemple, la nature de la matière organique lacustre (type I), marine (type II) ou terrestre (type III) contenue dans une roche mère conditionne la quantité et la qualité de l'huile qui peut être générée (Tissot et Welte, 1992). Il est donc important d'identifier les différentes contributions organiques impliquées lors du dépôt sédimentaire afin d'évaluer la matière organique totale et sa réactivité pendant sa transformation chimique (Figure II.1).

Par ailleurs, les caractérisations moléculaires de la matière organique sédimentaire, tout d'abord limitées par des appareils analytiques encore rudimentaires, ont été améliorées grâce aux progrès des techniques de séparation chromatographique et à l'apparition du couplage avec la spectrométrie de masses (Figure II.2). Ainsi, des molécules spécifiques appelées marqueurs biologiques ou biomarqueurs ont pu être identifiées (Eglinton et Calvin, 1967). Ce sont des molécules organiques possédant des squelettes carbonés directement hérités des molécules synthétisées par des organismes vivants. Habituellement présent dans les huiles et les roches mères, ces biomarqueurs sont couramment utilisés en géochimie organique afin d'appréhender l'origine de la matière organique et les conditions de dépôt sédimentaire.

Alors, la matière organique, une fois piégée dans les sédiments, peut subir différents processus de dégradation. Ils peuvent être de nature biologique (biodégradation) ou chimique (maturation thermique, oxydation, radiolyse, etc.; Connan et Restle, 1984; Hunt, 1996).

Les analyses géochimiques et en particulier moléculaires peuvent permettre d'évaluer le degré de dégradation atteint.

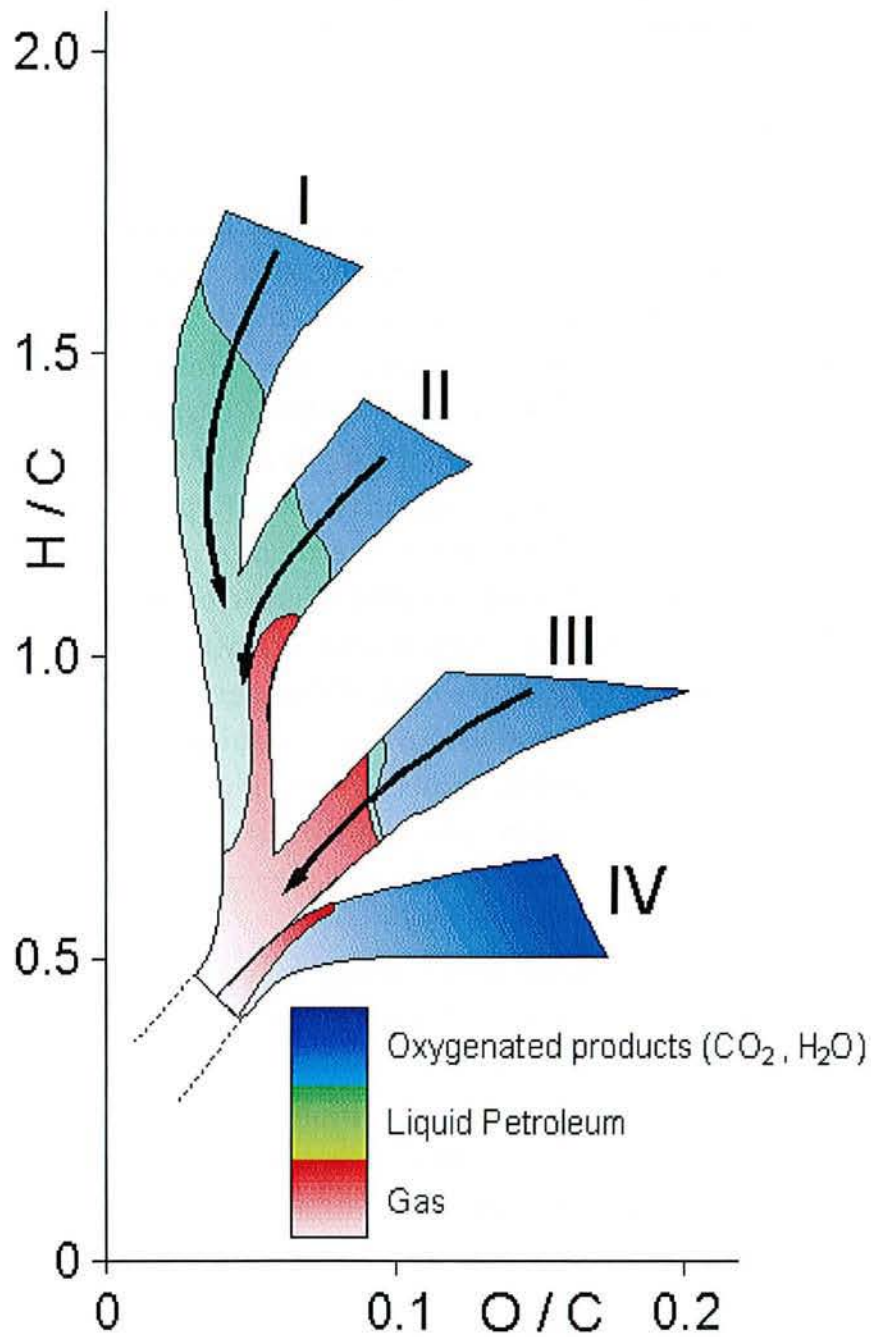


Figure II.1. Diagramme de van Krevelen avec le rapport H/C en fonction du rapport O/C pour les différents types de kérogènes (modifié d'après van Krevelen, 1993).



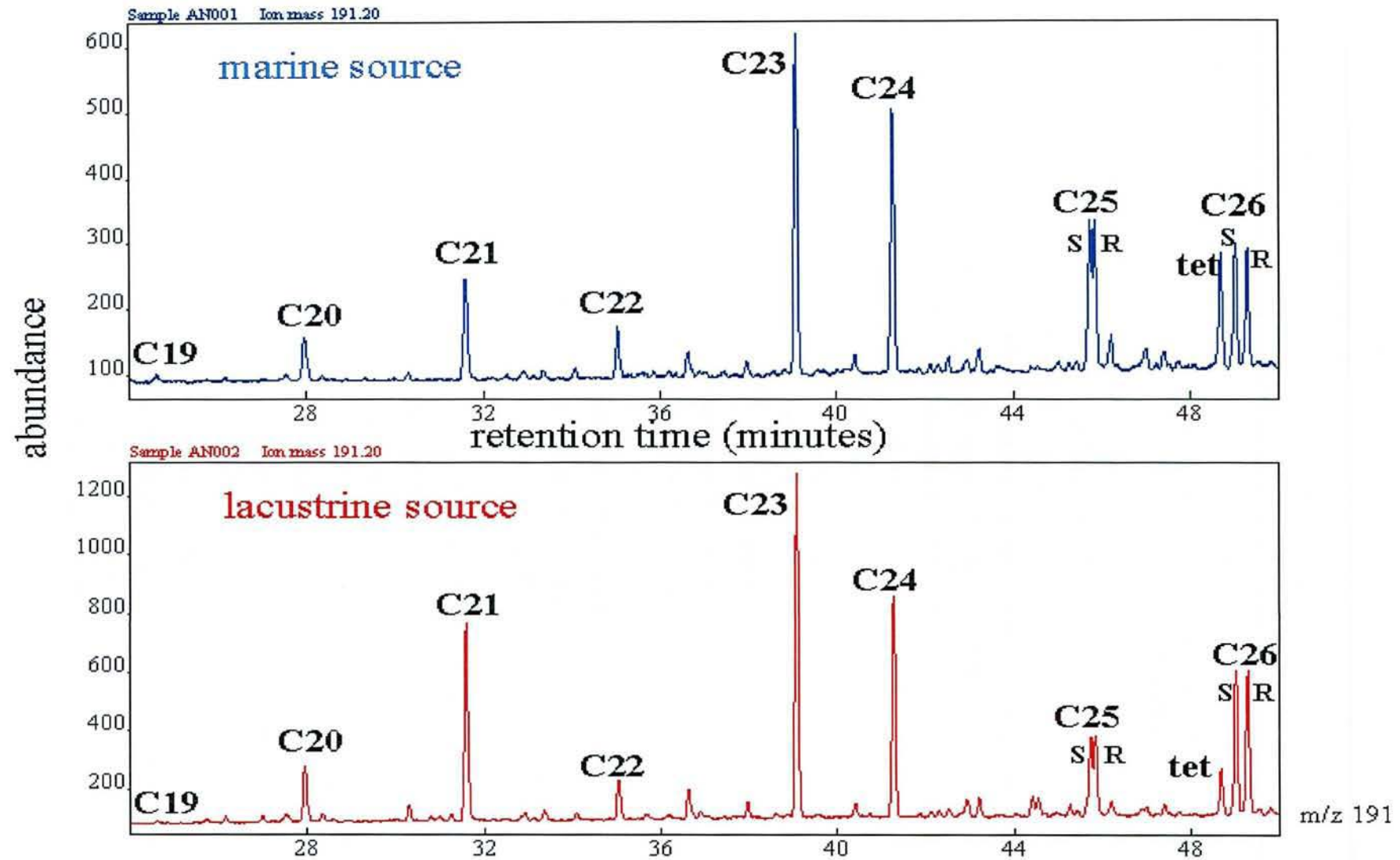


Figure II.2. Exemple de l'abondance des biomarqueurs: C<sub>21</sub> est plus élevé dans la source lacustre, et le rapport C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> est >1 dans la source lacustre et <1 dans la source marine.

## II.2 La matière organique sédimentaire

Les constituants chimiques majeurs, communs à tous les organismes vivants qui contribuent à la matière organique sédimentaire, sont les lipides, les protéines et les glucides. Les végétaux supérieurs contiennent aussi de la lignine. Du point de vue élémentaire, ces êtres vivants sont essentiellement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et dans une moindre mesure, d'azote et de soufre.

Après la mort des organismes, la majeure partie du matériel originel subit une décomposition physique et chimique. L'intensité de cette dernière ainsi que la nature et l'abondance des produits générés vont dépendre de la composition chimique initiale des organismes vivants et des conditions oxydo-réductrices du milieu. Les produits de cette décomposition, et la matière organique en général, sont ensuite biodégradés par différentes populations de microorganismes saprophytes et de bactéries aérobies (puis anaérobies) et utilisés comme source d'énergie, ou comme éléments de reconstruction cellulaire de ces organismes.

Lors de ces transformations cellulaires, des molécules simples (telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ , etc.) sont libérées. Cependant seule une fraction infime de la matière organique initiale (en moyenne 0.1% bien qu'il existe de grandes différences selon les milieux sédimentaires) rencontre des conditions de dépôt favorables à la conservation et est incorporée dans les sédiments.

Les marges continentales sont par exemple des sites privilégiés, car la productivité primaire autochtone dans les eaux côtières et/ou les apports allochtones de débris de matériel provenant de végétaux continentaux sont relativement élevés.

La matière organique fossile des roches sédimentaires se présente sous deux formes (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992):

- La forme dispersée associée à des roches dont la teneur en carbone organique dépasse rarement 5%. Pourtant elle représente plus de 90% du stock organique fossile. On associe généralement aux matières organiques dispersées le terme générique du "kérogène" (Combaz, 1980) qui représente également la fraction insoluble, dans les solvants organiques usuels, d'une matière organique sédimentaire (Figure II.3).
- La forme accumulée, qui traduit une forte productivité primaire liée à un caractère confiné du milieu de dépôt, avec toujours un transport limité: cas des laminites, des sapropélites, des tourbes, des lignites et des charbons (Combaz, 1980).

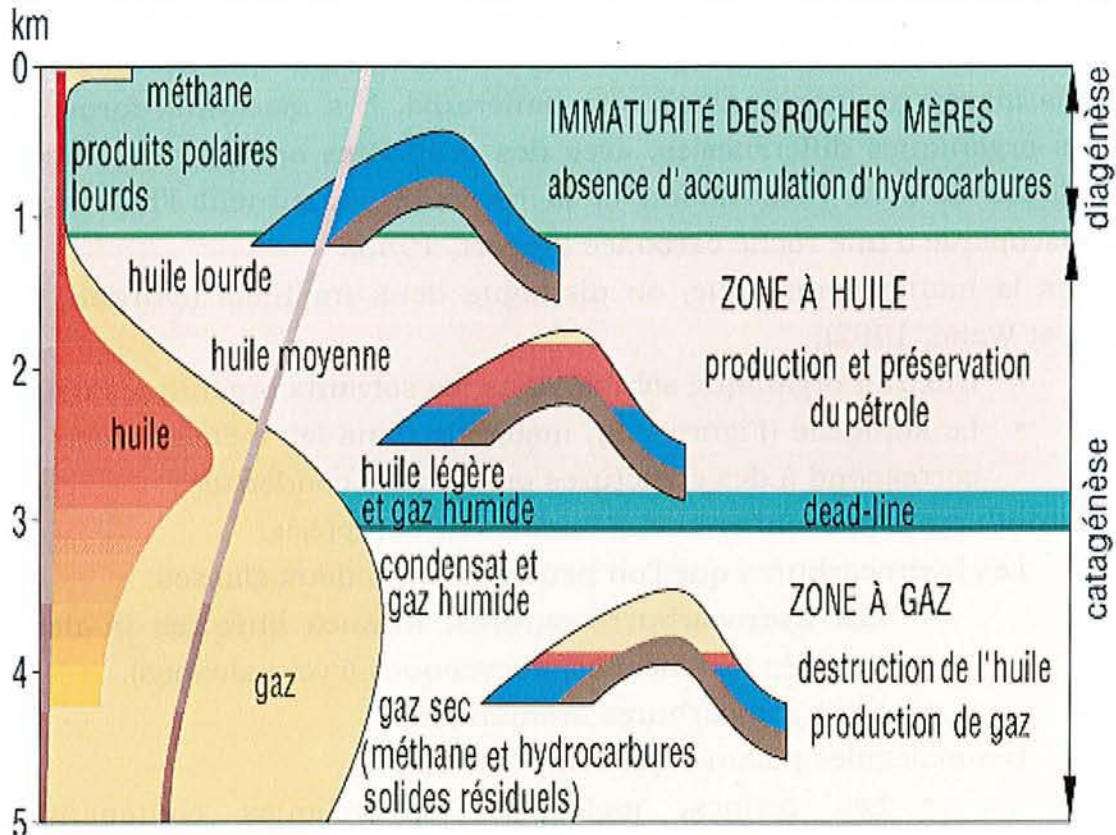


Figure II.3. Composition du craquage thermique des kérogènes (modifié après Tissot et Welte, 1992)

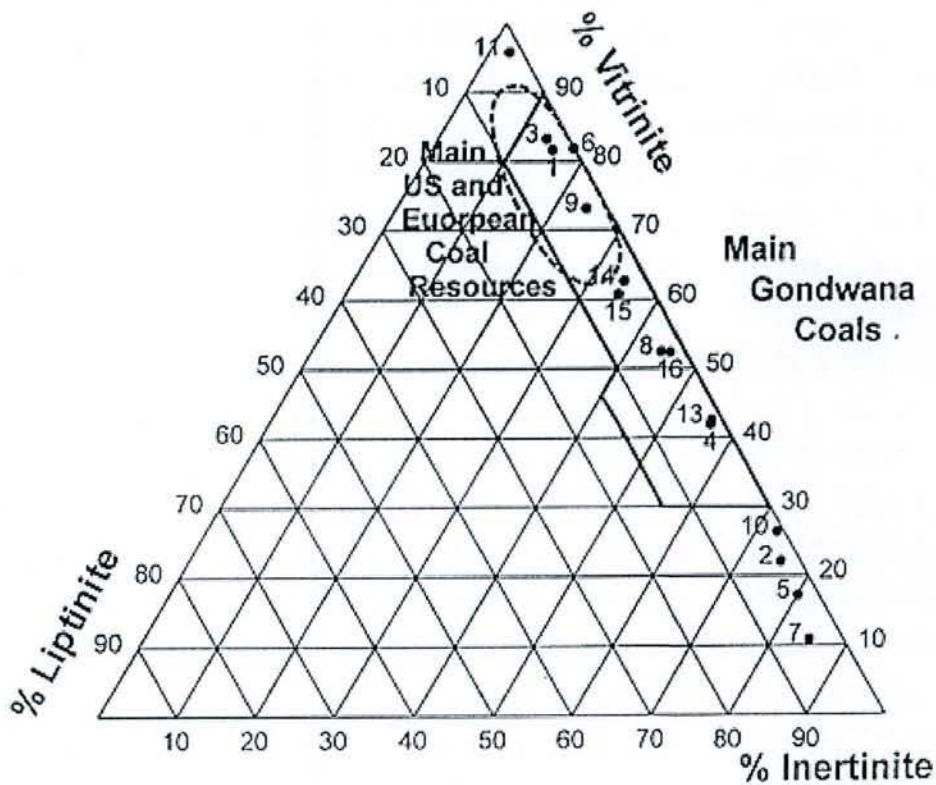


Figure II.4. Diagramme ternaire de la composition macérale pour les charbons européens, américains et de Gondwana (Source: USGS).

Les constituants élémentaires de cette matière organique accumulée sont appelés macéraux (par analogie aux minéraux). Les macéraux forment des entités organiques différenciées, avec des propriétés optiques et chimiques spécifiques et dont l'association et la diversité constituent l'hétérogénéité macroscopique d'une roche carbonée (Robert, 1985).

Dans la matière organique, on distingue deux fractions (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992):

- L'extrait organique soluble dans les solvants organiques usuels.
- Le kérogène (Figure II.3), insoluble dans les mêmes solvants qui correspond à des structures organiques condensées.

L'extrait organique contient deux familles de composés:

Les hydrocarbures que l'on peut diviser en deux classes:

- Les hydrocarbures saturés: alcanes linéaires (*n*-alcanes), ramifiés (iso-alcanes) et cycliques (cyclo-alcanes).
- Les hydrocarbures aromatiques

Les molécules polaires qui comprennent:

- Les résines, molécules polycycliques contenant des hétéroatomes (N, S, O), dont les masses moléculaires sont comprises entre 300 et 1000.
- Les asphaltènes qui comportent un nombre de noyaux aromatiques polycondensés plus important (masse moléculaire de 1000 à 10000 ou plus).

La structure globale de la matière organique fossile dépend de la nature des précurseurs biologiques. Ainsi, trois types de kérogènes ont été définis à partir de séries de référence (Tissot et Welte, 1992). Leur distinction est très clairement mise en évidence par le diagramme reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (diagramme de Van Krevelen, 1993; Figure II.2):

- Le kérogène de type I est représenté par les "Green River Shales" du Tertiaire de l'Utah (Etats-Unis). Il se caractérise par des rapports atomiques H/C élevés (supérieurs à 1.5) et une faible teneur en oxygène. Ses principales origines sont des accumulations alguaires en milieu lacustre (*Botryococcus brauni*) ou dans certains milieux marins fermés (Tasmanacées). La forte aliphatité des kérogènes de type I, leur confère un potentiel en hydrocarbures très important, néanmoins, les roches mères correspondantes sont assez rares.
- Le kérogène de type II de référence provient des schistes carton du Toarcien Inférieur du bassin de Paris. Les matières organiques de ce groupe présentent des rapports atomiques H/C plus faibles et des

rappports O/C plus forts que leurs homologues du type I. Leur composition chimique est plus aromatique mais les composés aliphatiques restent encore abondants (Behar et Vandenbroucke, 1987). Les kérogènes de type II dérivent de zooplancton, phytoplancton et de microflores bactériennes (Tissot et Welte, 1992). Bien que présentant des potentiels pétroliers plus limités que les matières organiques de type I, les kérogènes de type II sont associés aux principaux gisements pétroliers par leur répartition géographique.

- Le kérogène de type III est représenté par le Crétacé Supérieur du Bassin de Douala (Cameroun). Les précurseurs de ces matières organiques sont dérivés des végétaux supérieurs d'origine continentale déposés dans un environnement fluvial ou deltaïque (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992). Les kérogènes de cette série se caractérisent par des rapports atomiques H/C faibles (inférieur à 1) et une teneur en oxygène importante (O/C proche de 0.3). Leur structure est plus aromatique et de nombreux groupements fonctionnels oxygénés sont présents (acides, cétones, phénols, etc.). Les représentants de ce groupe ne sont généralement pas considérés comme de bonnes roches mères à huile. En revanche, ils sont à l'origine de la majorité des accumulations de charbons.

### II.3 Le charbon

Différentes entités organiques dans la matière organique solide (en particulier, les charbons; van Krevelen, 1993) appelées macéraux ont été distinguées. Les macéraux peuvent être assimilées à des particules organiques aux propriétés physiques et chimiques différentes. Leur association et leur diversité confèrent une hétérogénéité macroscopique et microscopique aux charbons (Alpern et Lemos de Sousa, 2002). Ils ont pour précurseurs principaux des tissus des plantes, des algues, des spores, des pollens et des résines, préservés, dégradés et recyclés de manière différente pendant les phases de diagenèse précoce et tardive (Buillit, 2000; Buillit et al., 2002). La classification des macéraux est définie par l'*International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP, 1998, 2001). Ces macéraux qui contrôlent le comportement de la matière organique solide, ont été scindés en trois groupes (Figure II.4):

- Les liptinites ont pour origines les spores, les cuticules, les produits de sécrétion des végétaux supérieurs (huiles, résines, tanins, etc.). Les

algues (bothyococcus, tasmanacées) appartiennent également à ce groupe en raison de leurs propriétés optiques analogues.

- Les vitrinites sont héritées des tissus ligneux (bois). Elles se présentent sous forme de gels qui cimentent les autres macéraux.
- Les inertinites qui proviennent des constituants de plantes fortement altérés et dégradés apparaissent sous forme de débris ligneux opaques.

## II.4 Evolution de la matière organique

Au cours de l'enfouissement des sédiments par subsidence des bassin, la température et la pression subies par la matière organique augmente (Figure II.3). Ces modifications de conditions vont engendrer d'importants réarrangements structuraux et chimiques de la matière organique. Ces processus de maturation thermique, largement étudiés par les pétroliers, sont à l'origine de la genèse des pétroles et des gaz. On scinde généralement la maturation thermique en trois phases successives.

La diagenèse (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992) correspond à la première étape de la maturation thermique (Figure II.3). Pour un kérogène de type III, les proportions moyennes de C, H et O sont de l'ordre de 73%, 6% et 19% respectivement. La diagenèse se caractérise par la diminution de la teneur en oxygène du matériel initial, par l'élimination de groupements fonctionnels hydroxyles, carbonyles ou carboxyles sous forme de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Cette défonctionnalisation du kérogène s'accompagne de la formation d'un bitume (l'extrait soluble dans les solvants organiques) essentiellement constitué à stade, de composés polaires et d'une faible quantité d'hydrocarbures.

Au cours de la catagenèse et du craquage secondaire (Figure II.3), le kérogène (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992) subit une déshydrogénation intense puis une aromatisation de sa structure correspondant à la formation de gaz humides et à un enrichissement en hydrocarbures de l'huile formée (fenêtre à huile). La composition élémentaire d'un kérogène de type III est alors appauvrie en hydrogène (~5%) et en oxygène (~10%) et il en résulte un enrichissement relatif en carbone (~85%).

La métagenèse (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992) est caractérisée par la production de gaz (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>) provenant de la rupture de liaisons plus stable au sein du kérogène et à la libération de groupements résiduels de plus petite taille (Figure II.3). Le solide résiduel tend à acquérir une structure proche du graphite. Ce solide lorsque il dérive d'un kérogène de

type III, est caractérisé par une forte teneur en carbone (~92%), et une faible proportion d'hydrogène (~4%) et d'oxygène (~3%).

Ainsi la nature chimique de la matière organique sédimentaire extractible (hydrocarbures et composés polaires) et solide (kérogène) dépend fortement des organismes vivants qui ont contribué à leur formation et aux processus de dégradation qu'ils ont subis. Cette diversité de la composition de la matière organique totale a nécessité le développement par les géochimistes pétroliers de méthodologies adaptées à la caractérisation de phases organiques complexes telles que les analyses pétrographiques et moléculaires.

## II.5 Caractérisation de la nature de la matière organique

### II.5.1 Les analyses moléculaires dans les hydrocarbures

Certaines molécules et/ou groupes de molécules présentes dans la fraction hydrocarbonée, ont conservé des informations sur leurs sources organiques et sur leurs conditions de dépôt. On distingue parmi ces composés, les biomarqueurs acycliques et cycliques (Volkman et Maxwell, 1986; Simoneit, 1986).

La distribution de *n*-alcanes fournit des informations importantes sur la nature de la matière organique initiale. La forte abondance de *n*-alcanes légers (C<sub>15</sub> à C<sub>19</sub>) indique que l'origine de la matière organique est principalement alguaire, typique des milieux lacustres ou marins (Han et Calvin, 1969; Gelpi et al., 1970; Tissot et Welte, 1992). En revanche, une distribution marquée par une forte prédominance des *n*-alcanes au nombre d'atomes de carbone impair (C<sub>23</sub> à C<sub>33</sub>) est caractéristique des cires cuticulaires héritées des végétaux supérieurs (Eglinton et Hamilton, 1963; Tissot et Welte, 1992; Bray et Evans, 1961).

Le C.P.I. (Carbon Preference Index) permet de déterminer de manière quantitative l'importance de la prédominance des *n*-alcanes au nombre d'atomes de carbones impair sur les *n*-alcanes au nombre d'atomes de carbones pair. Ce rapport établi par Bray et Evans (1961) est limité aux paraffines contenant 24 à 34 atomes de carbone:

$$C.P.I. = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sum_n C_{2n+1}}{\sum_n C_{2n}} + \frac{\sum_n C_{2n+1}}{\sum_n C_{2n+2}} \right\} \text{ avec } 12 \leq n \leq 16$$

Les valeurs de C.P.I. élevés (nettement supérieurs à 1) sont caractéristiques des végétaux supérieurs. Néanmoins, la distribution des *n*-

alcanes et des valeurs de C.P.I. sont très sensibles aux processus de maturation thermique. La disparition de l'imparité des *n*-alcanes et la production de *n*-alcanes de plus en plus légers peuvent effectivement biaiser les interprétations.

Par exemple, un échantillon de la Mahakam (Kaliman, Indonésie) est riche en *n*-alcanes lourds (C<sub>25</sub> à C<sub>33</sub>) présentant une forte prédominance impaire traduite par un C.P.I. supérieur à 2. La matière organique du charbon de la Mahakam est ainsi marquée par une contribution organique continentale (Mansuy, 1995; Faure, 1999).

Parmi les iso-alcanes, deux isoprénoïdes (Figure II.5) sont couramment utilisés par les géochimistes (Illich, 1983): le pristane (C<sub>19</sub>) et le phytane (C<sub>20</sub>). Ils dérivent principalement de la chaîne phytyl de la chlorophylle des organismes phototropiques bien qu'ils peuvent provenir d'autres sources possibles telles que les archéobactéries (Chappe et al., 1982; Illich, 1983; Goosens et al., 1984; Rowland, 1990; Peters et Moldowan, 1993). La proportion relative de ces deux composés dépend généralement des conditions rédox des dépôts sédimentaires. Un milieu réducteur favorise la transformation de la chaîne phytyl en phytane tandis qu'un milieu oxydant privilégie la production de pristane (Johns, 1986; Peters et Moldowan, 1993). Néanmoins, tout comme les *n*-alcanes, les isoprénoïdes sont relativement sensibles aux processus de maturation thermique: le rapport pristane/phytane augmente avec le degré de maturité (Connan, 1974).

Le pristane dans l'échantillon de la Mahakam domine nettement par rapport au phytane. Le rapport pristane/phytane = 9.1 révèle une matière organique d'origine continentale déposée dans des conditions peu réductrices (Mansuy, 1995; Faure, 1999).

## **II.5.2 Biomarqueurs cycliques**

### **II.5.2.1 Terpanes**

De nombreuses terpanes (*m/z* 123, 191, 219, 234; Figure II.6) présents dans les pétroles dérivent des membranes lipidiques de bactéries (procaryotes) (Ourisson et al., 1982; 1987). Ils renferment des composés bicycliques, tricycliques, tétracycliques et pentacycliques (hopanes; *m/z* 191) (Figure II.7). Parce que les bactéries sont généralement présentes dans tous les sédiments superficiels, les terpanes sont présents dans pratiquement tous les pétroles.



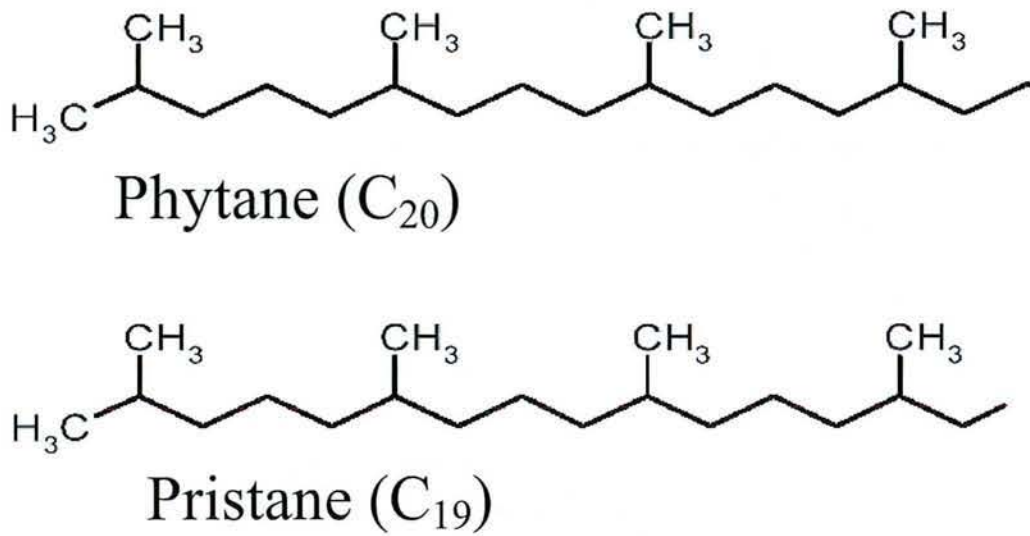


Figure II.5. Les isoprenoïdes.

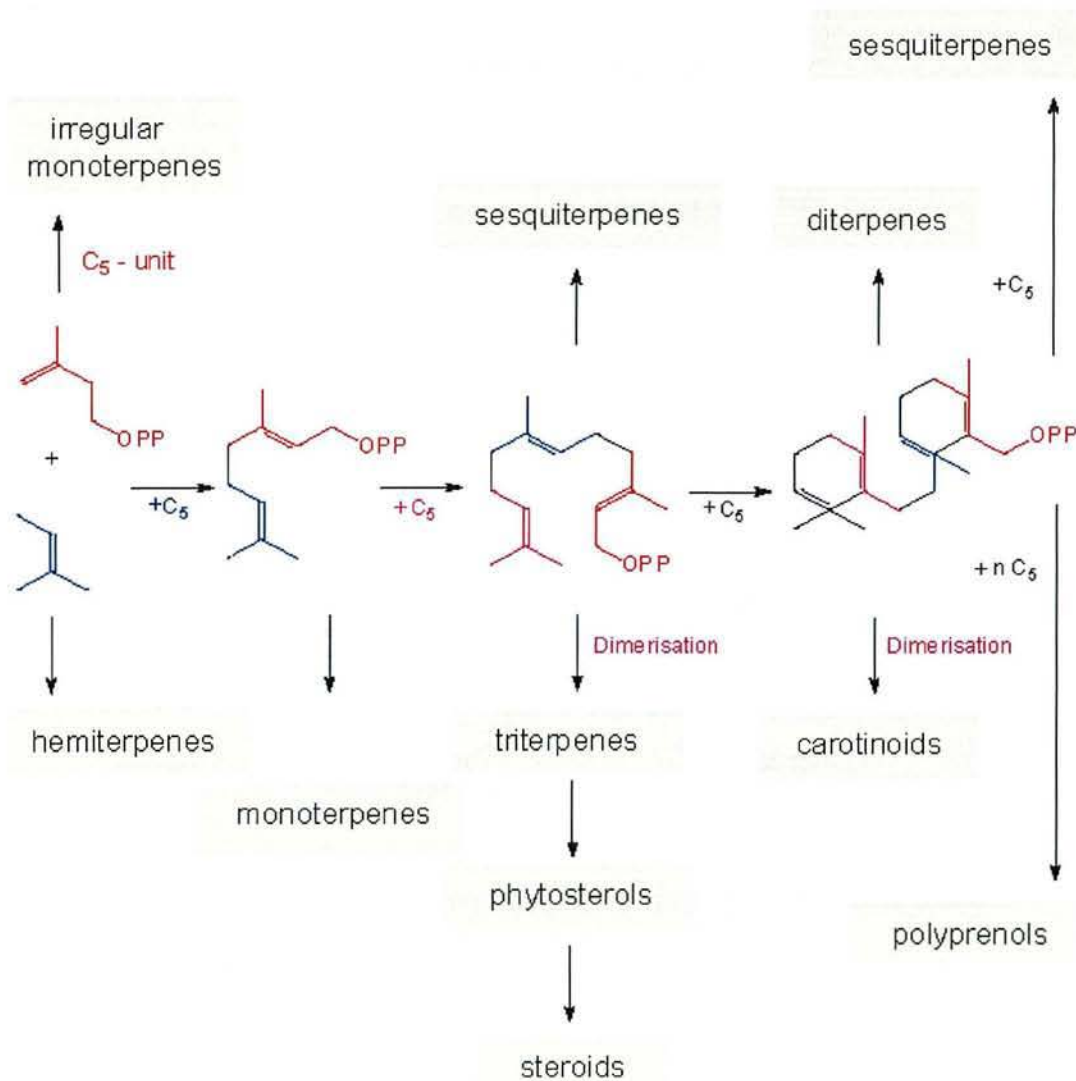


Figure II.6. Transformation de l'acide mevalonique pour produire différentes molécules.

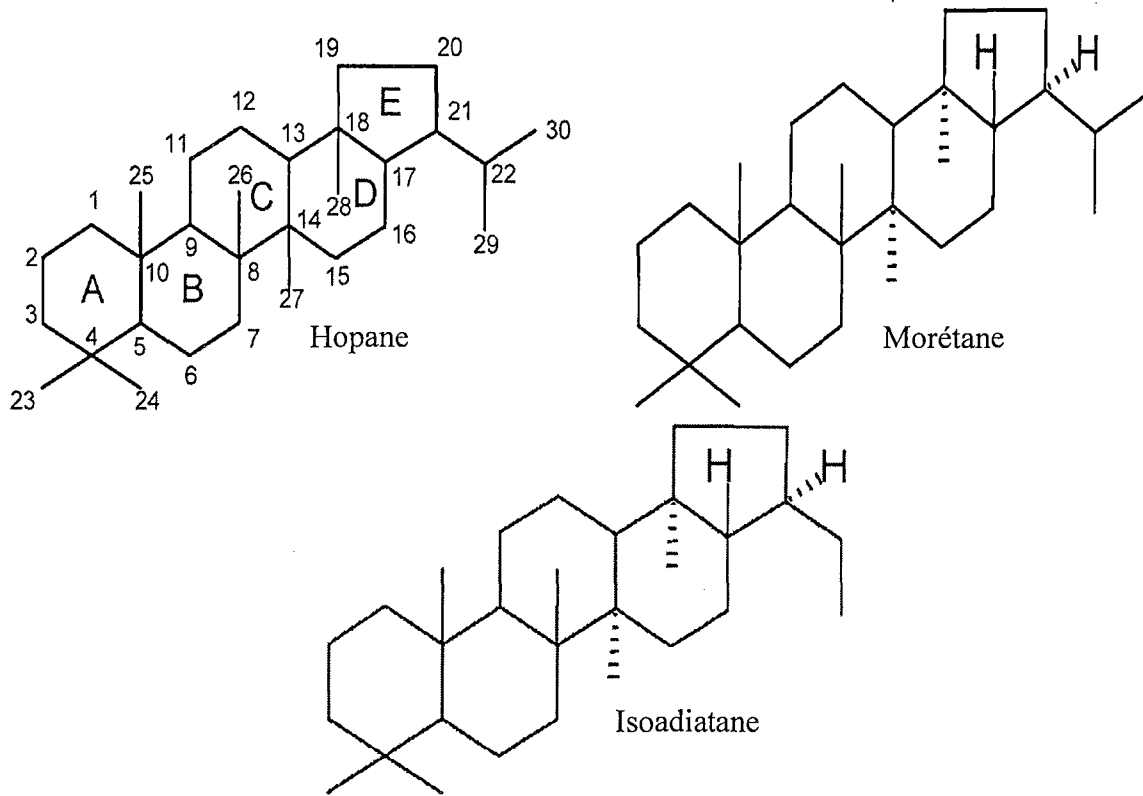


Figure II.7. Les hopanes.

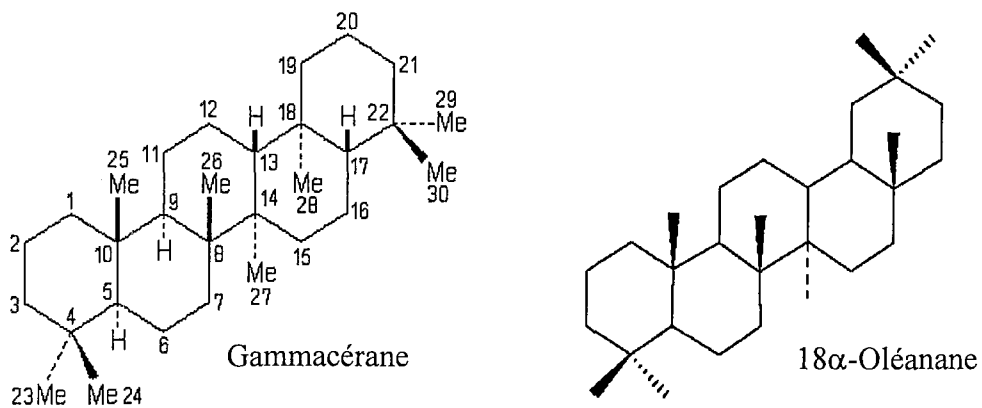


Figure II.8. Les terpanes: Le gammacérane et l'oléanane.

A titre d'exemple, le gammacérane (Figure II.8) dérive principalement des membranes de certains protozoaires ou de bactéries phototropiques (Caspi et al., 1968; Nes et McKean, 1977; Ourisson et al., 1987; Kleemann et al., 1990). Il est caractéristique de conditions de dépôt hypersalin. L'oléanane est un marqueur caractéristique des végétaux supérieurs d'âge postérieur au Crétacé. Il dérive probablement des bétulins et d'autres terpènes pentacycliques d'angiospermes (Whitehead, 1973, 1974; Grantham et al., 1983; Ten Haven et Rullkötter, 1988). Ainsi, les distributions moléculaires spécifiques des terpanes observées dans les huiles ou dans les roches mères permettent d'identifier une éventuelle influence bactérienne et de déterminer les conditions de dépôt sédimentaires.

Dans la distribution des triterpanes pentacycliques ( $m/z = 191$ ; Figure II.8) de l'échantillon de la Mahakam, le oléanane et des oléanènes furent identifiés par Faure (1999). La présence de ces molécules confirme donc l'origine terrestre de la matière organique. L'abondance des hopanes dans les chromatogrammes des triterpanes pentacycliques suggère de plus que l'activité bactérienne a du jouer un rôle lors de la sédimentation de la matière organique.

### II.5.2.2 Diterpanes

Les acides, hydrocarbures, alcools, et phénols diterpenoïdes cycliques sont les constituants principaux des résines et tissus des plantes vasculaires. Ils sont contenus dans les fougères ou les mousses et dans les angiospermes pour les composés de type kauranoïdes (Philp, 1994). Des organismes marins, essentiellement des algues, sont également porteurs de diterpenoïdes ( $m/z 123$ ) comme le rétène (Wen et al., 2000). Mais c'est comme marqueurs des gymnospermes qu'ils sont les plus utilisés (Thomas, 1969; Philp et al.; 1981; Grimalt et al., 1988; Disnar et Harouna, 1994; Philp, 1994).

En milieu naturel, les diterpenoïdes (Figure II.9) peuvent être classés selon 20 classes principales de structure (Simoneit, 1986; Philp, 1994; Fleck, 2001). Les structures principales retrouvées dans la biosphère sont les abiétanes, les pimaranes, les kauranes, les podocarpanes et les labdanes (Philp et al.; 1981; Peters et Moldowan, 1993; Philp, 1994). Tous ces diterpenoïdes sont libérés durant les premiers stades de la diagenèse des résines (Snowdon, 1980; Snowdon et Powell, 1982).

Les abondances relatives des biomarqueurs dérivant des résines de végétaux supérieurs dépendent fortement des conditions régnant pendant le

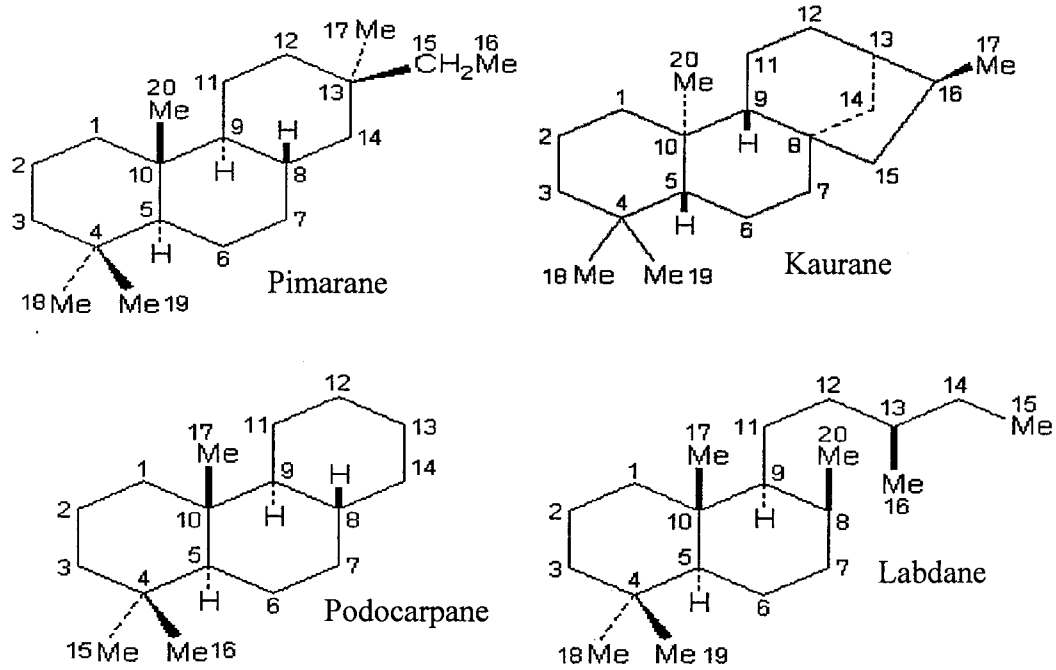


Figure II.9. Les diterpenoïdes.

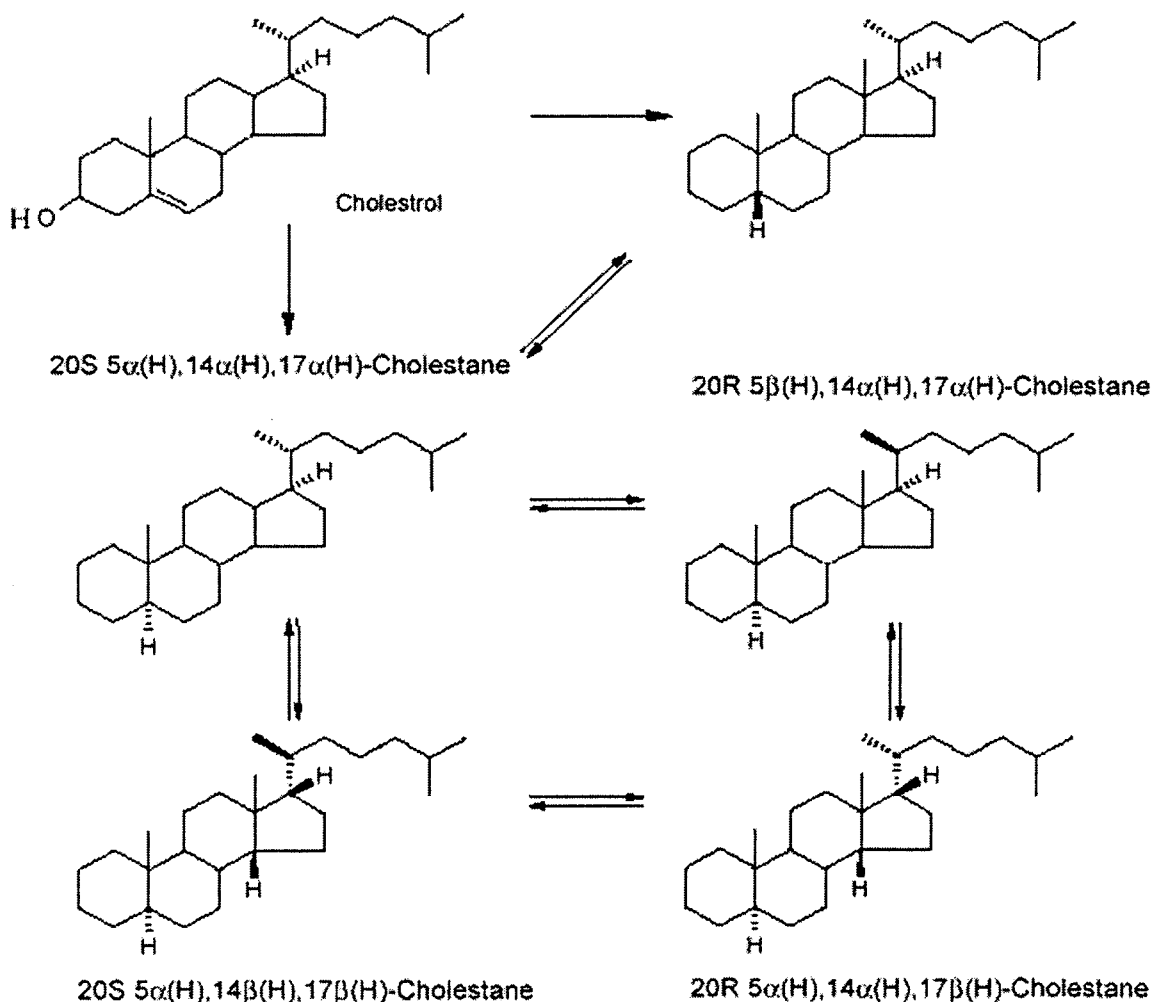


Figure II.10. Transformation des stérols dans les sédiments.

dépôt, la diagenèse et la maturation (Dzou et al., 1999). Typiquement, l'aromatisation des terpenoïdes dérivés de végétaux est très largement favorisée par rapport à la réduction et à la préservation des composés saturés (Philp, 1994). Moins le précurseur est fonctionnalisé et insaturé, plus la réaction de réduction vers un isomère hydrocarboné est facilitée (Dzou et al., 1999).

En milieu sédimentaire, les terpanes tri- et tetracycliques proviennent essentiellement des résines (Thomas, 1969). La présence de leurs produits dérivés dans les huiles et les sédiments est largement utilisée pour caractériser les apports des végétaux supérieurs. Les diterpanes les plus communément trouvés sont au nombre de 12 et sont classés en 6 familles sur la base de leurs similarités structurales:

- Labdane
- Abiétane
- Pimarane
- Beyerane
- Kaurane
- Phyllocladane

Les phyllocladanes sont retrouvés jusqu'au Carbonifère Supérieur (Schulze et Michaelis, 1990; Ten Haven et al., 1992) en accord avec l'apparition des premiers conifères comme les Araucariaceae (Scott, 1974) et de leurs précurseurs biologiques, les cordaïtales (Lemoigne, 1988; Disnar et Harouna, 1994). Puisque les diterpenoïdes ne sont pas tous retrouvés dans les différentes familles végétales, leur distribution obtenue par CPG-SM ( $m/z = 123, 109$ ) peut mettre en évidence la diversité végétale.

Les diterpanes et leurs produits diagenétiques aromatiques (rétène, simonellite, dehydroabiétane et pimanthrène) sont fréquents dans les sédiments anciens terrestres ou marins (Thomas, 1969; Albrecht et Ourisson, 1971; Livsey et al., 1984; Jiang et al., 1998; van Aarssen et al., 2000; Wen et al., 2000) et dans les charbons ou dérivés ligneux (Shaw et al., 1979; Philp et al., 1981; Miranda et al., 1999). Les diterpenoïdes aromatiques comme le rétène ( $m/z = 219, 234$ ) sont considérés comme des traceurs paléoclimatiques lorsqu'ils sont associés aux marqueurs d'angiospermes (Jiang et al., 1998; van Aarssen et al., 2000).

### **II.5.2.3 Stéranes**

Les stéranes ( $m/z 217$ ) dérivent des stérols (Figure II.10) qui se trouvent dans les membranes des cellules eucaryotiques (Mackenzie et al., 1982; de

Leeuw et al., 1989; Rohmer, 1988). Tous les organismes évolués eucaryotiques (algues, plancton, zooplancton, végétaux supérieurs ou animaux) possèdent des quantités relativement importantes de stérols (par exemple, le cholestérol). Les stérènes et les diastérènes sont de produits intermédiaires diagénétiques de la réduction des stérols en stéranes (Sieskind et al., 1979).

Tous comme les hopanes, les stéranes sont ubiquistes dans les sédiments et dans les pétroles parce que leurs précurseurs (stérols) sont très communs chez les organismes vivants.

Le nombre de carbone que possèdent les stéranes peut permettre de déterminer l'origine de la matière organique. Les C<sub>27</sub> stéranes dérivent principalement de matière organique marine alors que les C<sub>29</sub> sont plus typiques de végétaux supérieurs (Philp, 1985). Par exemple, le charbon de la Mahakam présente une proportion de stéranes C<sub>29</sub> clairement majoritaire par rapport aux stéranes C<sub>27</sub> et C<sub>28</sub> confirmant la contribution organique continentale (Faure, 1999).

### II.5.3 Biomarqueurs aromatiques

Les biomarqueurs aromatiques (Figure II.11) peuvent fournir des informations complémentaires sur l'origine de la matière organique fossile. Ces composés, qui proviennent de la réorganisation de molécules non aromatiques d'origine biologique au cours de l'enfouissement sédimentaire, ont pu conserver des signatures caractéristiques des organismes précurseurs (Riolo et al., 1986; Moldowan et Fago, 1986).

Par exemple, le cadalène observé dans des résines fossiles permet de révéler la contribution de végétaux supérieurs. Les hopanoïdes aromatiques proviennent de précurseurs bactériens, alors que les composés aromatiques tétra et pentacyclique avec des squelettes hérités des certains triterpanes pentacycliques tels que oléanane, lupane et ursane indiquent une contribution de végétaux supérieurs (Garrigues et al., 1986; Loureiro et Cardoso, 1990).

Au même titre que les stéranes, la proportion de C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> et C<sub>29</sub> des stéranes monoaromatiques et triaromatiques permet de déterminer l'origine marine (prépondérance de C<sub>27</sub>) ou terrestre (prépondérance des C<sub>29</sub>) de la matière organique.

La nature et distribution de ces molécules sont toutefois sensibles aux différents processus de dégradation que peut subir la matière organique. Ces modifications pouvant biaiser les interprétations, et donc, il est important

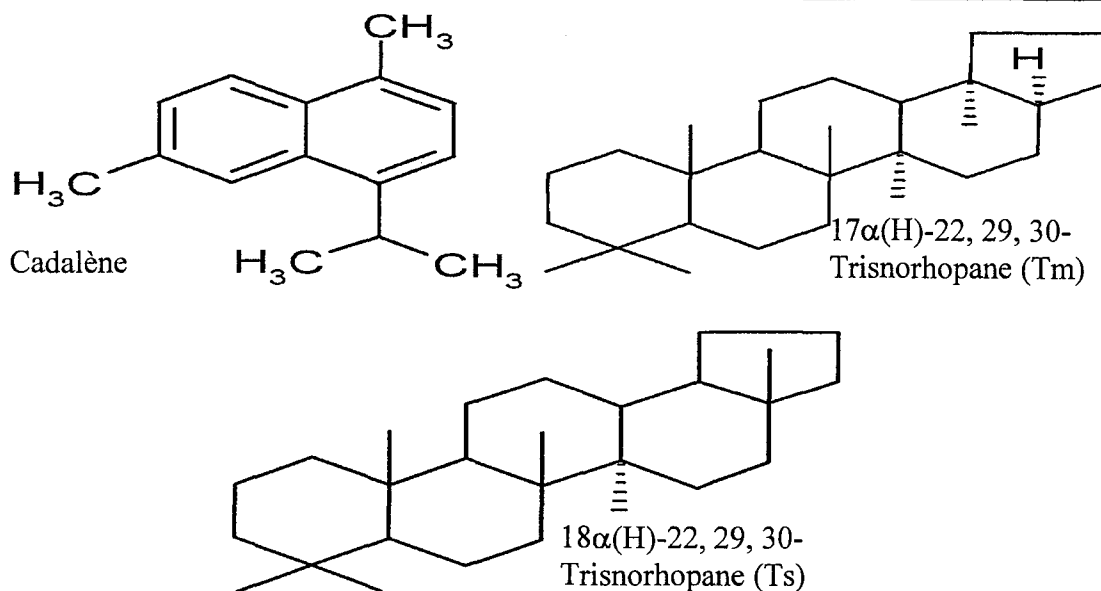


Figure II.11. Les biomarqueurs aromatiques.

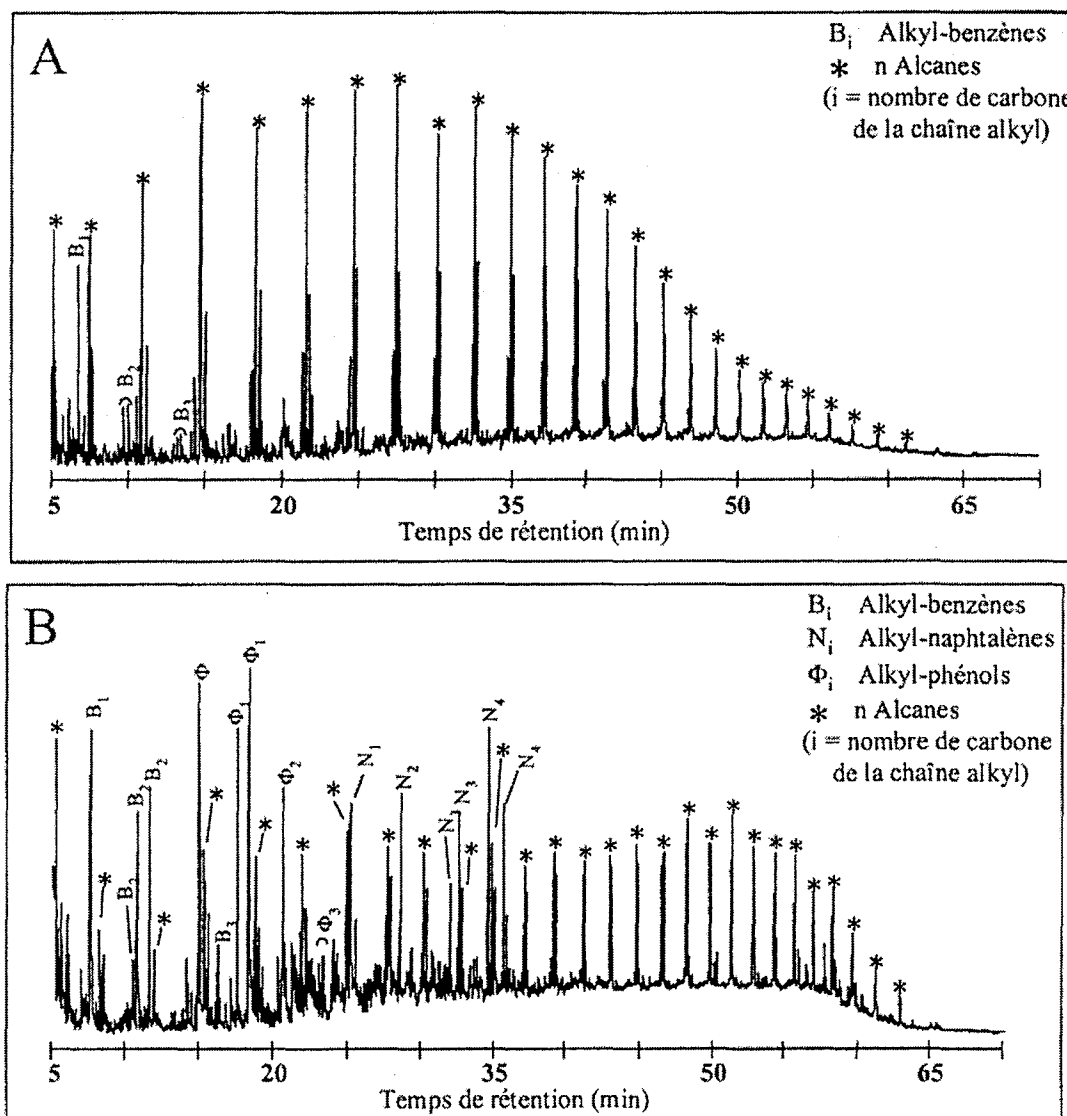


Figure II.12. Pyrogrammes (mode Fullscan) pour (A) une alginite (d'après Kruge et al., 1996), et (B) un charbon du delta de la Mahakam (d'après Mansuy, 1995).

d'utiliser parallèlement certains biomarqueurs permettant de calibrer le niveau de dégradation subi par la matière organique.

Les biomarqueurs saturés et aromatiques qui ont été présentés précédemment correspondent aux molécules les plus couramment utilisées en géochimie pétrolière. Cependant, d'autres biomarqueurs saturés, aromatiques et certains composés polaires (oxygénés, soufrés et azotés) sont utilisés pour déterminer les principales contributions organiques à l'origine des molécules fossiles observées aujourd'hui.

#### **II.5.4 Les analyses moléculaires dans le kérogène**

L'analyse moléculaire des kérogènes peut compléter la caractérisation de la matière organique sédimentaire (Philp, 1985). Le kérogène, le constituant organique des roches sédimentaires qui est créé par la condensation des composés organiques d'origine biologique et qui est insoluble dans les solvants organiques usuels, conserve des molécules spécifiques héritées des organismes vivants.

La Figure II.12 représente les pyrogrammes de deux kérogènes d'origine différente: le kérogène A possède une forte proportion de *n*-alcane de bas poids moléculaire (C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub>) et d'alkyl-benzènes (Kruge et al., 1996); et le pyrogramme du kérogène B présente une composition moléculaire plus complexe avec des hydrocarbures mono et di-aromatiques, des alkyl-phénols et des *n*-alcane lourds (Mansuy, 1995).

Les *n*-alcane de poids moléculaire moyen (C<sub>12</sub> à C<sub>20</sub>) sont hérités de l'accumulation de matière organique marine (origine planctonique) (Tissot et Welte, 1992; Sicre et al., 1994).

Les kérogènes d'origine continentale (végétaux supérieurs) sont caractérisés par une forte abondance de composés aromatiques, de composés phénoliques et contiennent des *n*-alcane de haut poids moléculaire (Giraud, 1970; Sicre et al., 1994). La distribution de ces derniers présente de plus une légère prédominance des chaînes au nombre de carbones impair (Bray et Evans, 1961; Tissot et Welte, 1992).

Par conséquent le pyrogramme du kérogène B est caractéristique d'une contribution organique d'origine continentale (Mansuy, 1995) alors que le kérogène A provient d'une matière organique marine (Figure II.12; Kruge et al., 1996).



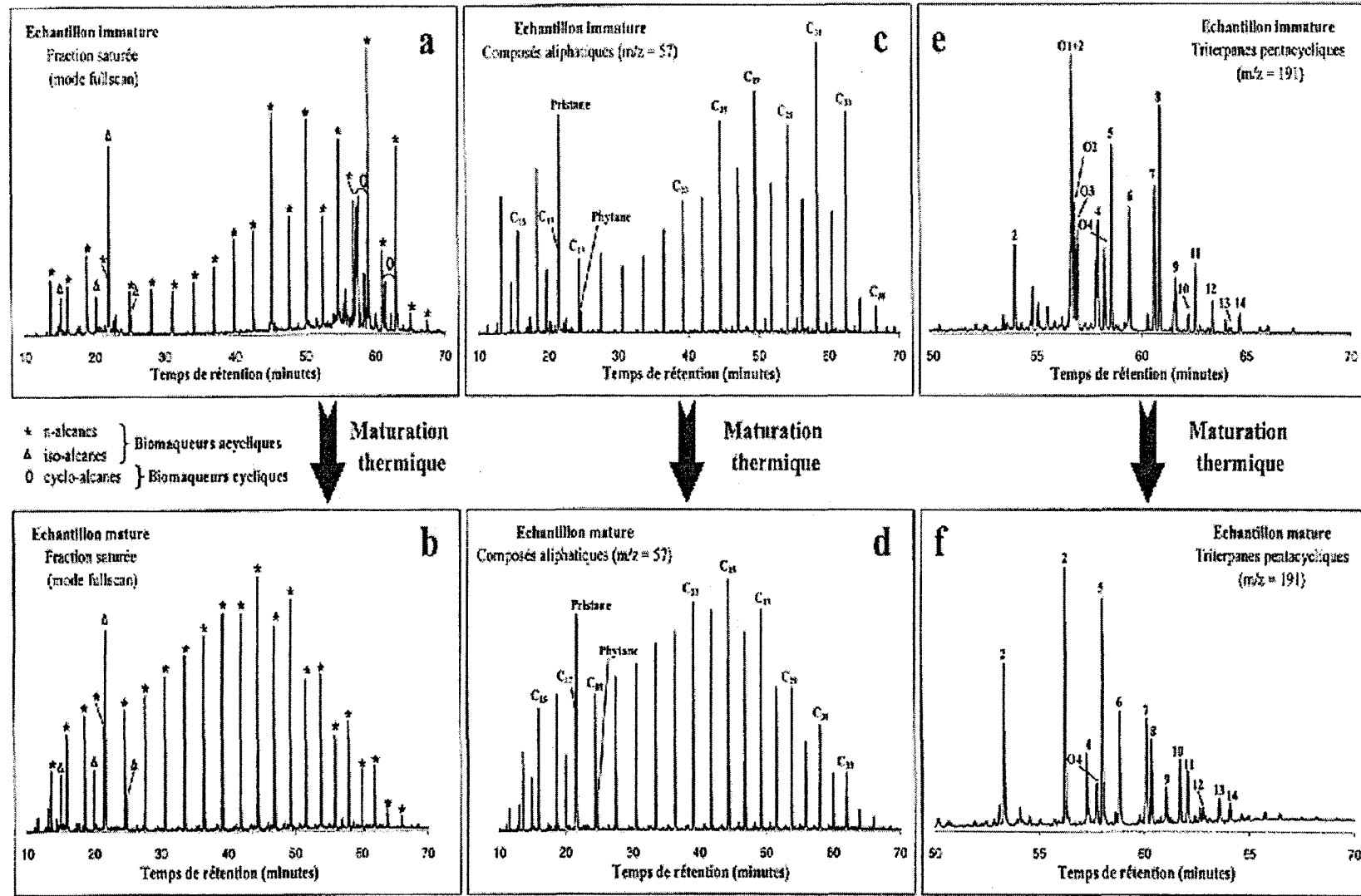


Figure II.13. Chromatogrammes d'un échantillon immature (a, c, e) et mature (b, d, f) provenant du delta de la Mahakam (d'après Mansuy, 1995).

## **II.6 Caractérisation de la maturation thermique de la matière organique**

### **II.6.1 Maturation thermique**

La maturation thermique de la matière organique est considérée dans le cas présent comme une dégradation, bien qu'elle présente un intérêt économique majeur, puisqu'elle est à l'origine de la formation des pétroles et des gaz exploités. Ceci explique pourquoi les études de ce processus ont été très nombreuses et sont toujours d'actualité (Hunt, 1996).

L'analyse moléculaire et en particulier celle des biomarqueurs acycliques et cycliques permet de suivre l'influence croissante de la température sur la matière organique au cours de son enfouissement sédimentaire.

### **II.6.2 Biomarqueurs acycliques**

Les analyses chromatographiques de la fraction saturée de deux échantillons provenant d'un charbon du delta de la Mahakam sont représentées dans la Figure II.13, le premier étant immature et le seconde ayant subi une forte maturation thermique (Mansuy, 1995).

Au cours de la catagenèse, la distribution des composés saturés est principalement marquée par l'apparition de *n*-alcane de faible poids moléculaire provenant de la rupture des chaînes aliphatiques présentes dans la structure du kérogène initial (Tissot et Welte, 1992).

Ainsi, la distribution de la fraction saturée totale de l'échantillon mature présente un fort décalage des *n*-alcane vers des poids moléculaires plus bas. La prédominance des *n*-alcane au nombre de carbone impair, diminuant avec la maturation thermique, est mis en évidence par la décroissance du C.P.I. (Peters et Moldowan, 1993).

La proportion des isoprénoïdes diminue avec la maturation thermique car ils sont dilués par les *n*-alcane générés. Les rapports pristane/*n*C<sub>17</sub> et phytane/*n*C<sub>18</sub> présentent alors une décroissance avec le degré de maturation tout comme le rapport pristane/phytane (Tissot et al., 1971; Connan, 1974).

La distribution des composés aliphatiques de l'échantillon mature comparée à celle de l'échantillon immature montre une diminution des rapports Pr/*n*C<sub>17</sub> (de 6.7 à 1.8) et Ph/*n*C<sub>18</sub> (de 0.9 à 0.3) et de la valeur du C.P.I (de 9.7 à 4.9) (Mansuy, 1995; Faure, 1999).

### II.6.3 Biomarqueurs cycliques

La distribution des biomarqueurs cycliques présente d'importantes modifications avec l'augmentation de la maturation thermique (Mackenzie et al., 1980).

Les composés les moins stables thermiquement disparaissent progressivement, tandis que les composés les plus stables deviennent majoritaires.

Les biomarqueurs insaturés sont nettement plus sensibles au stress thermique que leurs homologues saturés et sont ainsi rapidement éliminés avec l'augmentation de la maturation thermique.

Ainsi, les oléanènes (pics O1, O2 et O3) présents dans l'échantillon immature ont totalement disparu dans le échantillon mature (Figure II.13).

Suivant leur configuration, les triterpanes et les stéranes présentent une stabilité variable vis-à-vis de la température. Deux positions sont possibles pour certains groupements fonctionnels (généralement des atomes d'hydrogène) fixés aux atomes de carbone asymétriques appartenant à des cycles (Figure II.14). Ces groupements peuvent se trouver au-dessus du plan de la molécule (position  $\alpha$ ) ou au-dessous (position  $\beta$ ).

Par exemple, le hopane possède deux atomes de carbones asymétriques appartenant à un cycle, en position 17 et 21 sur lesquels des atomes d'hydrogène sont fixés. Différents configurations sont possibles: 17( $\beta$ )21( $\beta$ ), 17( $\alpha$ )21( $\beta$ ), 17( $\beta$ )21( $\alpha$ ), 17( $\alpha$ )21( $\alpha$ ).

La configuration  $\beta\beta$  est dite "biologique", elle correspond à la configuration de la molécule produite par les organismes vivants. Cette configuration, thermodynamiquement instable, est transformée au cours de la diagenèse et de la catagenèse en configuration  $\alpha\beta$  et  $\beta\alpha$ . Néanmoins, la configuration  $\alpha\beta$  est la plus stable thermodynamiquement. La dernière configuration  $\alpha\alpha$ , est rarement observée dans les sédiments naturels.

Le hopane  $\alpha\beta$  (pic 3) et le hopane  $\beta\alpha$  nommé morétane (pic 4) sont présents dans l'échantillon immature. La proportion du hopane (plus stable thermodynamiquement) par rapport au morétane augmente fortement avec la maturation thermique (Figure II.13).

Certains biomarqueurs cycliques possèdent des atomes de carbone chiraux impliquant l'existence d'isomères optiques (énantiomères), que présentent des structures tridimensionnelles différentes. En particulier, leur stabilité vis-à-vis de stress thermique est différente.

Les hopanes possèdent de carbone chiral en position 22. Il existe alors deux positions (Figure II.11), l'une en configuration R (rotation dans le sens

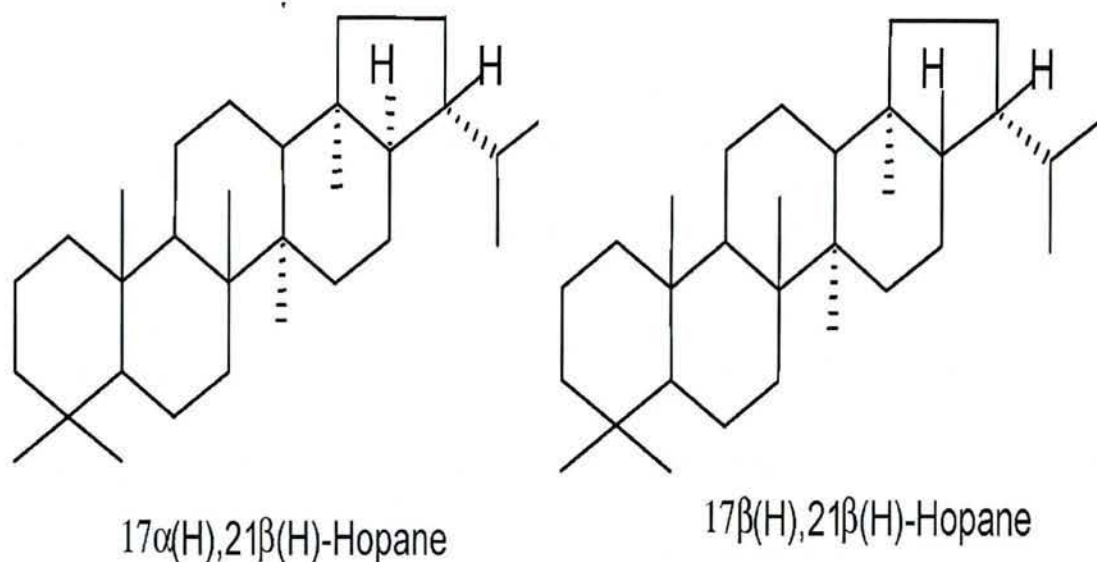


Figure II.14. Exemple d'isomères dans l'hopane.

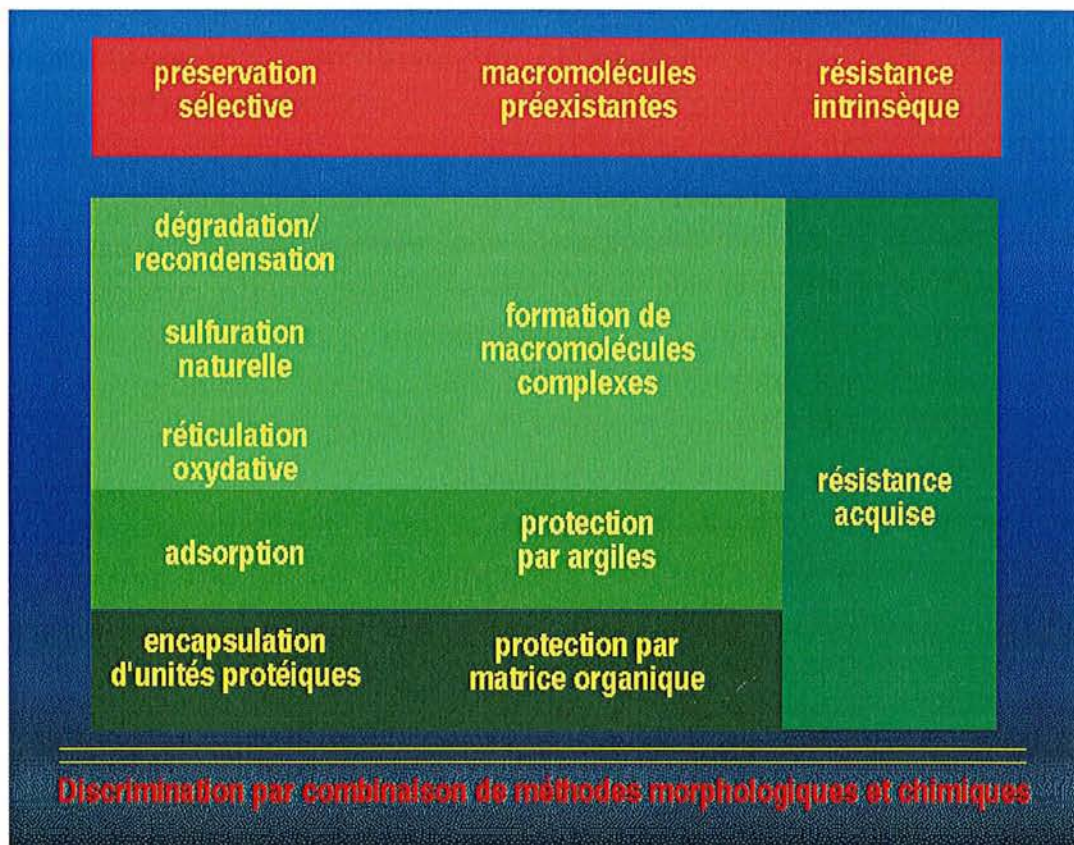


Figure II.15. Processus de préservation de la matière organique (d'après Mongenot et al., 2001).

des aiguilles d'une montre) et l'autre en configuration S (rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre). La configuration 22R héritée de la configuration "biologique" est moins stable thermiquement que la configuration 22S. Les doublets de homohopanes (pics 11 et 12), bishomohopanes (pics 14 et 15) et trishomohopanes (pics 17 et 18) présentent dans l'échantillon immature une prédominance de la configuration 22R (pics 12, 15 et 18). La maturation thermique modifie cette prédominance en faveur des configurations 22S plus stables (pics 11, 14 et 18) (Figure II.13).

Il est donc possible par le biais de l'analyse de certains biomarqueurs acycliques et cycliques de caractériser l'évolution de la maturation thermique des matières organiques. De nombreux rapports basés sur l'abondance de biomarqueurs spécifiques peuvent être déterminés, afin d'évaluer le degré de maturation subi par la matière organique. Parmi ces rapports, on peut citer:

C.P.I. (Bray et Evans, 1961).

$Ts/Ts + Tm$  {18 $\alpha$ (H)-trisorhopane (Ts) et 17 $\alpha$ (H)-trisorhopane (Tm)} (Seifert et Moldowan, 1978).

$\beta\alpha/(\beta\alpha + \beta\beta)$  C<sub>30</sub> hopane (Seifert et Moldowan, 1980).

22S/(22S + 22R) C<sub>32</sub> hopane (Ensminger et al., 1977).

$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$  C<sub>29</sub> stérane (Seifert et Moldowan, 1986).

20S/(20S + 20R) C<sub>29</sub> stérane (Seifert et Moldowan, 1986).

La détermination de la valeur de ces rapports permet alors d'évaluer le degré de maturation atteint par la matière organique sédimentaire. Ces résultats moléculaires peuvent être confirmés par d'autres analyses globales telles que les compositions élémentaires, le pouvoir réflecteur de la vitrinite, les données de pyrolyse Rock-Eval, etc.

#### **II.6.4 Autres considérations sur la maturation thermique**

L'environnement de dépôt (lacustre, marin ou continental) détermine la nature de la matière organique (kérogènes de type I, II ou III) et de la phase solide inorganique qui lui est associé (Figure II.15). Les minéraux argileux prennent une part plus ou moins active dans les processus de maturation puisqu'ils semblent capables d'absorber certaines molécules organiques polaires. Par ailleurs, il leur est attribué des propriétés catalytiques qui peuvent influencer l'évolution thermique des huiles. Cependant, le rôle des minéraux dans les réactions de maturation reste très controversé et difficile à mettre en évidence dans les conditions géologiques (Tissot et Welte, 1992).

La notion de matière organique disséminée ou concentrée est déterminante quant au milieu dans lequel vont se dérouler les réactions de maturation. La maturation d'une matière organique concentrée dans un environnement sédimentaire confiné crée des conditions favorables à la genèse d'huile où les produits de la maturation (gaz, hydrocarbures et fractions lourdes) restent en contact intime lors de ces réactions et permettent le développement d'une surpression des hydrocarbures. Alors, une matière organique disséminée dans des sédiments détritiques et évoluant dans un milieu de réaction différent du précédent ne se comportera pas de la même façon lors de l'échauffement thermique.

Par ailleurs, s'il est généralement considéré que l'eau est massivement évacuée du bassin sédimentaire lors de la compaction, elle n'en reste pas moins présente en quantité variable au cours de la maturation de la matière organique sous la forme d'eau organique formée lors de la diagenèse, d'eau interstitielle et d'eau piégée dans les argiles et libérée lors de la transformation smectite-illite (Magara, 1978).

L'eau présente dans le milieu lors des processus de maturation de la matière organique peut partiellement modifier le cours des réactions engagées. Ces modifications chimiques ou physico-chimiques peuvent être d'autant plus importantes que l'eau véhicule des espèces oxydantes et/ou ioniques (salinité plus ou moins importante de l'eau) (Perrodon, 1983).

Ayant mis en évidence des matières organiques anormalement immatures dans les zones surpressurisées, certains auteurs suggèrent que l'établissement d'une surpression locale d'hydrocarbures retarde les réactions chimiques de genèse d'hydrocarbures (Jones, 1984). Donc, la préservation, la saturation ou l'expulsion des hydrocarbures générés par la matière organique dans le milieu de réaction peut modifier les processus de maturation.

Ainsi, les différents milieux de maturation existant dans les bassins sédimentaires suggère que la modélisation rigoureuse des transformations thermiques du kérogène nécessite la prise en compte à la fois du temps et de la température mais aussi de nombreux autres paramètres secondaires à ne pas négliger (concentration, dégradation, circulation des fluides, etc.).

### **II.6.5 Biodégradation**

Parmi les dégradations subies par la matière organique (Figure II.16), les processus de biodégradation sont relativement fréquents (Hunt, 1996; Connan, 1987). Ils peuvent aussi bien apparaître au sein des roches

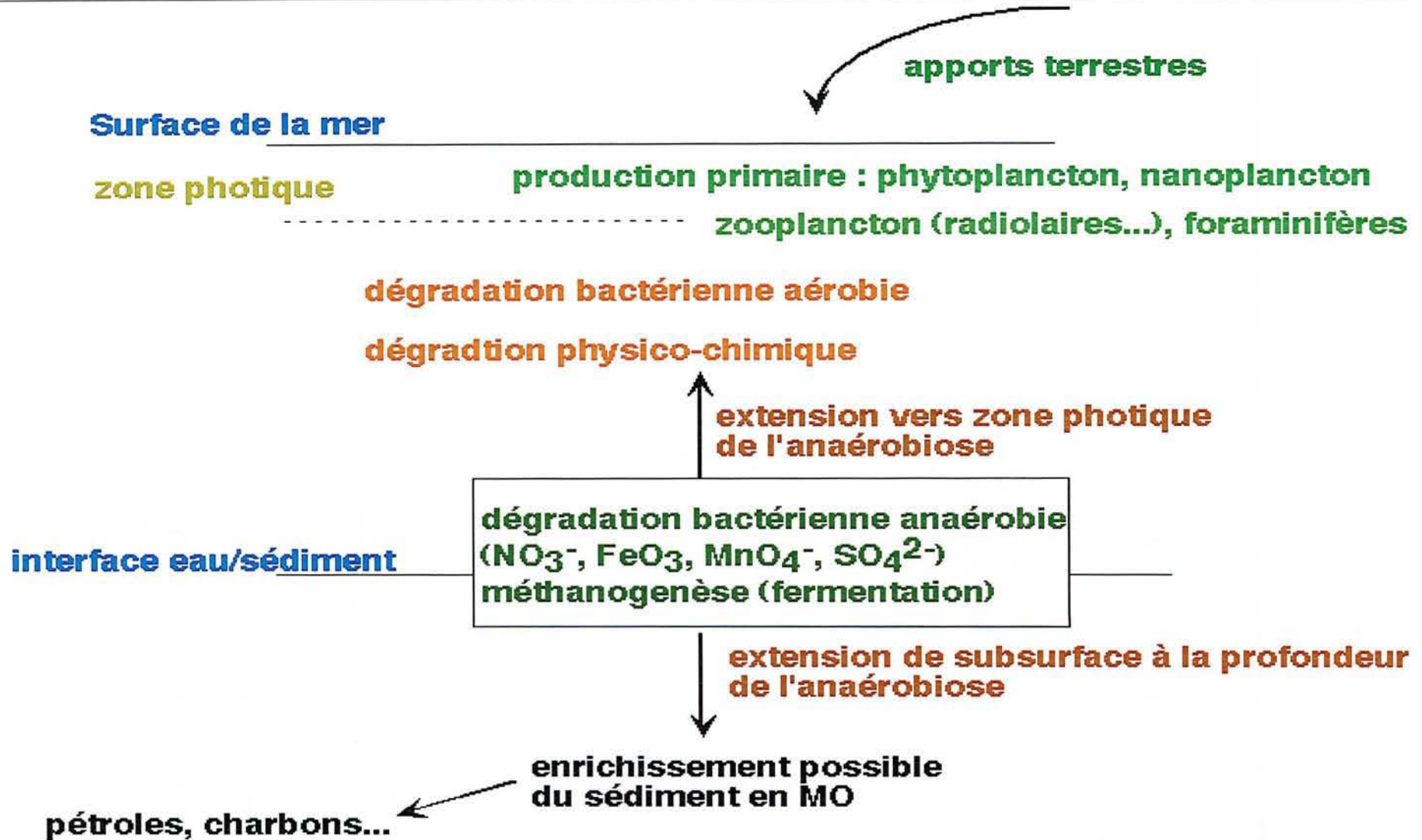


Figure II.16. Un schéma de biodégradation naturelle de la matière organique (d'après Mongenot et al., 2001).

réservoirs (circulation d'eau météorique) que dans les unités de stockage après extraction. La quantité et la qualité des hydrocarbures peuvent être fortement affectées.

Les microorganismes aérobies et anaérobies consomment la matière organique afin de se nourrir et de se développer. Certains molécules sont nettement plus faciles assimilables par les microorganismes que d'autres. Ainsi, plus la molécule est "simple", plus la dégradation sera aisée.

La Figure II.17 fournit l'ordre de consommation préférentielle par les microorganismes des molécules les plus abondantes dans les huiles (Peters et Moldowan, 1993). Les *n*-alcanes sont les composés les plus rapidement consommés tandis que les isoprénoïdes et plus généralement les iso- et cycloalcanes sont plus résistants (Winters et Williams, 1971).

Les Figures II.18a et II.18c représentent la distribution de la fraction saturée d'une huile saine provenant d'un réservoir du bassin de Zagros (Iran). Les Figures II.18b et II.18d correspond à celle d'un bitume de même origine mais échantillonné en surface et fortement biodégradé (Askhan, 1998).

L'absence de *n*-alcanes dans le bitume biodégradé, alors que ces composés dominant le chromatogramme de l'huile originelle, illustre la biodégradation préférentielle des *n*-alcanes par les bactéries (Figure 18a-d). La disparition des *n*-alcanes implique une augmentation de la proportion des composés iso- et cycloalcanes. La diversité de ces composés est telle que les analyses chromatographiques usuelles ne permettent pas toujours de les séparer. Il en résulte parfois un mélange complexe non résolu (U.C.M.: Unresolved Complex Mixture) caractéristique d'une huile altérée (Faure, 1999).

Les biomarqueurs cycliques font partie des hydrocarbures les plus résistants vis-à-vis des processus de biodégradation. Ce sont généralement ces molécules qui conservent les informations permettant de caractériser une matière organique fortement biodégradé. Ainsi, la distribution des triterpanes pentacycliques du bitume biodégradé est restée quasiment identique à celle de l'huile saine (Figure 18a-d).

### **II.6.6 Altération**

D'autres processus de dégradation peuvent fortement affecter la matière organique (Figure II.16). Les processus d'altération ("Weathering") apparaissent lorsque la matière organique fossile est exposé aux conditions atmosphériques et climatiques telles que la pluie, la neige, l'humidité, les variations de température, etc. Ils peuvent être dus à l'infiltration d'eau



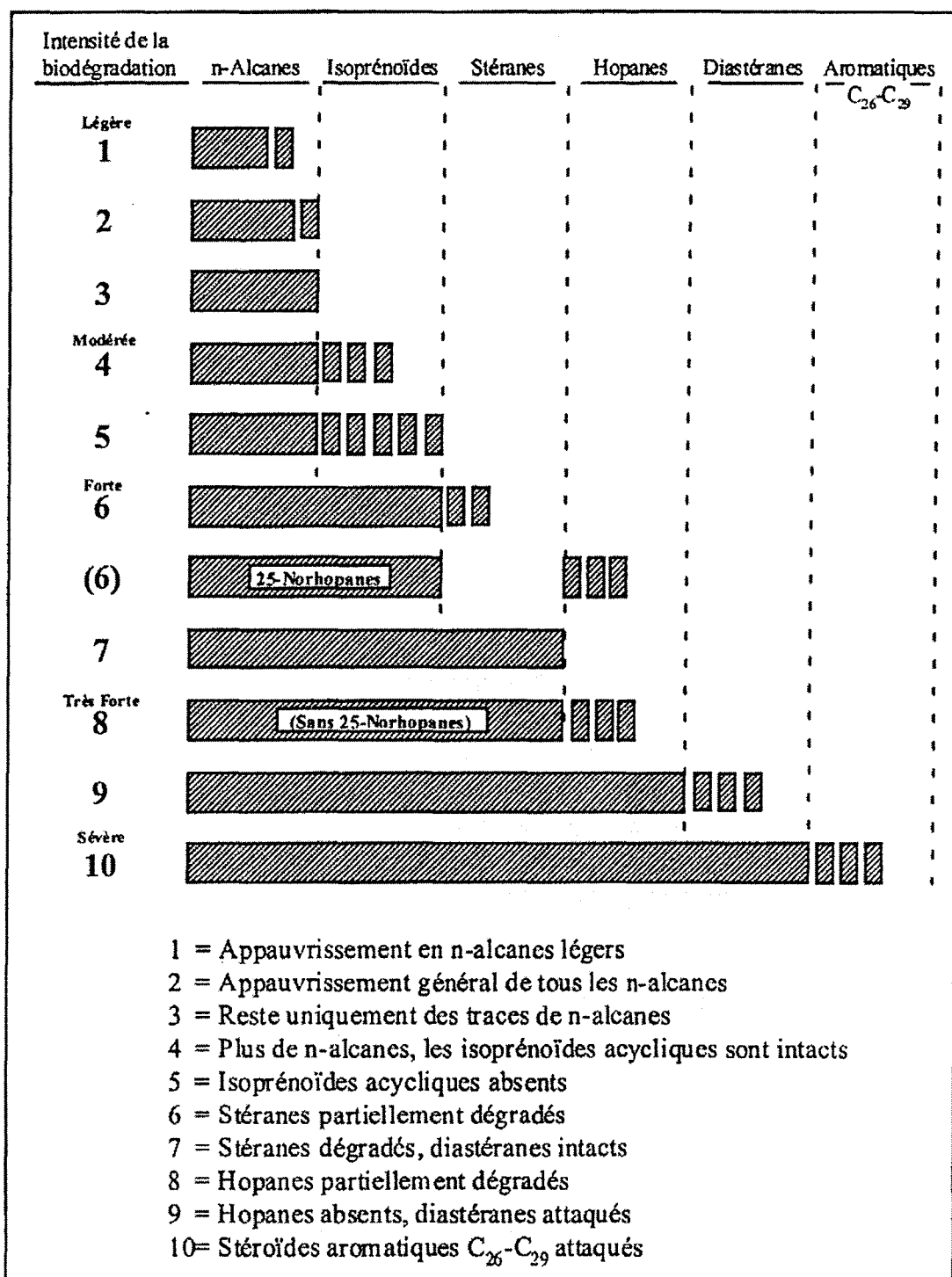


Figure II.17. Evolution moléculaire d'une huile mature avec l'augmentation de la biodégradation (d'après Peters et Moldowan, 1993).

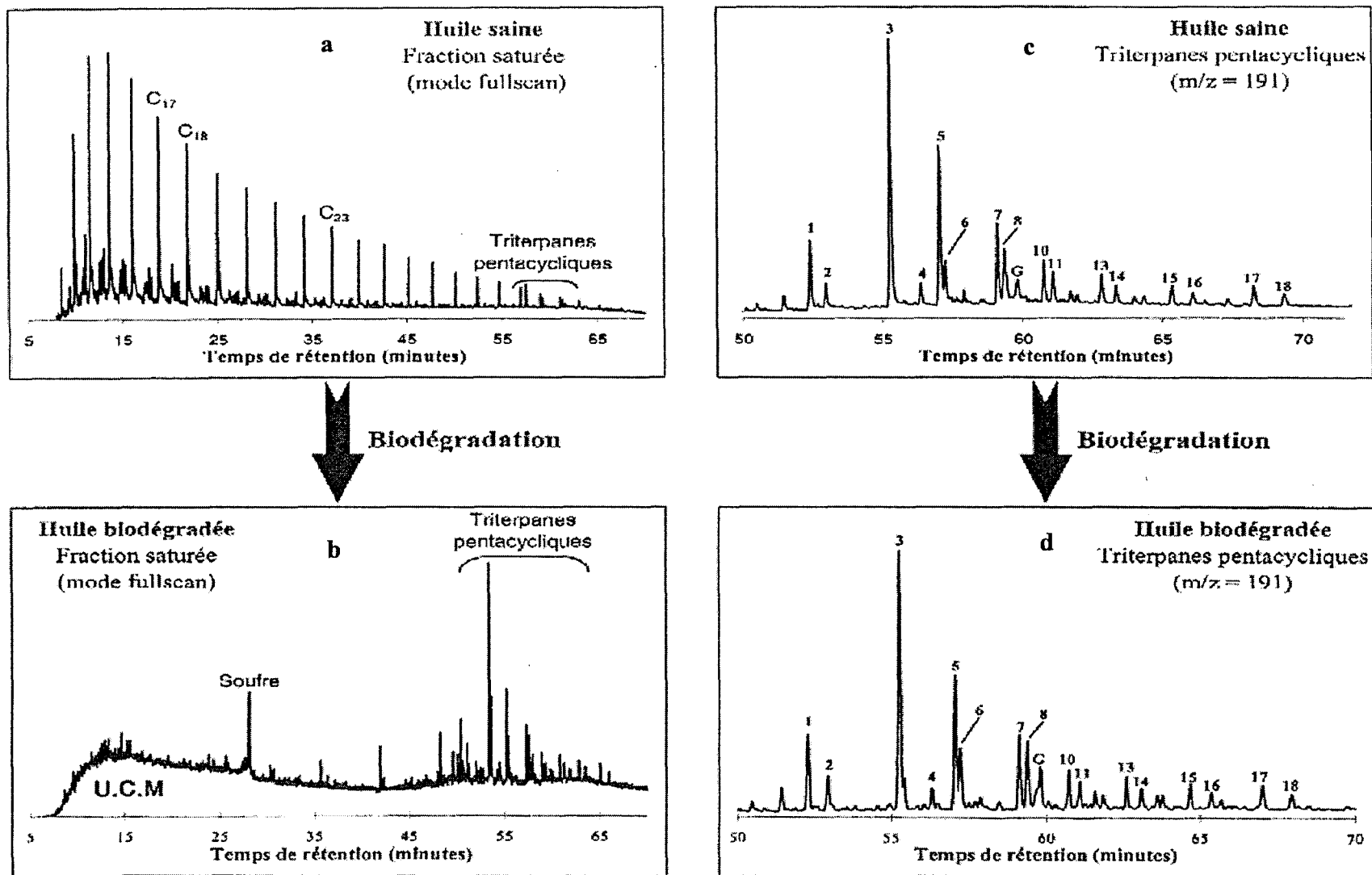


Figure II.18. Chromatogrammes d'une huile saine (a, c) et d'un bitume biodégradé (b, d) de Zagros, Iran (d'après Ashkan, 1998).

météorique dans les sédiments, à leur mise à l'affleurement par des processus érosifs ou tectoniques, etc.

Les processus chimiques sont essentiellement liés à l'attaque des structures de la matière organique par l'oxygène et sont souvent associées au processus de biodégradation. Ils peuvent altérer fortement les propriétés chimiques et physiques des huiles et pétrole. Néanmoins, ces processus sont moins fréquents et intenses que la biodégradation dans le cas des gisements pétroliers. Les charbons, relativement sensibles à ce type d'altération (modifications des propriétés de cokéfaction et autoinflammation) ont fait l'objet de nombreuses recherches: Crelling et al. (1979), Furimsky et al. (1983), Khan (1987), Buchanan et al. (1988).

Ainsi, l'ensemble de ces processus de dégradation peut affecter de façon importante la matière organique. Au cours de la maturation thermique, la production de composés (*n*-alcanes) et des modifications stéréochimiques de certains biomarqueurs (triterpanes pentacycliques et stéranes) induisent des changements majeurs de la composition organique initiale. Les processus de biodégradation associés ou non à l'altération impliquent la disparition préférentielle de certains composés (tel que les *n*-alcanes). Mais certaines molécules résistantes (biomarqueurs spécifiques) sont néanmoins préservées et peuvent fournir des outils d'évaluation du degré de dégradation subi par la matière organique et conserver des informations sur l'origine de matière organique initiale (Faure, 1999).

### **II.6.7 Corrélations huile/roche mère et huile/huile**

La distribution moléculaire des hydrocarbures permet d'identifier les roches qui ont pu générer une huile et fournit des informations précieuses sur la localisation d'éventuels autres gisements. De plus, des corrélations entre différentes huiles de même origine permettent de mieux comprendre les processus de la migration des huiles et d'affiner les connaissances sur la structuration et distribution des réservoirs sédimentaires.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la nature des biomarqueurs dépend de la nature initiale de la matière organique et peut varier suivant l'histoire qu'elle a subie au cours du temps. Néanmoins, certains marqueurs géochimiques, hérités de la matière organique de la roche mère, sont transférés dans l'huile générée, et sont conservés après une éventuelle migration dans une roche réservoir. Il est alors possible de rechercher puis d'identifier, grâce aux analyses moléculaires, la roche mère qui est à l'origine d'un pétrole.

Les biomarqueurs cycliques qui présentent une stabilité relativement forte vis-à-vis des processus de maturation et de biodégradation sont bien adaptés pour effectuer de telles corrélations. Ainsi, les distributions de triterpanes pentacycliques et des stéranes sont couramment utilisées par les pétroliers (Seifert, 1977; Shi et al., 1982; Palacas et al., 1984; Mattavelli et Novelli, 1990).

### **II.6.8 Corrélation huile - huile**

La possibilité de corréler une huile saine à un bitume fortement biodégradé (Figure II.18) en utilisant les outils moléculaires est décrit par Askan (1998). Alors qu'ils présentent tous deux des distributions de composés saturés totalement différents (les processus de biodégradation ayant éliminé la totalité des *n*-alcanes), la distribution des triterpanes pentacycliques est restée inchangée. La parfaite similitude de la distribution des hopanes des deux échantillons et la présence en particulier du gammacérane (G), met clairement en évidence l'origine commune de ces échantillons.

### **II.6.9 Corrélation huile - roche mère**

Les distributions des stéranes ( $m/z = 218$ ) présentes dans la fraction saturée de deux huiles et de deux roches mères potentielles sont présentées (Figure II.19) par Shi et al. (1982). Les composés en  $C_{26}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  et  $C_{29}$  correspondent au stéranes prédominants. Différents stéréoisomères peuvent être observés pour chacun de ces composés: les configurations  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ , et  $5\alpha$ ,  $14\beta$ ,  $17\beta$  dans les positions 20S et 20R.

Dans la roche LO 14, les stéranes dominants sont les stéranes en  $C_{26}$  et  $C_{27}$  alors que les stéranes  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  et  $C_{29}$  sont majoritaires dans la distribution de la roche YI 21 (Figure II.19). Ceci indique qu'il n'existe aucune relation entre la roche LO14 et les différents huiles. En revanche, la similitude de distribution des stéranes (distribution identique des  $C_{27}$  à  $C_{29}$  stéranes) de la roche YI 21 et de l'huile YI 18 révèle un lien génétique très probable entre ceux deux échantillons (Shi et al., 1982; Faure, 1999).

L'écart de configuration stéréochimique entre l'huile Cheng 15 et la roche YI 21 semble provenir d'une différence du degré de maturité subi. En effet, les stéranes de l'huile Cheng 15 présentent une forte proportion de stéranes  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ , 20S et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$  20S caractéristique d'une huile mature, alors que ces composés sont mineurs dans la roche YI 21. Un échantillon de roche YI 21

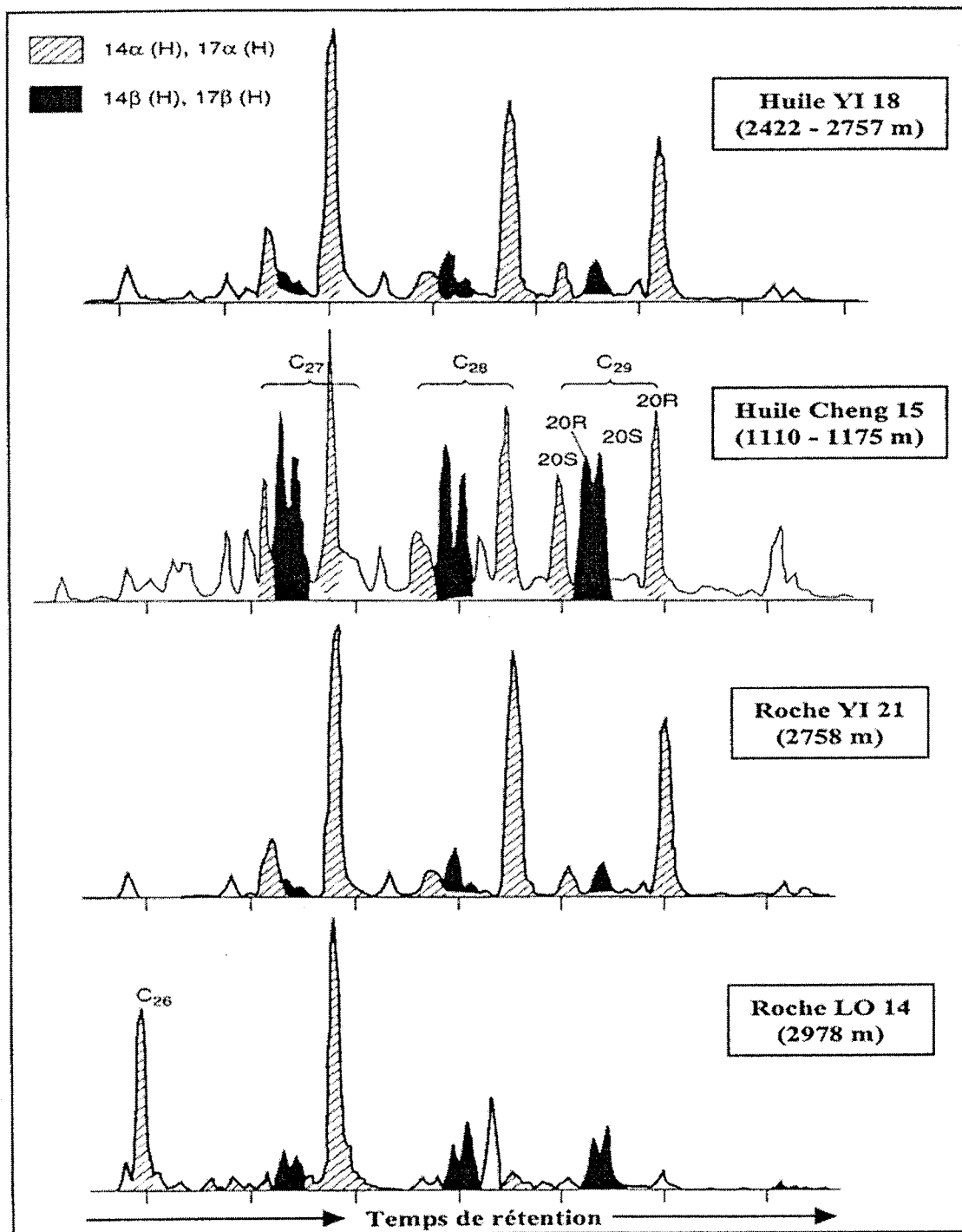


Figure II.19. Distribution des stéranes ( $m/z = 218$ ) de deux huiles et de roches mères potentielles du Bassin de Zhanhua, Chine (d'après Shi et al., 1982).

plus mature montrera une distribution similaire à celle de l'huile Cheng 15. Ainsi, l'huile Cheng 15, bien que présentant une distribution stéréochimique des stéranes différente de celle du sédiment YI 21, semble néanmoins être génétiquement reliée à ce dernier (Shi et al., 1982; Faure, 1999).

L'exemple illustre la possibilité de corrélation entre une roche mère et une huile (cas de l'huile YI 18 et de la roche YI 21) avec l'aide de la distribution de biomarqueurs. Il montre, de plus, comment des degrés de maturités différents peuvent perturber de telles corrélations en modifiant la distribution des stéréoisomères (Shi et al., 1982; Faure, 1999).

L'utilisation des biomarqueurs permet ainsi de mettre en évidence des liens génétiques entre roches mères et huiles, et entre différents huiles. Néanmoins, les processus majeurs de dégradation (maturation et biodégradation) peuvent affecter la nature et la distribution des biomarqueurs et rendre difficile les interprétations. Une bonne connaissance des conséquences de ces processus de dégradation sur la nature géochimique des biomarqueurs permet toutefois d'évaluer les modifications induites et d'effectuer des corrélations précises (Faure, 1999).

#### **II.6.10 Simulation de la maturation thermique de la matière organique**

L'élaboration de profils de maturation artificielle par pyrolyse couplée à des techniques analytiques performantes permet maintenant d'avoir une vision plus globale et complète de ces réactions intégrant l'évolution des produits de dégradation du kérogène tels que les gaz. Les paramètres de pyrolyse permettent l'étude systématique et indépendante du rôle du temps, de la température, de la pression, des minéraux, etc.

Monthioux (1986) a réalisé une comparaison très complète entre les données de pyrolyse en milieu confiné d'un charbon de la Mahakam et celles d'une série naturelle du même charbon couvrant une large gamme de maturité. La conformité des évolutions des indices de maturité obtenus par pyrolyse en milieu confiné font de cette technique un outil bien adapté à la simulation des processus naturels. Elle a permis par ailleurs de définir un schéma d'évolution complet de la matière organique lors de sa maturation (Figure II.3; Monthioux, 1986; Landais et Gérard, 1996):

- Au cours de la diagenèse, l'analyse infrarouge du résidu solide montre essentiellement une décroissance de l'intensité de la bande C=O marquant la perte des fonctions oxygénées les plus labiles. Les gaz majoritairement produits sont l'eau et le CO<sub>2</sub> (qui représentent 50% des

effluents thermodésorbables à 205°C) auxquels s'ajoutent de faibles quantités de méthane et d'hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>. La composition de l'extrait organique est largement dominée par les composés polaires (asphaltènes et résines) et les hydrocarbures saturés sont de haut poids moléculaire (*n*-alcanes *n*C<sub>22</sub>-*n*C<sub>34</sub>) et présentent une forte prédominance impaire.

- La catagenèse est marquée par la décroissance du potentiel pétrolier du résidu solide. Les composés polaires sont dégradés et l'extrait organique s'enrichit en hydrocarbures saturés et aromatiques. La fin de la catagenèse voit l'accélération des processus de polycondensation et de thermostabilité du résidu solide (mis en évidence par pyrolyse Rock-Eval et analyse infrarouge). La substitution des cycles aromatiques, l'aliphaticité et la longueur des chaînes aliphatiques diminuent. Si, au début de la catagenèse, les *n*-alcanes préservent leur caractère immature, à la fin de la catagenèse, les chromatogrammes de la fraction saturée évoluent vers une distribution de *n*-alcanes de bas poids moléculaires sans prédominance impaire marquée.
- L'augmentation des paramètres d'aromaticité et la perte des fonctions aliphatiques du résidu solide, la stabilisation de son potentiel pétrolier aux valeurs les plus basses marquent la métagenèse. À ce stade, les effluents de pyrolyse comportent essentiellement du méthane et des hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'extrait organique (produit en faible quantité) est appauvri en composés polaires et enrichi en hydrocarbures aromatiques.

Elie (1994) a montré que le temps et la température ne sont pas des paramètres interchangeable dans la pyrolyse confinée. Le résidu solide est peu sensible aux variations de temps - température, les composés polaires sont affectés par le temps de pyrolyse et le cracking des hydrocarbures est plus affecté par les hautes températures utilisées. Cela suggère que toute modélisation et toute extrapolation aux conditions géologiques à partir des données de pyrolyse doivent prendre en compte la sensibilité de chaque fraction du pyrolysats aux paramètres temps et température.

Michels et al. (1994) ont étudié l'effet de pressions variables sur la maturation d'un kérogène de type II en pyrolyse en milieu confiné. Une augmentation de pression diminue légèrement les quantités d'extrait organique produit, inhibe la genèse des produits lourds et retarde leur conversion en composés hydrocarbonés. La fraction la plus sensible à une augmentation de pression est la fraction polaire qui s'enrichit en unités polyaromatiques. Les pressions étudiées couvrent la gamme de pression

rencontrée dans les bassins sédimentaires de 1000 à 6000 m de profondeur (Tissot et Welte, 1992).

Aussi, Elie (1994) a montré que la pyrolyse d'une roche mère non perturbée ne modifiait que faiblement l'évolution des paramètres géochimiques par rapport à un kérogène pur dans la pyrolyse confinée. De plus, la comparaison des résultats de pyrolyse d'une roche mère à ceux de mélange artificiels kérogène pur/minéraux argileux pour des mêmes conditions expérimentales montre que l'effet catalytique des minéraux n'est significatif que dans les mélanges artificiels (Elie, 1994).

Monthioux (1986), Landais et al. (1994) et Michels et al. (1995) ont montré que l'ajout d'eau dans les capsules en or dans le cas de la pyrolyse en milieu confiné n'avait pas d'effet sur les réactions de maturation, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée.

## **II.7 Les techniques analytiques**

### **II.7.1 Les analyses pétrographiques**

La pétrographie organique, qui étudie la fraction organique des roches et qui fut utilisée dans ce travail, a pour outil de base la microscopie optique (Figure II.20; Combaz, 1980). La matière organique solide (en particulier les charbons) est un matériel complexe hétérogène qui s'exprime à l'échelle microscopique. L'échantillon de charbon a été broyé et tamisé pour obtenir une poudre homogène de taille inférieure à 1.0 mm. Ceci permet la visualisation sur sections polies des microstructures et la description morphologique des composants organiques.

Le marqueur le plus fiable utilisé à l'heure actuelle par les géochimistes et pétrographes organiciens pour suivre le degré de maturation thermique de la matière organique est l'évolution de la vitrinite, mesurée par la variation de son pouvoir réflecteur déterminé au microscope optique (PRV,  $R_0$ ,  $R_v$ ,  $R_r$ ; Alpern, 1970; Alpern et Lemos de Souza, 1970; Alpern, 1984). La réflectance d'un matériau est le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchiée et la lumière incidente exprimée en pourcentage. Cette valeur est donnée par la formule de Fresnel-Beer:

$$R_0 = \frac{(n - N)^2 + n^2 k^2}{(n + N)^2 + n^2 k^2}$$

avec

n: indice de réfraction du matériau

N: indice de réfraction de l'huile



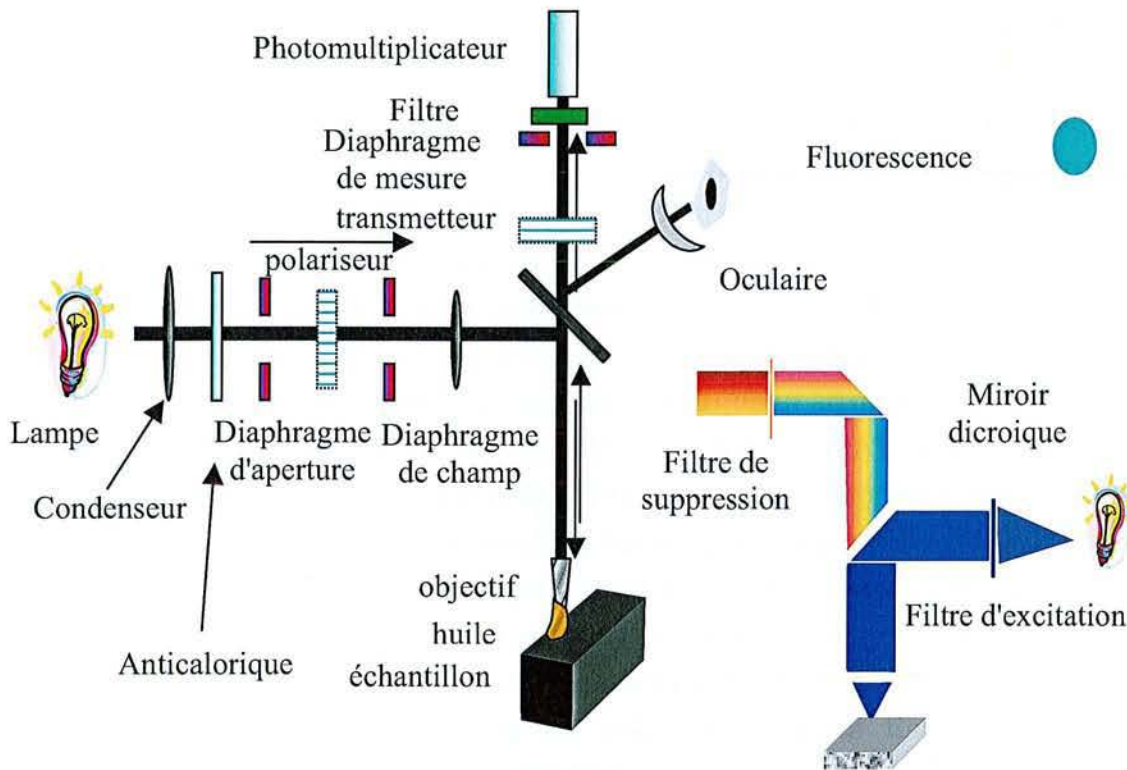


Figure II.20. Schéma du microscope pétrographique de réflexion.

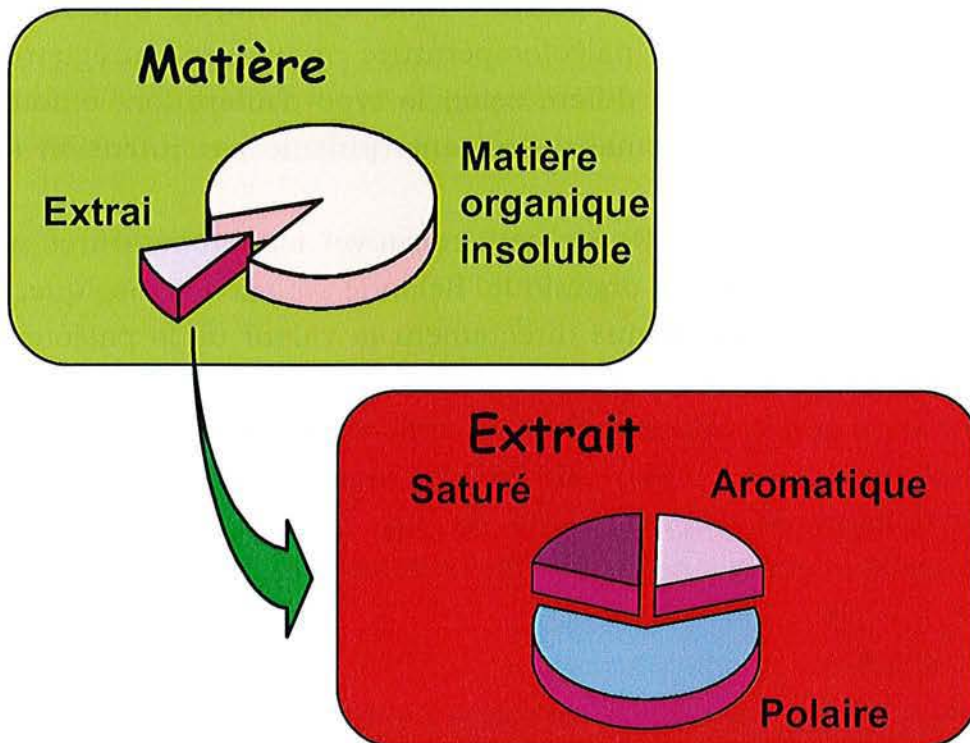


Figure II.21. Schéma de l'analyse moléculaire de la matière organique.

k: indice d'absorption

$$k = K * C$$

avec

K: coefficient d'extinction moléculaire, dépend de la nature du groupement fonctionnel de la matière organique

C: concentration de la substance

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite ou  $R_0$  est un des paramètres de rang les plus classiques des matières organiques, c'est-à-dire, un paramètre qui permet d'évaluer l'évolution de la matière organique en fonction de la température et du temps avec une cinétique d'ordre 1 de type Arrhénius (par exemple, le modèle EASY% $R_0$  d'après Burnham et Sweeney, 1989).

Les mesures sont effectuées avec un objectif x50 à immersion d'huile ( $n = 1.515$ ) 50x/0.85 OIL, avec un faisceau de longueur d'onde 546  $\mu\text{m}$ .

Le nombre de mesures de réflexion requis pour estimer le  $R_0$  aléatoire moyen est une préoccupation majeure concernant les analyses pétrographiques de la matière organique dispersée. D'après des méthodes statistiques, il était suggéré de faire au moins 100 mesures de  $R_0$  pour obtenir une valeur du  $R_0$  moyen à  $\pm 2\%$  (Stach et al., 1982). On peut en fait obtenir une valeur fiable à  $\pm 5\%$  à partir de 20 à 30 mesures de  $R_0$  (Barker et Pawlewicz, 1993).

À partir de la valeur du pouvoir réflecteur moyen obtenue, on peut calculer la valeur de la paléotempérature maximale enregistrée par le matériau, dont la relation diffère selon le type d'altération: enfouissement, métamorphisme hydrothermal ou métamorphisme par intrusion (Barker et Pawlewicz, 1994).

À partir des valeurs de  $R_0$ , on peut retrouver les températures maximales enregistrées par la matière organique. Selon le contexte géologique, on utilise une formule simple qui donne directement la valeur de la paléotempérature en fonction du  $R_0$ .

On observe que la valeur de T évolue différemment selon qu'il s'agisse d'un enfouissement ou d'un métamorphisme hydrothermal ou d'un métamorphisme de contact. Dans ce cas, une approximation associée à l'enfouissement est la formule (Barker et Pawlewicz, 1994):

$$T = \frac{\ln R_0 + 1,68}{0,0124}$$

Les autres approximations associées à l'altération hydrothermal ou d'un métamorphisme de contact sont (Barker et Pawlewicz, 1994; Barker et Goldstein, 1990):

$$T = \frac{\ln R_0 + 1,19}{0,00782}$$

$$T = \frac{\ln R_0 + 1,26}{0,00811}$$

avec

T: Paléotempérature en ° C

R<sub>0</sub>: Pouvoir réflecteur de la vitrinite en %

L'analyse du R<sub>0</sub> est une technique acceptée internationalement, capable de donner une mesure précise de paléotempérature. Cette technique est applicable dans une large gamme de température de maturation et son comportement est modélisé (Burnham et Sweeney, 1989).

La technique est simple, rapide et peu coûteuse, en plus, le groupe macéral des vitrinites est commun dans les bassins terrestres post-Silurien.

Pour la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite, la nature des échantillons n'a parfois permis l'analyse que de trente particules. Dans le reste des échantillons on réalise l'analyse d'une centaine de particules de vitrinite en utilisant le procédé décrit par Baker (1996). Les lectures du pouvoir réflecteur de la vitrinite sont prises dans une grille régulière à travers la surface de l'échantillon préparé. Chaque lecture successive tient compte pour une surface choisie de la particule de vitrinite la plus proche possible de la grille. Spécifiquement et en accord avec le procédé de Taylor et al. (1998), pour la mesure des pouvoirs réflecteurs minimum et maximum sous lumière polarisée, le polariseur est placé à 45°, et pour chaque surface choisie pour la mesure, la platine est tournée à la main avec une vitesse faible qui permet de trouver les valeurs générés pendant la rotation de 360°. Pendant cette rotation, le système montre deux valeurs minima et deux valeurs maxima. Le système utilisé enregistre automatiquement la valeur la plus élevée obtenue pendant la rotation comme pouvoir réflecteur maximum et la valeur la plus faible comme pouvoir réflecteurs minimum. Ces valeurs sont aussi confirmés par l'histogramme obtenu à la fin de la mesure.

## II.7.2 Les analyses géochimiques

### II.7.2.1 Préparation des échantillons pour analyses moléculaires

Afin d'étudier la chimie complexe de la matière organique, des analyses moléculaires sont nécessaires. Elles permettent en effet de séparer à l'échelle moléculaire, les différents composés constituant la matière organique. Des

analyses chromatographiques et de Rock-Eval fournissent des informations sur les caractéristiques géochimiques de l'échantillon à étudier.

Compte tenu de la grande complexité de la matière organique, il est tout d'abord nécessaire d'effectuer des traitements préalables aux analyses dans le but d'isoler les différentes fractions organiques (Figure II.21).

Par exemple, un échantillon de charbon est broyé et tamisé pour obtenir une poudre homogène de taille inférieure à 315  $\mu\text{m}$ . Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur à agathe. Pour éviter tout phénomène d'oxydation pendant la période de stockage, l'échantillon est placé dans des bouteilles en verre sous atmosphère inerte (argon). Aussi, afin d'isoler la matière en suspension, l'échantillon liquide est filtré à 0.7  $\mu\text{m}$ . Les résidus de filtration sont stockés au froid (4° C) tandis que les eaux filtrées sont extraites directement pour limiter leur temps de stockage (Faure, 1999; Fleck, 2001).

### **II.7.2.2 Analyse élémentaire**

Certains échantillons ont été caractérisés par analyses élémentaires pour doser les éléments C, H et O. Cette technique, utilisée dans ce travail, exige que les échantillons de charbon et de "cuttings" aient été broyés et tamisés pour obtenir une poudre homogène de taille inférieure à 215  $\mu\text{m}$ . Cette analyse a permis de calculer les rapports atomiques H/C et O/C qui sont reportés dans un diagramme de Van Krevelen. Les analyses élémentaires réalisés dans le cadre de ce travail ont été effectués par l'INCAR-CSIC (Espagne) en utilisant des appareils LECO CHN 600 et LECO SC132 (Figure II.22).

### **II.7.2.3 Extractions**

#### **II.7.2.3.1 Extraction Soxhlet**

L'extraction Soxhlet (Figure II.23), quelque fois utilisée pour certains échantillons dans cette étude, est néanmoins parfaitement adaptée pour les échantillons présentant des rendements en extrait faibles puisqu'elle permet d'extraire une quantité importante de solide (jusqu'à 100 g). Les durées d'extraction sont comprises entre 24 à 48 heures. Les durées les plus longues étant utilisées pour les échantillons aux rendements en extrait les plus faibles.

Ainsi, environ 50 g d'échantillon sous forme de poudre sont introduits dans un filtre et placés dans le réservoir du Soxhlet. Le solvant est placé

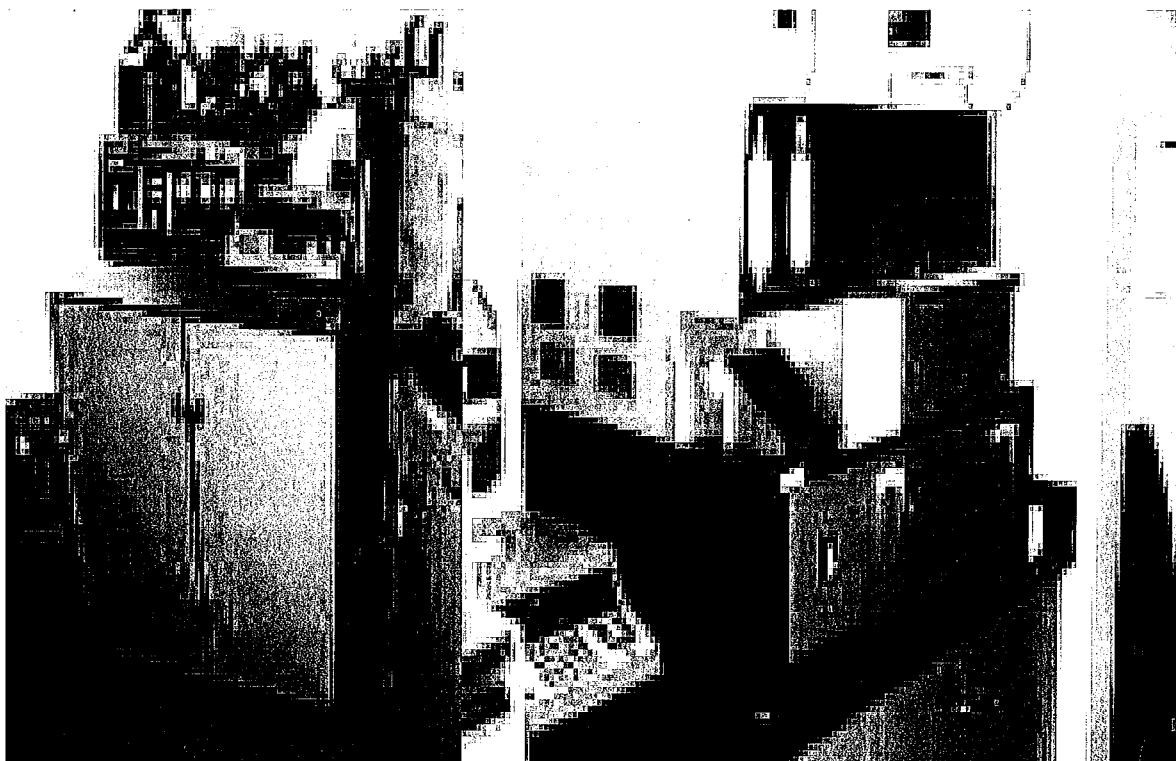


Figure II.22. Les appareils LECO CHN 600 et LECO SC132.

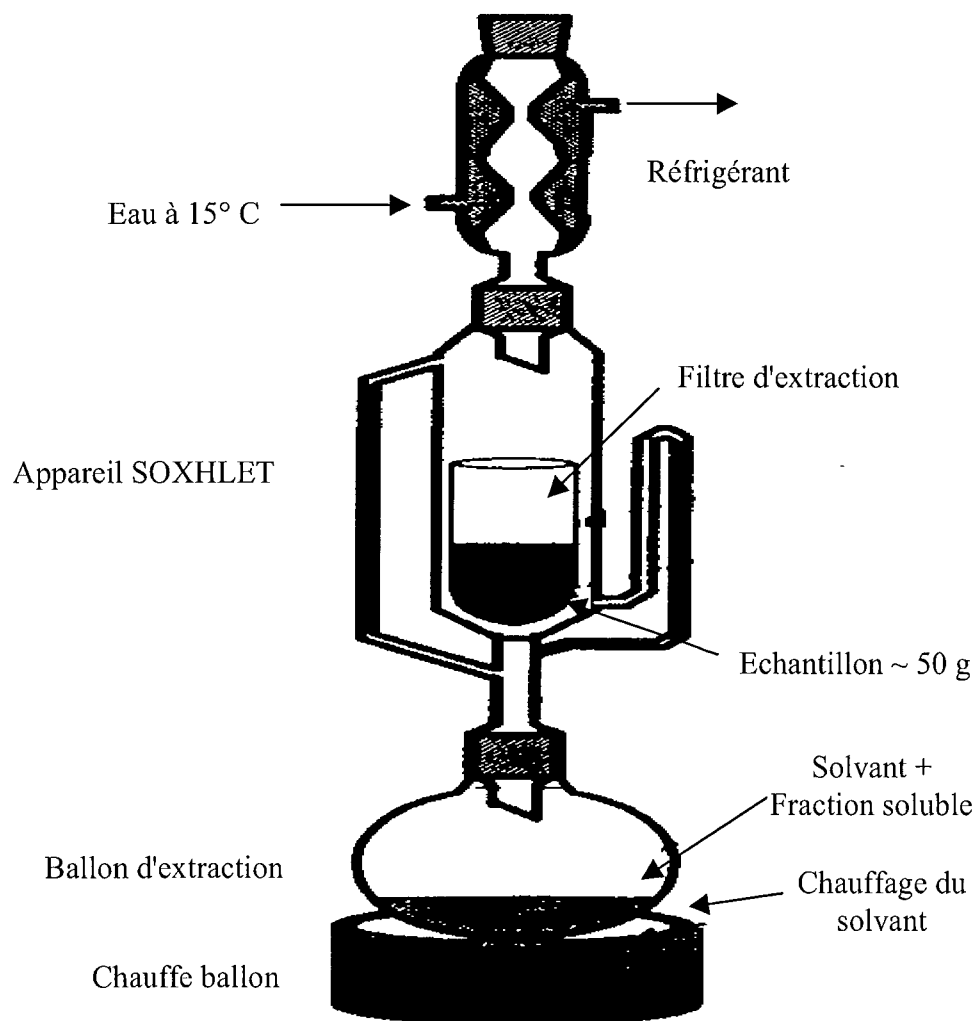


Figure II.23. L'extraction au SOXHLET.

dans le ballon et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après l'évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir. Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon et un nouveau cycle recommence. Ainsi, pour chaque cycle, l'échantillon est extrait avec du solvant relativement "pure" (seuls les composés possédant des températures d'ébullition inférieures à celle du solvant sont présents). L'extraction est ainsi très efficace et évite une éventuelle saturation du solvant.

### **II.7.2.3.2 Extraction au ballon**

Pour les échantillons plus riches en matière organique, une extraction au ballon est généralement utilisée (Figure II.24), par exemple, pour certains échantillons dans cette étude. Cette méthode d'extraction est plus rapide (45 minutes) mais la quantité d'échantillon est limitée (10 à 20 g maximum).

Ainsi, l'échantillon est introduit sous forme de poudre dans un ballon avec un barreau magnétique et le solvant d'extraction. Le ballon est ensuite placé sur un agitateur magnétique chauffant et une colonne réfrigérante est fixée au sommet du ballon. Après 45 minutes, l'extrait organique et le résidu solide sont séparés par filtration (0.7  $\mu\text{m}$ ).

Pour ces deux types d'extraction, le choix du solvant est crucial. Les solvants chlorés (chloroforme et dichlorométhane) sont les plus communément utilisés. Néanmoins, si les échantillons à extraire présentent une teneur en eau importante (plus de 10%), l'efficacité de l'extraction est fortement diminuée. En effet, l'eau n'étant pas soluble dans le chloroforme, elle limite l'accès du solvant aux pores de l'échantillon et diminue ainsi fortement le rendement d'extraction. L'ajout d'un solvant dans lequel l'eau est soluble (par exemple, le méthanol) permet de limiter ce problème. Dans le cadre de ce travail, les solvants utilisés pour les extraction ont été:

- Le chloroforme pour les échantillons à faible teneur d'eau.
- Un mélange chloroforme/méthanol (50/50 v/v) pour les échantillons à forte teneur en eau.

Les températures d'extraction sont identiques dans les deux cas et égales à 60° C.

### **II.7.2.3.3 Extraction par "Accelerator Solvent Extraction ASE200"**

L'extraction par solvants accélérée est une méthode récente mais qui rencontre un certain intérêt de la part des analystes. Elle fut principalement

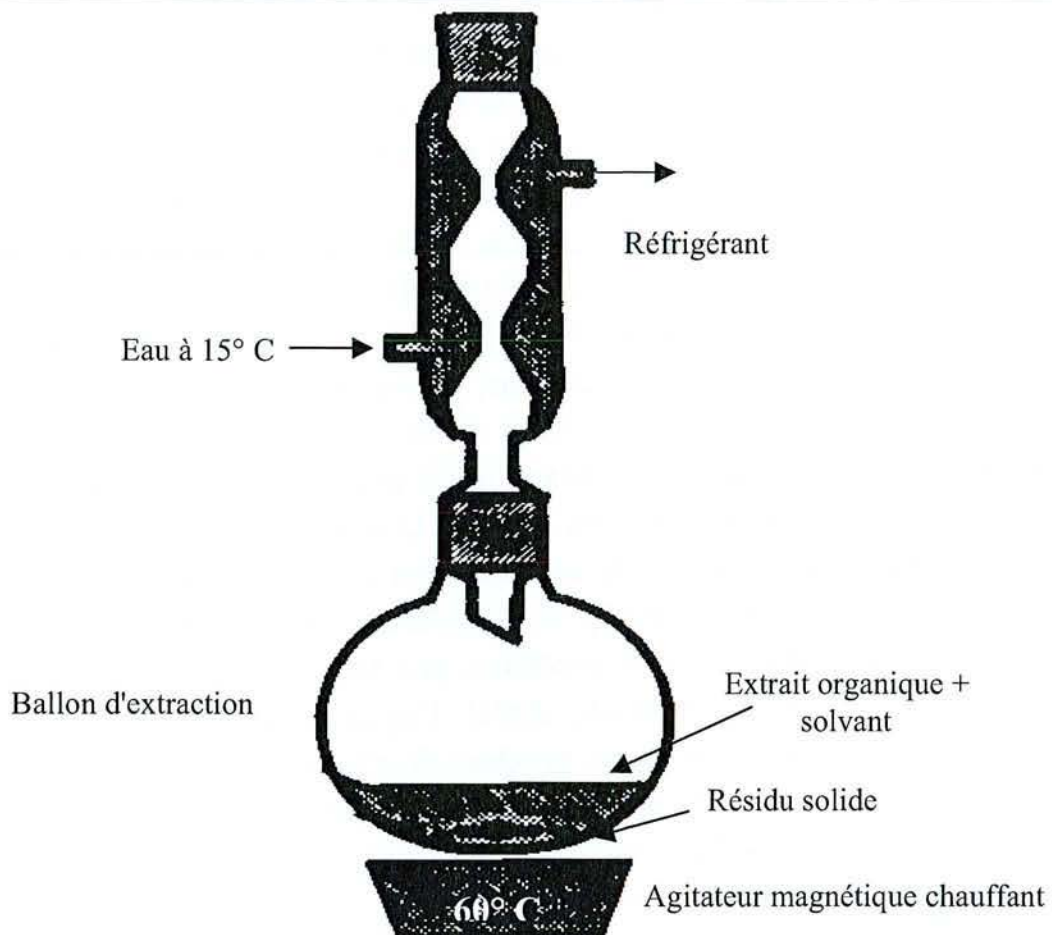


Figure II.24. L'extraction au ballon.



Figure II.25. Un "Accelerator Solvent Extraction ASE200".

utilisée dans ce travail. Elle possède de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques: diminution de la consommation de solvant (15 - 20 ml pour 10 g d'échantillon contre 300 ml) et rapidité (15 - 20 min contre quelques heures et parfois quelques jours). De plus, elle est automatisée, ce qui réduit les erreurs expérimentales dues au manipulateur et permet le traitement simultané de nombreux échantillons, facilitant une mise au point rapide des conditions expérimentales (Fleck, 2001).

L'extraction par "Accelerator Solvent Extraction ASE200" (Figure II.25) est basée sur une extraction liquide - solide, utilisant des solvants ou des combinaisons de solvants afin d'extraire, à pression et températures élevées, la matière organique de matrices solides. Les pressions élevées (jusqu'à 200 bar) permettent de maintenir le solvant dans son état liquide (Fleck, 2001).

A haute température (80° C), la dissolution des extraits et le processus cinétique de dissolution sont accélérés par rapport aux solvants utilisés à température moins élevée (Fleck, 2001). L'appareillage comporte une cellule d'extraction en acier, reliée à un système de chauffage et de pompe contrôlés électroniquement afin de maintenir les conditions de température et de pression sélectionnées. Les étapes d'extraction sont les suivantes:

- dépôt de l'échantillon dans la cellule
- chargement automatique de la cellule dans le système
- remplissage de la cellule avec le solvant et pressurisation
- chauffage de la cellule
- extraction en mode statique (pas de flux de solvant à travers la cellule)
- transfert de l'extrait vers le flacon de récupération puis lavage de la cellule et des tubulures à l'aide d'un petit volume de solvant frais
- purge de système à l'aide d'un flux de gaz pressurisé
- retour de la cellule dans le carrousel

Seule la première étape est réalisé par le manipulateur. L'échantillon est pesé avant d'être chargé dans la cellule. Toutes les autres étapes sont automatiques et programmées (Fleck, 2001).

Le système charge la cellule dans le four et celle-ci est scellée de manière à pouvoir supporter des hautes pressions. Grâce à la pompe, le solvant s'écoule à travers la cellule jusqu'à ce qu'un petit volume (1 ml) soit détecté dans le flacon de recueil. La valve statique est fermée et le pompage continue jusqu'à ce que la pression programmée soit atteinte. Elle est contrôlée et régulée par la valve. La cellule est alors chauffée et l'extraction est réalisée pendant un temps déterminé à l'issue duquel la valve statique s'ouvre. Le solvant contenant l'extrait quitte alors la cellule et s'écoule jusqu'au flacon de récupération. Pour éliminer les traces d'extrait, du solvant frais est



ensuite pompé à travers la cellule et les tubulures de jonction. Ce solvant est également recueilli dans le flacon de récupération. Du gaz pressurisé permet alors de purger le solvant restant dans l'ensemble du système (Fleck, 2001).

Les cellules étant disposées sur un carrousel (contenant 24 cellules), cela permet l'extraction successive et automatisée de plusieurs échantillons. De plus, tous les échantillons peuvent être traités de manière identique ou en adaptant les conditions d'extraction de façon spécifique pour chacun d'entre eux (pression, température et temps d'extraction) (Fleck, 2001).

La masse introduite dans la cellule dépend de la nature de l'échantillon. Pour les roches de teneur en extrait intermédiaire (par exemple, argiles), le remplissage s'effectue jusqu'à la moitié de la cellule (environ 5 g). Pour les roches riches en extrait, il est seulement nécessaire d'introduire 1 g d'échantillon (Fleck, 2001).

Chaque extraction d'échantillon se déroule selon des paramètres prédéfinis rassemblés dans une méthode. Une méthode spécifie la durée du chauffage de la cellule, la température du four, la pression maintenue dans la cellule et la quantité de solvant nécessaire pour rincer la cellule (Fleck, 2001).

Pour ces trois types d'extraction, le choix du solvant est crucial. Les solvants chlorés (chloroforme et dichlorométhane) sont les plus souvent utilisés. De plus, si les échantillons ont une teneur en eau importante (10%), on mélange le chloroforme avec un solvant dans lequel l'eau est soluble (méthanol) pour pouvoir l'éliminer (Fleck, 2001).

L'extrait organique obtenu par les trois techniques préalables est reconcentré en utilisant un rotovapor Büchi Rotovapor à une température de 45° C, puis séchés à une température ambiante, sous un faible flux d'argon afin d'éviter l'oxydation des composés (Faure, 1999; Fleck, 2001).

#### **II.7.2.4 Constitution**

La séparation des différents familles de composés (hydrocarbures saturés et aromatiques, résines et asphaltènes) dépend de l'abondance initiale de l'extrait organique (Figure II.26). Ainsi, pour une quantité d'extrait disponible supérieure à 30 mg, l'isolation des asphaltènes par précipitation dans le n-pentane est généralement réalisée. Cependant, il est fréquent d'obtenir une quantité d'extrait nettement plus limitée. Dans ce cas, les composés polaires (résines et asphaltènes) ne sont pas différenciés.

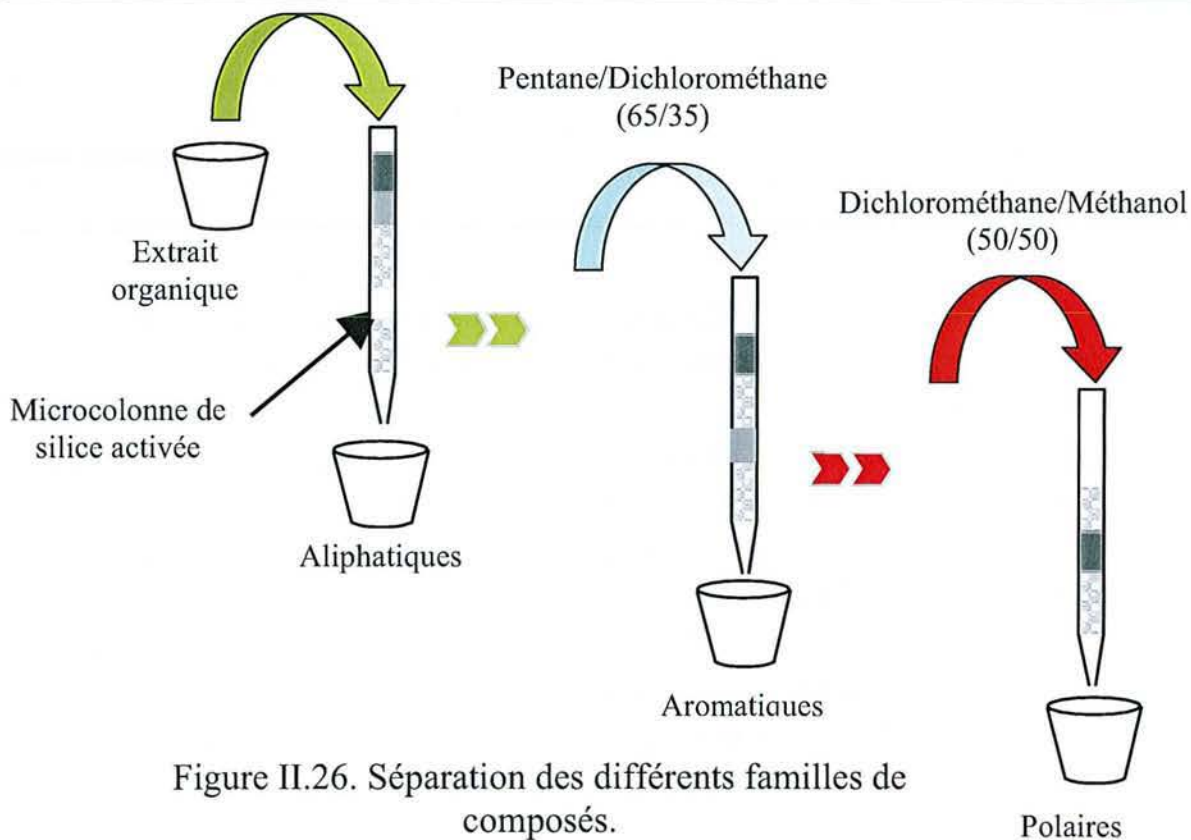


Figure II.26. Séparation des différents familles de composés.

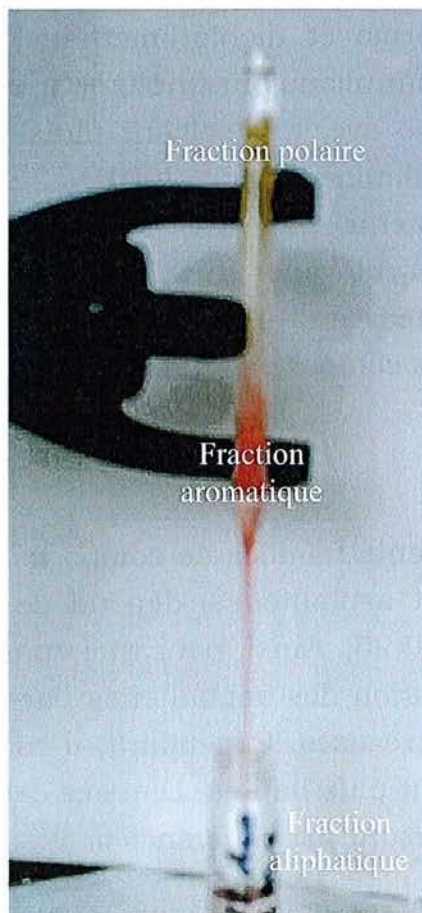


Figure II.27. Séparation sur une microcolonne d'alumine activée.

#### II.7.2.4.1 Précipitation des asphaltènes

Les asphaltènes sont isolés de l'extrait organique par précipitation dans le *n*-pentane à chaud pendant 15 minutes. Ils sont récupérés par filtration (0.7 µm) puis pesés. Le filtrat (maltènes), contenant les résines et les hydrocarbures, est reconcentré à l'évaporateur rotatif puis pesé.

#### II.7.2.5 Chromatographie liquide sur microcolonnes

Les maltènes sont pesés puis fractionnés par chromatographie liquide sur microcolonnes en trois classes de composés:

- Les hydrocarbures saturés
- Les hydrocarbures aromatiques
- Les résines (ou polaires si la précipitation des asphaltènes n'a pu être effectuée).

Cette séparation consiste dans un premier temps à fractionner les résines les plus polaires du reste des maltènes (Résines 1) sur une microcolonne d'alumine activée (Figure II.27). La fraction soluble est diluée avec dichlorométhane et injectée dans la microcolonne. L'éluat correspondant aux hydrocarbures et aux résines peu polaires (Résines 2) est récupéré dans un flacon tandis que les composés les plus polaires restent piégés en tête de colonne. Ils sont récupérés dans un flacon par rinçage au méthanol.

Le mélange d'hydrocarbures et de Résines 2 est ensuite séparé sur une microcolonne de silice activée. Il est dilué avec du *n*-pentane et injecté dans la microcolonne. L'éluat constitué par les hydrocarbures saturés est récupéré dans un flacon. Les hydrocarbures aromatiques et les résines 2 restent piégés en tête de colonne. Les hydrocarbures aromatiques sont désorbés à l'aide d'un mélange *n*-pentane/dichlorométhane (65/35) et récupérés dans un flacon tandis que les Résines 2 sont éluées avec un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50) dans le flacon qui contient déjà les Résines 1.

Chaque flacon est évaporé à température ambiante sous un flux faible d'argon et pesé. Toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance Mettler AT201 avec une précision d'affichage de 0.01 mg.

Alors, il est possible de déterminer la proportion des différentes familles de composés (hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques, résines et asphaltènes).

## **II.7.2.6 Analyses moléculaires**

Les analyses chromatographiques permettent en effet de séparer les différents composés de la matière organique. Plusieurs modes d'injection sont utilisés suivant la fraction organique à analyser. Les hydrocarbures et les résines légères sont injectés directement tandis que la structure moléculaire des constituants plus lourds (kérogène, asphaltènes et résines lourdes) doit être préalablement brisée par pyrolyse flash. Les molécules sont ensuite analysées par spectrométrie de masse.

### **II.7.2.6.1 Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GC-MS)**

Les analyses chromatographiques sont effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard HP 5890 série II couplé à un spectromètre de masse Hewlett-Packard HP 5971A. Cette technique fut utilisée dans cette étude (Figure II.28). L'injecteur utilisé est un "Cool-On column" dont le programme de température suit celui du four du chromatographe. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue "DB-5 J&W Scientific" (longueur 60 cm, diamètre 0.25 mm et épaisseur de film 0.1  $\mu\text{m}$ ) à phase non polaire (5 % phényl-méthylpolysiloxane) selon le programme de température: 40° - 130° C à 15° C/min, 130° - 300° C à 3° C/min, palier de 15 min à 300° C, le débit d'hélium étant constant à 1 ml/min (Faure, 1999; Fleck, 2001).

Le chromatographe est couplé au spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée à 280° C. Le gaz vecteur est éliminé par pompage (le vide dans le spectromètre de masse est inférieur à  $10^{-5}$  Torr) alors que les molécules arrivant successivement dans la chambre d'ionisation sont bombardées par un faisceau d'électrons de 70 eV. Les molécules séparées se fragmentent en ions moléculaires qui eux-mêmes vont continuer à se fragmenter ou se réarranger pour former des ions positifs plus petits (masse moléculaire plus faible) ou des molécules neutres (Faure, 1999; Fleck, 2001).

Les ions sont ensuite accélérés par une forte différence de potentiel, concentrés en un faisceau grâce à une série de lentilles utilisant des champs électriques et envoyés à travers le spectromètre de masse. Il s'agit d'un quadropôle constitué de deux pôles positifs et deux pôles négatifs. Les ions sélectionnées selon le rapport masse/charge, vont ensuite frapper un détecteur (multiplicateur d'électron et amplificateur connectés à un système informatique d'acquisition) (Faure, 1999; Fleck, 2001).



Figure II.28. Un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

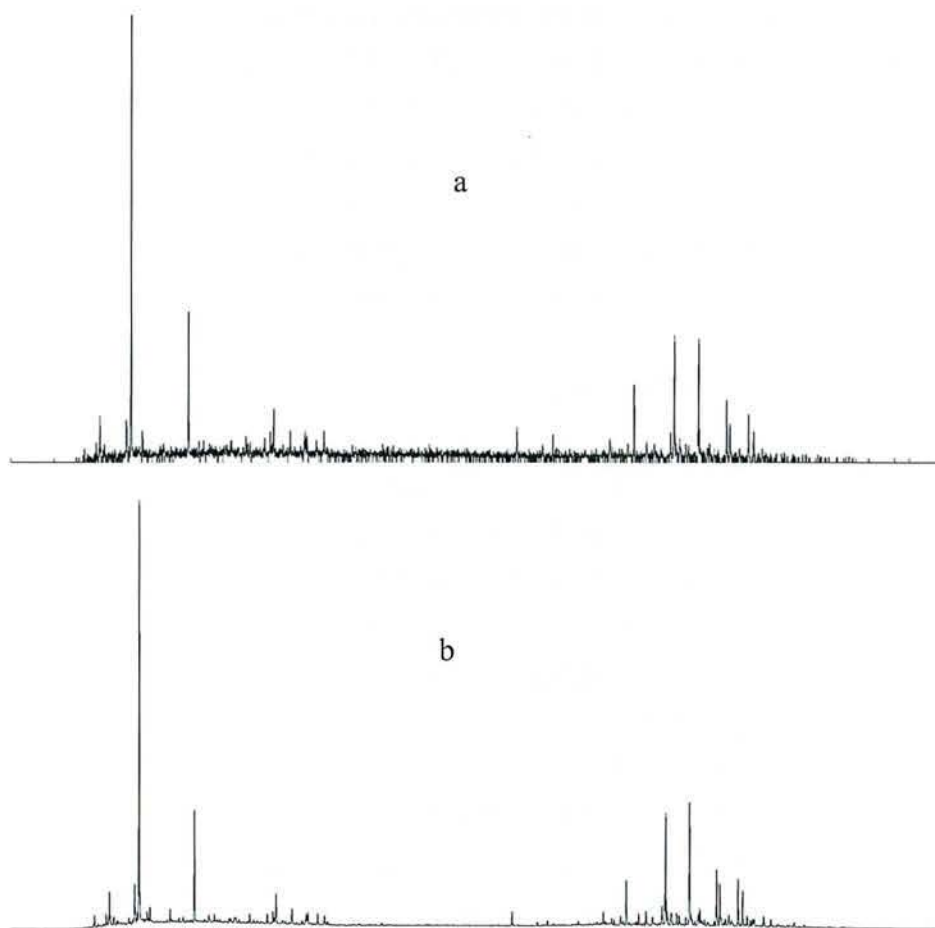


Figure II.29. Distribution de diterpanes ( $m/z = 123$ ) en mode (a) "Fullscan" et (b) "SIM" pour un échantillon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, Espagne).

Deux modes d'analyses sont possibles (Figure II.29):

L'analyse en mode "Fullscan" (Figure II.29a) permet d'enregistrer les ions dont le rapport masse/charge est compris entre  $m/z = 50$  et  $550$ . Ce mode de détection permet d'analyser et d'enregistrer l'ensemble des ions produits par l'ionisation des composés. Cette méthode est utilisée pour identifier les composés présents dans les fractions à analyser.

Chaque pic chromatographique donne lieu à un spectre de masse caractéristique de la structure du composé. Il est constitué de l'ion moléculaire, de l'ion caractéristique et des fragments générés lors de la collision avec les électrons. L'ion caractéristique est spécifique à chaque composé ou famille de composés et peut être identique à l'ion moléculaire. Ces spectres de masse et le temps de rétention des composés permettent d'identifier les molécules présents sur le chromatogramme (Faure, 1999; Fleck, 2001).

L'appel successif sur l'écran de l'ordinateur de l'ion caractéristique d'un composé ou d'une suite d'ions de composés appartenant à une même famille permet de travailler uniquement sur la distribution souhaitée et, dans certains cas, de supprimer les éventuelles interférences liées à la présence d'autres composés (coélution) (Faure, 1999; Fleck, 2001).

L'analyse en mode "SIM" (Single Ion Monitoring) (Figure II.29b) permet de détecter certains ions possédant des rapports masse/charge ( $m/z$ ) prédéterminés et sélectionnés. Ce mode de détection permet d'augmenter la sensibilité du détecteur et ainsi d'analyser avec plus de précision les distributions de certaines familles de composés.

#### **II.7.2.6.1.1 Modes d'injection**

Deux différents modes d'injection ont été utilisés en fonction de la nature chimique des composés à analyser: (1) injection directe et (2) injection après dérivation par silylation (Figure II.30). Pour ce travail, l'injection fut directe.

1. Les hydrocarbures saturés et aromatiques sont dissous dans l'hexane à une concentration de 4 mg/ml. Ensuite 0.5  $\mu$ m de solution est injecté dans le chromatographe.
2. Les résines (ou les composés polaires) renferment des molécules très polaires (par exemple, des acides carboxyliques) qu'il est difficile d'analyser directement. Un mélange de telles molécules est effectivement mal séparé avec les colonnes chromatographiques utilisées en routine dans le laboratoire. De plus, les molécules les plus polaires restent

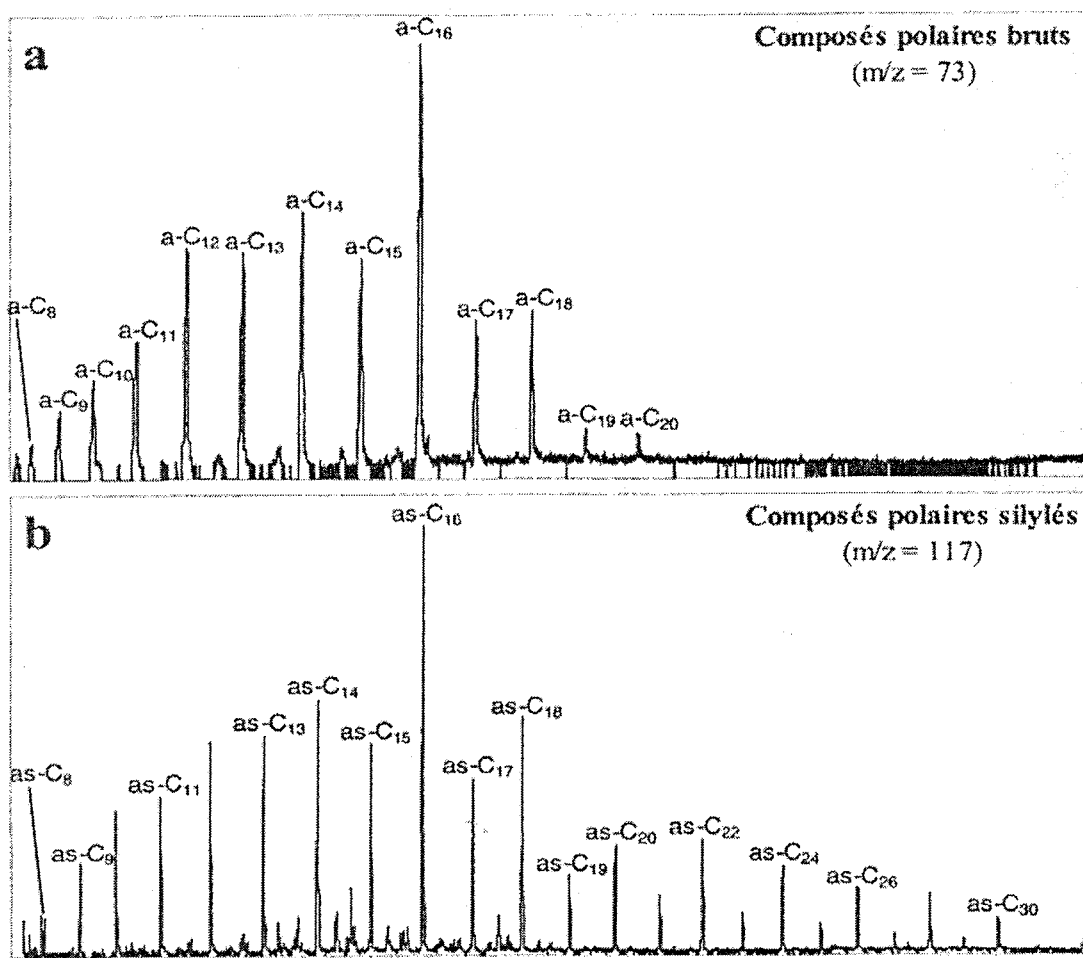


Figure II.30. Chromatogramme de composés polaires (a) bruts et (b) silylés.

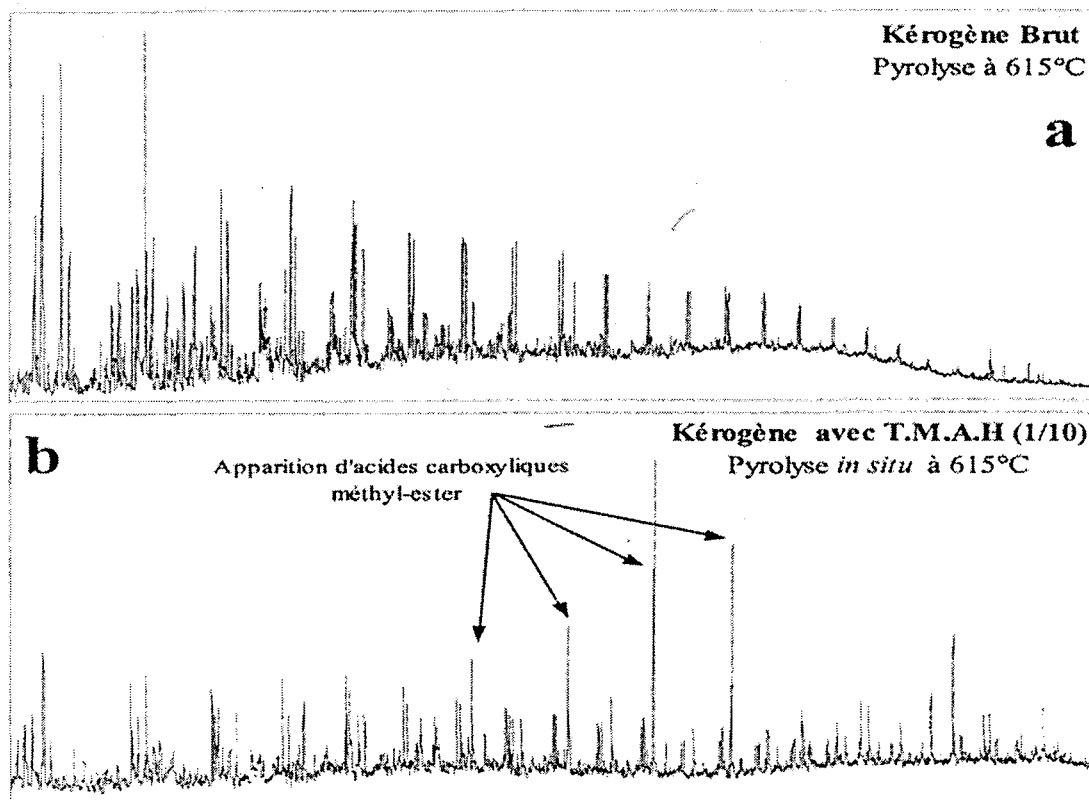


Figure II.31. Pyrogramme d'un kérogène (a) brut et (b) méthylé.

piégées en tête de colonne et ne sont pas détectées (Faure, 1999; Fleck, 2001).

Des techniques de dérivation permettent de diminuer la polarité des molécules et ainsi d'améliorer la résolution chromatographique. La silylation est une technique de dérivation très couramment utilisée qui permet de remplacer l'hydrogène actif des fonctions acides par un groupe triméthylsilyle (Wenclawiak et al., 1993).

Pour effectuer une silylation, les résines (ou les composés polaires) sont diluées dans un flacon à une concentration de 4 mg/ml avec du BSTFA + TCMS (99/1) (Supelco). Afin d'accélérer la réaction, le flacon est chauffé à 50° C pendant 15 minutes. Ensuite, 0.5 µl de la solution est introduit dans l'injecteur du chromatographe.

### **II.7.2.7 Analyse par le couplage Pyrolyse flash - Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (Py-GC-MS)**

Afin d'obtenir des informations sur la structure des résidus insolubles (kérogène inclus dans les sédiments ou kérogène isolé) on a recours à la pyrolyse flash. Dans cette étude ce ne fut pas nécessaire. En effet, la structure macromoléculaire du kérogène ne permet pas une analyse chromatographique directe. Il faut tout d'abord briser ces grosses molécules en fragments plus petits. La chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse peut alors être utilisée pour séparer puis identifier les fragments générés. La nature de ces fragments permet de connaître plus en détail la structure du kérogène (proportion de chaînes aliphatiques, de noyaux aromatiques, de composés oxygénés, soufrés et azotés). Certains marqueurs biologiques inclus dans le kérogène peuvent être aussi détectés et identifiés.

#### **II.7.2.7.1 Pyrolyseur**

Le pyrolyseur, un "CD Pyroprobe 2000", est constitué d'une interface et d'une canne chauffante. Cette canne possède un filament de tungstène dont la température peut atteindre 700°C très rapidement. Le contrôle de la température s'effectue par le biais d'un boîtier électronique qui régule l'intensité du courant qui traverse le filament préalablement calibré par "CDS analytical" (Faure, 1999; Fleck, 2001).

Une fois l'échantillon placé au cœur du filament, la canne est introduite dans l'interface chauffée à 200° C en continu. Le programme de température



de la pyrolyse est: 25° C pendant 1 seconde, montée en température de 25° C à 620° C à 200° C/mS, palier de 15 secondes à 620° C. Les effluents générés par la pyrolyse sont ensuite transférés par le gaz vecteur (hélium) dans l'injecteur du chromatographe via l'interface (Faure, 1999; Fleck, 2001).

L'analyse est assurée par un chromatographe HP 2890 séries II couplé à un spectromètre de masses HP 5972. L'injecteur est un Split-Splitless maintenu à une température de 300° C. La colonne capillaire utilisée présente les mêmes caractéristiques que celle déjà utilisée pour le couplage GC-MS précédemment décrit (Faure, 1999; Fleck, 2001). En revanche, le programme du four est différent:

- Un palier à 0° C de 1 minute pendant la pyrolyse de l'échantillon
- Une augmentation rapide jusqu'à 40° C (70° C/min) suivie d'un palier à cette même température de 6 minutes
- Une augmentation de la température jusqu'à 300° C à raison de 6° C/min
- Un palier final à 300° C pendant 15 minutes

Compte tenu de la forte diversité des composés générés et en particulier des composés légers décrits (*n*-hexane, benzène) et du temps de pyrolyse (15 secondes), il est nécessaire de refroidir l'enceinte du chromatographe à 0° C en utilisant de l'azote liquide avant de lancer la chromatographie afin que tous les composés commencent leur transfert au même moment (Faure, 1999; Fleck, 2001).

Le fonctionnement et le mode de détection du spectromètre sont identiques à ceux décrits pour la GC-MS. Néanmoins, compte tenu de la sensibilité du spectromètre de masse et de la nature des effluents de pyrolyse, le mode "Fullscan" est généralement sélectionné (Faure, 1999; Fleck, 2001).

En théorie, les spectres de masse obtenus permettent d'identifier les composés analysés. Compte tenu de la richesse des composés pouvant être générés pendant la pyrolyse, plusieurs composés peuvent avoir des temps de rétention identiques et sont donc ionisés en même temps, ce qui conduit à l'obtention d'un spectre de masse composite. Une bonne connaissance de la distribution des composés d'une famille est alors nécessaire afin d'éviter toute confusion (Faure, 1999; Fleck, 2001).

### II.7.2.7.2 Modes de Pyrolyse

Deux différents modes de pyrolyse sont couramment connues dans le laboratoire G2R, néanmoins dans ce travail ne furent pas utilisées: (1) pyrolyse directe et (2) pyrolyse après dérivation in situ par méthylation (Figure II.31):

1. un prélèvement d'échantillon sous forme de poudre (1 à 2 mg) est placé dans un tube en quartz lequel est bouché à chaque extrémité par de la laine de quartz. Ce tube est inséré au cœur du filament de la canne du pyrolyseur et placé dans l'interface chauffée à 200° C. La pyrolyse est déclenchée en même temps que le programme de température du chromatographe.
2. Lors de la pyrolyse flash d'un kérogène, de nombreuses molécules sont générés, dont certaines ne sont pas suffisamment volatiles pour traverser la colonne chromatographique. Dans ce cas, les molécules de faible polarité, les alcanes et les alkylbenzènes, sont détectés et analysés, alors que les molécules de plus forte polarité se condensent directement dans le four de pyrolyse ou restent "bloquées" en tête de colonne. Les résultats sont alors biaisés, puisque seule une partie des composés est analysée (Hatcher et Clifford, 1994). Cette erreur d'analyse est d'autant plus important que le kérogène à analyser est riche en composés polaires et en particulier en composés oxygénés. Plusieurs paramètres peuvent conditionner la teneur en oxygène d'un kérogène, en particulier la nature de ce dernier et son évolution au cours du temps. Les kérogènes immatures d'origine continentale (Type III) sont en effet caractérisés par de fortes teneurs en composés oxygénés (le rapport O/C atomique est souvent supérieur à 0.3) alors que les kérogènes provenant d'une source marine (Type I) ont une teneur en oxygène nettement plus faible (rapport O/C atomique de l'ordre de 0.1) (van Krevelen, 1993). Par ailleurs, les premières étapes de l'oxydation d'un kérogène correspondent à des processus de chimisorption et de physisorption impliquent un enrichissement en oxygène de la structure macromoléculaire des kérogènes.

Afin d'analyser avec une efficacité comparable les différents types de kérogènes, une méthode de dérivation spécifique à la pyrolyse flash a été mise en œuvre en utilisant du TMAH (Tétraméthylammonium hydroxylé). Ce dérivatif permet, à haute température, de remplacer l'hydrogène actif par un groupement méthyle et ainsi de fortement diminuer la polarité des molécules (Hatcher et Clifford, 1994).

L'échantillon sous forme de poudre est mélangé avec du TMAH dans la proportion de 1/10 en masse. Ce mélange est placé dans le tube de quartz auquel est ajouté à chaque extrémité de la laine de quartz. La suite du protocole est identique à celui utilisé dans le cas d'une pyrolyse directe (Faure, 1999).

### **II.7.2.8 Analyse Rock-Eval**

L'analyse Rock-Eval est couramment utilisée en géochimie pétrolière afin d'évaluer le potentiel pétrolier d'une roche mère (Figure II.32). Cette étude peut bénéficier des résultats de cette technique analytique. Cette analyse fournit des informations structurales et élémentaires complémentaires aux données chromatographiques. Elles ont été effectuées à l'ISTO de l'Université d'Orléans. Pour cette technique, les échantillons du charbon ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre homogène de taille inférieure à 215  $\mu\text{m}$ .

L'analyse Rock-Eval est une technique de pyrolyse en milieu ouvert (Figure II.32), où l'échantillon est chauffé selon une programmation de température bien définie: un palier isotherme à 300° C pendant 3 minutes puis une montée en température de 20° C/min jusqu'à 600° C. Les effluents produits sont poussés par un gaz inerte vers un détecteur à ionisation de flamme, qui les quantifie en fonction du temps. Les spectres obtenus se présentent sous la forme de quatre pics (Espitalié et al., 1985a, b, c; Lafargue et al., 1998):

- Le pic S1 correspond aux hydrocarbures libres (gaz et huile de C<sub>1</sub> - C<sub>35</sub>) qui se sont volatilisés entre 100° C et 300° C et pendant le palier isotherme.
- Le pic S2 correspond aux composés hydrocarbonés provenant du craquage du kérogène et des composés extractibles lourds (résines et asphaltènes) entre 300° C et 600° C. C'est la quantité totale d'huile et de gaz que le kérogène peut produire pendant la maturation thermique. Le pic S2 est également appelé le potentiel pétrolier résiduel. Le pourcentage d'erreur est en moyenne de 5 % sur le pic S2.
- Le pic S3 représente la quantité de CO<sub>2</sub> et CO piégés séparément lors du craquage du kérogène entre 300° C et 390° C, à la fin de la pyrolyse, l'échantillon subit une combustion sous air à 600° C.
- Le pic S4 correspond au CO<sub>2</sub> et CO libérés par oxydation de la matière organique résiduelle pendant 7 minutes à 600° C et représente le carbone organique résiduel.

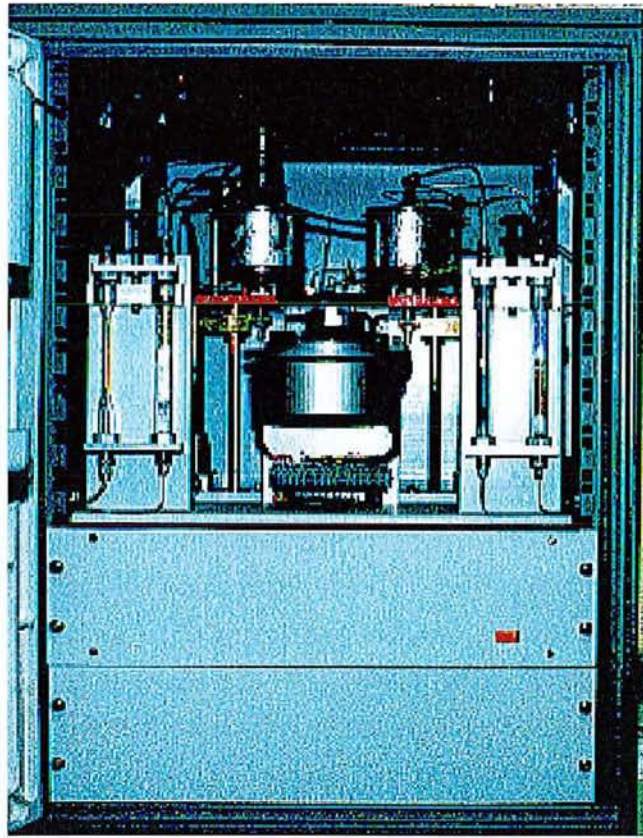


Figure II.32. Un analyseur Rock-Eval 6.

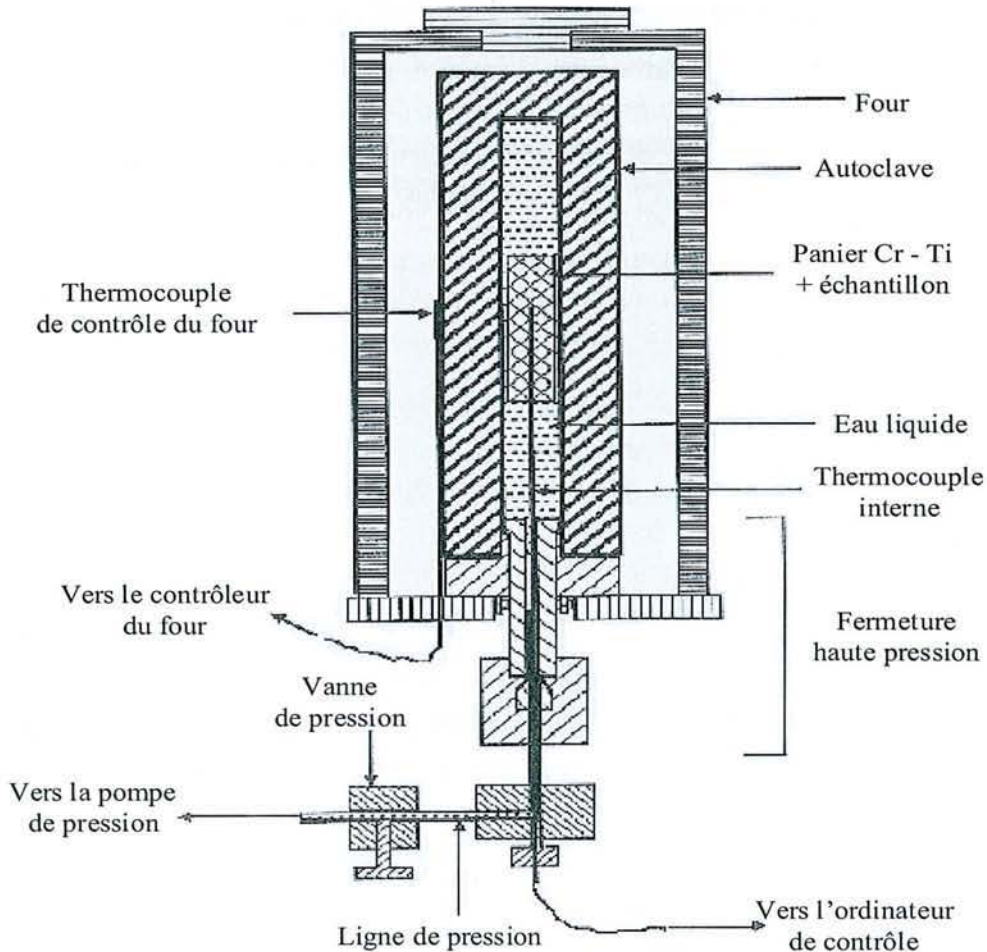


Figure II.33. Schéma de l'autoclave utilisé dans la pyrolyse en milieu confiné.

Plusieurs indices sont déterminés à partir de ces résultats (Espitalié et al., 1985a, b, c; Pepper et Corvi, 1995; Killops et al., 1998; Lafargue et al., 1998):

- La teneur en carbone organique total (COT en % pondéral), somme du carbone résiduel (S4) et du carbone organique pyrolysé (S1 + S2):  $COT = \{(S1 + S2) * 0.083\} + \{S3CO_2 * 12/440\} + \{S3CO * 12/280\} + \{S4CO_2 * 12/440\} + \{S4CO * 12/280\}$ .
- L'indice d'hydrogène (IH), rapport du pic S2 sur le carbone organique total. Il est exprimé en mg d'hydrocarbures par gramme de COT et représente le potentiel pétrolier résiduel d'une roche:  $IH = S2/COT$ .
- L'indice de oxygène (IO), rapport du pic S3 sur le carbone organique total:  $IO = [\{(S3CO_2 * 100)/COT\} * 32/44] + [\{(S3CO * 100)/COT\} * 16/28]$ .
- Le  $T_{max}$ , température au sommet du pic S2 (en ° C). C'est un indicateur de la maturité de l'échantillon analysé. Il est représentatif de la thermostabilité du kérogène résiduel. Le pourcentage d'erreur est de  $\pm 3^\circ$  C sur le valeur de  $T_{max}$ .
- L'indice de production (IP) est la production d'hydrocarbures libres en relation avec la concentration totale des composés de hydrocarbures obtenus par pyrolyse:  $IP = S1/(S1 + S2)$ .
- L'indice de bitume (IB), est le rapport du pic S1 sur le carbone organique total (en mg par gramme de COT), et représente les hydrocarbures libres:  $IB = S1/COT$ .
- L'indice de qualité (IQ) est le rapport des hydrocarbures pyrolysés sur le carbone organique total:  $IQ = (S1 + S2)/COT$ .

Ce travail a utilisé cette technique analytique avec un appareil Rock Eval 6 qui présente une amélioration dans les déterminations du TOC, du  $T_{max}$ , de l'indice d'oxygène, et du carbone minérale, par rapport au Rock Eval 2.

### II.7.2.9 Pyrolyse en milieu confiné

La pyrolyse en milieu confiné, utilisée dans le développement de cette étude, est une technique permettant d'appliquer une pression externe à une capsule en or (Figure II.33) dans laquelle est placée l'échantillon dans une gamme de pression (300 à 4000 bars) analogue à celle que l'on peut mesurer dans les bassins sédimentaires. Le confinement est assuré par cette pression qui est parfaitement transmise à l'intérieur de la capsule du fait de la grande malléabilité de l'or. Initialement le volume mort dans la capsule est réduite à son minimum puisque la capsule est complètement écrasé par la pression imposée. La pression développable par les effluents dans ce système est ainsi

beaucoup plus importante que dans des systèmes tels que la pyrolyse en milieu ouvert ou la pyrolyse en tube de verre. La pyrolyse en milieu confiné a été utilisée dans le G2R et validée par comparaisons avec la série naturelle du delta de la Mahakam réalisée par Monthieux et al. (1985), Monthieux (1986, 1988), Benkhedda et al. (1992) et Elie (1994).

La pyrolyse en milieu confiné est réalisée dans des autoclaves à joint chaud. La description de ce système a été présentée par Landais et al. (1989) et Mansuy (1995). L'autoclave à joint chaud est schématisé sur la Figure II.34. La totalité de la bombe est placée dans le four. Le thermocouple-K est placé dans l'enceinte même de l'autoclave en contact direct avec les échantillons et secondé par un thermocouple externe. L'autoclave peut contenir jusqu'à 9 capsules. À l'issue de la pyrolyse, il est refroidi par un flux d'air comprimé (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

La pression (jusqu'à 1.5 kbar) est générée par une pompe à air et transmise dans l'autoclave par un mélange eau-huile ou par un gaz inerte (Ar) qui circule dans une ligne hydrostatique connectée à chaque autoclave par une série de vannes. La température (0° à 500° C) est contrôlée par des régulateurs reliés aux thermocouples de chaque four. Les régulateurs peuvent être interfacés avec un PC muni d'un logiciel adapté permettant la visualisation des températures et le traitement des données (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

#### **II.7.2.9.1 Préparation des échantillons pour la pyrolyse en milieu confiné**

Les échantillons sont broyés et tamisés à une taille inférieure à 200 µm. 150 à 350 mg d'échantillon sont placés dans des capsules d'or dont une extrémité a déjà été soudée: Les capsules avec un diamètre de 5 mm pour les plus faibles quantités ou pour les analyses par TD-MDGC et les capsules avec un diamètre de 10 mm pour les grandes quantités de matière organique. Les capsules ont une longueur de 4 à 6 cm et une épaisseur de 0.5 mm. L'or est choisi pour son inertie chimique et des propriétés de malléabilité et de conductivité thermique assurant une bonne transmission de la pression et de la température. Les échantillons sont déshydratés sous vide puis introduits dans une boîte à gants où ils sont soudés à froid sous atmosphère d'argon. La soudure à chaud est réalisée par un arc électrique sous un flux d'azote liquide de façon à contrebalancer l'échauffement thermique et éviter ainsi l'altération de la matière organique.

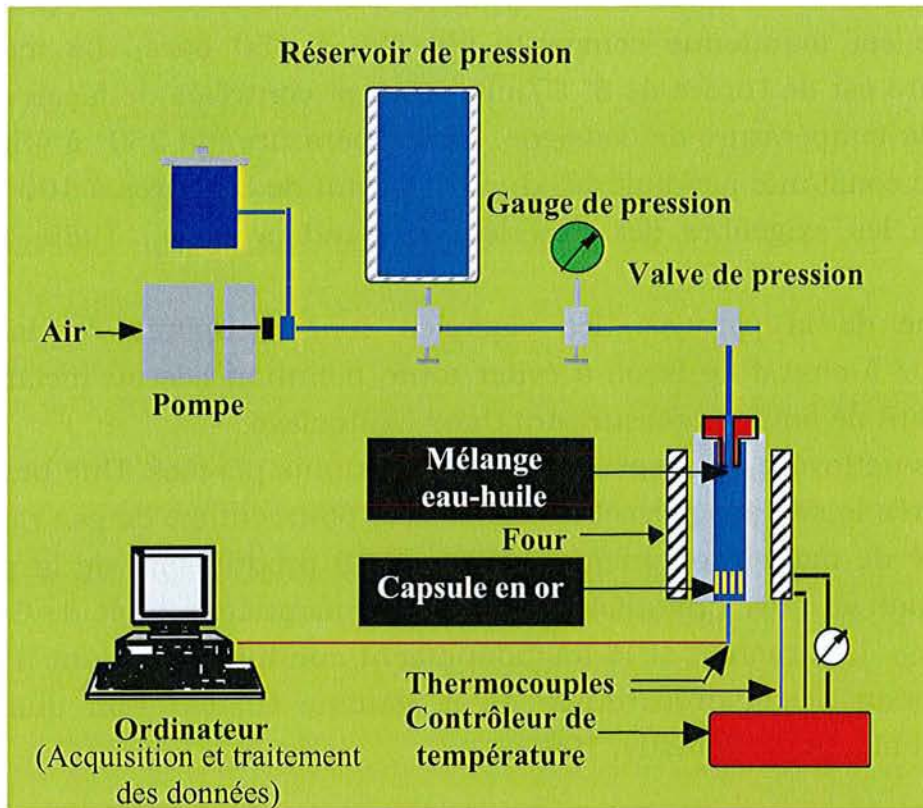


Figure II.34. Schéma de la pyrolyse en milieu confiné.

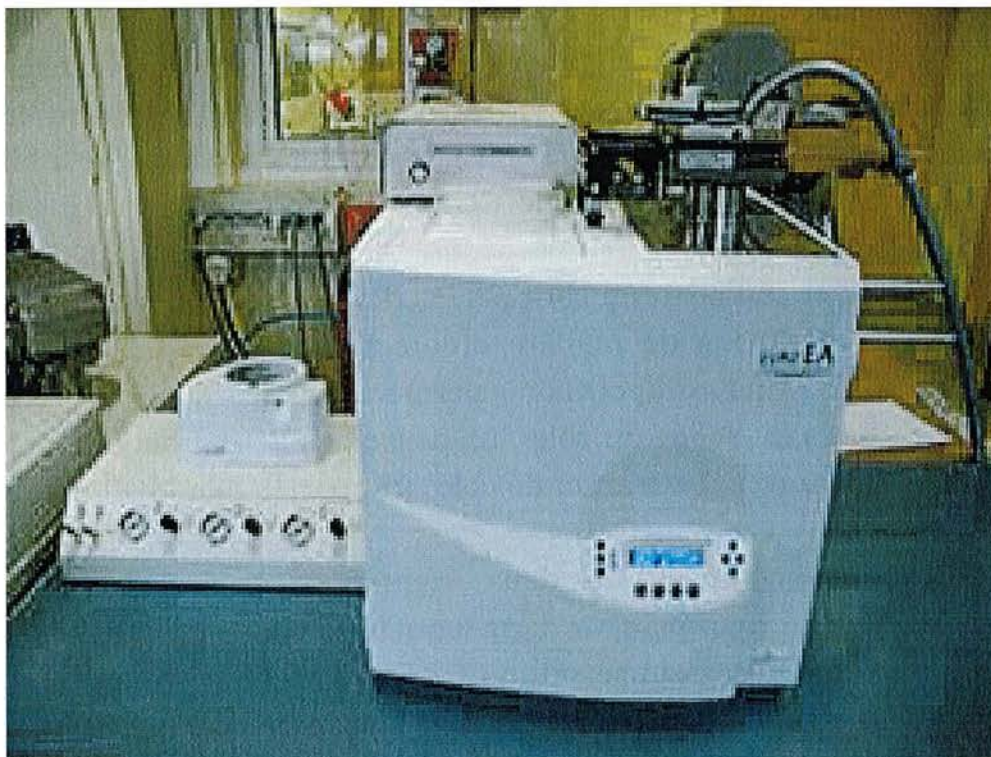


Figure II.35. Exemple d'un analyseur CHN-Spectromètre de masse isotopique.

Les capsules en or sont ensuite placées dans l'autoclave. La pression de l'autoclave est maintenue constante (de 100 à 150 bars). La montée en température est de l'ordre de 5° C/min. Elle est contrôlée de façon à ne pas dépasser la température de consigne. La température (de 250° à 450° C) est maintenue constante pendant des durées variant de 5 heures à 100 jours ou plus selon les exigences des expériences (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

À l'issue de la pyrolyse, les capsules sont récupérées et lavées au chloroforme à chaud de façon à éviter toute pollution liée au mélange eau-huile servant de liquide pressurant dans l'autoclave.

Une fois nettoyées, les capsules sont pesées puis percées. Une pesée deux heures après le perçage permet de calculer le pourcentage de gaz rapporté à la quantité de matière organique initiale (MOI) produit lors de la pyrolyse. Cette fraction gazeuse quantifiée est essentiellement constituée de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. L'extraction et le fractionnement conduit cependant à la perte d'une fraction des hydrocarbures de la gamme C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> non quantifiable (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

#### **II.7.2.9.2 Analyse des gaz**

Une technique a été développée au G2R permettant une évaluation des produits de pyrolyse (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO et N<sub>2</sub>) par chromatographie en phase gazeuse en une seule injection (TD-MDGC: Thermodesorption-Multidimensional Gas Chromatography) (Landais et al., 1991; Gérard et al., 1994; Mansuy, 1995). L'analyse par TD-MDGC permet de réaliser des bilans quantitatifs complets intégrant l'eau, le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S en une seule injection (Landais et al., 1991).

Les capsules d'or et son contenu sont placés dans un ballon contenant du chloroforme (30 ml/100 mg de matière organique) pour faire l'extraction. Une filtration puis une évaporation permettent de séparer l'extrait chloroformique du résidu solide ou coke. La pesée des deux fractions permet de définir les pourcentages d'extrait et de coke (rapportés à la MOI) (Mansuy, 1995).

Le TD-MDGC est composé de deux éléments couplés: le four de thermodesorption muni d'un perceur dans lequel est placée la capsule et un chromatographe en phase gazeuse multidimensionnel permettant l'analyse de l'ensemble des effluents. Les deux éléments sont connectés par une ligne de transfert thermostatée à 280° C (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).



La capsule en or préalablement nettoyée au chloroforme à chaud est introduite dans le perceur où le vide est réalisé. Elle est percée une fois que la température du four a atteint 250° C. Les effluents désorbables à 250° C se détendent dans le circuit. Après un temps d'équilibrage de 30 min, la pression dans le circuit est mesurée et l'injection est réalisée par le biais d'une vanne Valco (volume constant de 0.5 ml). Les deux colonnes capillaires du chromatographe (colonne 1: OV1; colonne 2: Paraplot Q) sont placées dans deux fours à programmations de température indépendantes et reliées par une connexion pneumatique réduisant au maximum le volume mort. La fraction Ar, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> n'est pas retenue sur la première colonne et passe donc rapidement dans la colonne 2 où elle subit une séparation complète et une détection par le TCD ("thermal conductivity detector"). Lorsque l'ensemble de la fraction gazeuse est passée dans la deuxième colonne et avant que les premiers composés de la fraction C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> ne fassent de même, la vanne pneumatique bascule les composés C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> vers le FID ("Flame ionisation detector") où ils sont détectés (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par un logiciel adapté sur PC. Il est alors possible par calibrage du chromatographe de réaliser des bilans quantitatifs intégrant l'eau, le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>S en une seule analyse. La conception de l'appareil (ensemble parfaitement thermostaté) est telle qu'il n'y a aucun point froid donc aucun point de condensation. Le résidu solide restant dans la capsule est ensuite récupéré, extrait au chloroforme (pour obtenir la fraction C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> résiduelle) et intégré dans le bilan final (Landais et al., 1989; Mansuy, 1995).

### **II.7.2.10 Analyse isotopique**

Différentes fractions saturées et aromatiques ont fait l'objet d'une analyse isotopique globale par couplage Analyseur CHN-Spectromètre de masse isotopique (Figure II.35), mais dans cette étude, elle ne fut pas réalisée.

La fraction hydrocarbonée est placée dans une nacelle en étain. Une combustion flash est effectuée grâce à un analyseur "CHN NA 1500 Série 2 Carlo Ebra": la nacelle est placée dans le four à combustion porté à 1020° C sous flux d'oxygène. La présence d'oxyde de chrome permet d'augmenter la température de combustion à 1600° - 1700° C.

Les différents gaz générés (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, oxydes d'azote, etc.) sont ensuite transférés par un gaz vecteur (hélium) dans une piège "tripletrap", refroidi à

l'azote liquide, permettant le piégeage du CO<sub>2</sub> et l'élimination du gaz vecteur et des gaz générés par la combustion.

Le "tripletrap" est relié à un spectromètre de masse isotopique "Sira 10 Thermoquest" à double injection et triple détection. Le réchauffement du "tripletrap" permet le transfert du CO<sub>2</sub> vers le spectromètre. L'analyse isotopique du CO<sub>2</sub> issu de la combustion de l'échantillon est effectuée en alternance avec un standard calibré. L'abondance des masses 44, 45 et 46 peut permettre alors de déterminer les rapports isotopiques <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C et <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C.

Le δ<sup>13</sup>C, calculé par rapport à une référence internationale (PDB: Pee Dee Belemnite) est déterminé selon la formule suivante:

$$\delta^{13}C = 1000 \left( \frac{\left| \frac{^{13}C}{^{12}C} \right|_{Echantillon}}{\left| \frac{^{13}C}{^{12}C} \right|_{PDB} - 1} \right)$$

### II.7.2.11 Modélisation géochimique

Le régime thermique est associé à l'histoire particulière de chaque bassin: la modélisation contribuera à une meilleure connaissance des problématiques posés par le système sédimentaire. Dans la démarche de recherche, le G2R a développé des méthodes de corrélation entre la géochimie organique et la stratigraphie séquentielle (Disnar et al., 1996; Hanzo et Espitalié, 1993; Fleck et al., 2001), en plus, il a encouragé le développement de la simulation de l'évolution thermique de la matière organique (Amir, 2002; Wuillemain, 2003).

Au début, pour étudier cette évolution, on utilise les logiciels les plus courants, par exemple, SURFER®, mais pour connaître les intervalles stratigraphiques avec un potentiel pétrolier, les quantités de huile et gaz générés, la genèse ou combien des hydrocarbures ont été expulsés, les modèles des bassins sont plus complexes (Yükler et Kokesh, 1984). Dans ce cas, les modèles plus utilisés sont les cinétiques.

De nombreux modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature (e.g., Burnham et Sweeney, 1989; Pepper et Corvi, 1995; Behar et al., 1997; Schenk et al., 1997; Schenk et Horsfield, 1998; Carr, 1999; Zou et Peng, 2001). Cependant, il est préférable généralement d'intégrer au modèle un modèle cinétique spécifique aux niveaux de roches mères étudiées. Dans le cas du 1D, une approche à la modélisation peut être réalisé avec les logiciels SURFER® et PetroMod 1D®.

## Bibliographie

- Albrecht, P., Ourisson, G., 1971. Biogenic substances in sediments and fossils. *Angewandte Chemie* 10, 209-225.
- Alpern, B., 1970. Classification pétrographique des constituents organiques fossiles des roches sédimentaires. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 25, 1233-1267.
- Alpern, B., 1984. Pétrographie des charbons et gazéification in situ. *Bulletin de la Société Géologique de France* 26, 739-756.
- Alpern, B., Lemos de Sousa, M., 1970. Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite et de la fusinite des houilles. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences* 271, 956-959.
- Alpern, B., Lemos de Souza, M.J., 2002. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. *International Journal of Coal Geology* 50, 3-41.
- Amir, L., 2002. Modélisation thermique appliquée aux bassins sédimentaires et utilisant la géochimie organique: Conception du logiciel "TherMO'S" pour la reconstitution de l'histoire thermique du bassin parisien à l'échelle séquentielle. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. Nancy, France, 161 p.
- Ashkan, S.A.M., 1998. Géochimie organique des roches – mères et des huiles du bassin de Zagros (Iran). Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. Nancy, France, 266 p.
- Barker, C. E., 1996. A comparison of vitrinite reflectance measurements made on whole-rock and dispersed organic matter concentrate mounts. *Organic Geochemistry* 24, 251-256.
- Barker, C.E., Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to vitrinite reflectance geothermometer. *Geology* 18, 1003-1006.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1993. An empirical determination of the minimum number of measurements needed to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic matter. *Organic Geochemistry* 20, 643-651.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures – A Comparison of Methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Editeurs), *Vitrinite Reflectance as a*

- Maturity Parameter. Applications and limitations. American Chemical Society. Symposium Series 570, pp. 216-229.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., 1987. Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry* 11, 15-24.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997. Thermal cracking kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321-339.
- Benkhedda, Z., Landais, P., Kister, J., Dereppe, J.M., Monthieux, M., 1992. Spectroscopic analysis of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy and Fuels* 6, 166-172.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Mo, F.J., 1986. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale. *Organic Geochemistry* 10, 927-941.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Buchanan, D.H., Osborne, K.R., Warfel, L.C., Mai, W., Lucas, D., 1988. Effect of weathering on solvent extraction of coals. *Energy and Fuels* 2, 163-170.
- Buillit, N., 2000. Marqueurs Organiques et stratigraphie génétique – le cas du prisme fluvio-deltaïque campanien du groupe du Mesa Verde (Colorado, EU). Thèse de Doctorat. Université d'Orléans. Orléans, France, 335 p.
- Buillit, N., Lallier-Verguès, E., Pradier, B., Nicolas, G., 2002. Coal petrographic genetic units in deltaic-plain deposits of the Campanian Mesa Verde Group (New Mexico, USA). *International Journal of Coal Geology* 51, 93-110.
- Burnham, A.K., Sweeney, J.J., 1989. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2649-2657.
- Carr, A.D., 1999. A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation. *Marine and Petroleum Geology* 16, 355-377.
- Caspi, E., Zander, J.M., Greig, J.B., Mallory, F.B., Conner, R.L., Landrey, J.R., 1968. Evidence for nonoxidative cyclization of squalene in the biosynthesis of tetrahymanol. *Journal of the American Chemical Society* 90, 3563-3564.
- Chappe, B., Albrecht, P., Michaelis, W., 1982. Polar lipids archeobacteria in sediments and petroleum. *Science* 217, 65-66.

- Combaz, A., 1980. Les kérogènes vus au microscope. In: Durand, B. (Editeur), Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Éditions Technip. Paris, France, pp. 55-87.
- Connan, J., 1974. Diagenèse naturelle et diagenèse artificielle de la matière organique à élément végétaux prédominants. In: Tissot, B.P., Bienner, F. (Editeurs), Advances in Organic Geochemistry 1973. Éditions Technip. Paris, France, pp. 73-95.
- Connan, J., 1987. Regard sur la géochimie organique pétrolière d'aujourd'hui. Bulletin Centres de Recherches Exploration - Production Elf - Aquitaine 11, 181-219.
- Connan, J., Restle, A., 1984. La biodégradation des hydrocarbures dans les réservoirs. Bulletin Centres de Recherches Exploration - Production Elf - Aquitaine 8, 291-302.
- Crelling, J.C., Schrader, R.H., Benedict, L.G., 1979. Effects of weathered coals on coking properties and coke quality. Fuel 58, 542-546.
- de Leeuw J.W., Cox H.C., Van Graas G., Van de Meer F.W., Peakman T.M., Baas J.M.A., Van de Graaf, V., 1989. Limited double bond isomerization and selective hydrogenation of steranes during early diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 903-909.
- Disnar, J.R., Harouna, M., 1994. Biological origin of tetracyclic diterpanes, *n*-alcanes and other biomarkers found in Lower Carboniferous Gondwana coals (Niger). Organic Geochemistry 21, 143-152.
- Disnar, J.R., Le Strat, P., Farjanel, G., Fikri, A., 1996. Organic matter sedimentation in the northeast of the Paris Basin: Consequences on the deposition of the Lower Toarcian Black shales. Chemical Geology 131, 15-35.
- Durand, B., (Editeur), 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Éditions Technip. Paris, France, 550 p.
- Dzou, L.I., Holba, A.G., Ramon, J.C., Moldowan, J.M., Zinniker, D., 1999. Application of new diterpane biomarker to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia. Organic Geochemistry 30, 515-534.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemicals fossils. Scientific American 261, 32-43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of *n*-alcanes. In: Swain, T. (Editeur), Chemical Plant Taxonomy. Academic Press, pp. 187-208.
- Elie, M., 1994. Effets des conditions temps-température et de la matrice minérale sur l'évolution de matières organiques type II et III au cours de la

- pyrolyse en milieu confiné. Thèse de Doctorat. CREGU. Université de Nancy I, France, 334 p.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: Gomez Angulo, J.A., Campos, R. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA). Madrid, Espagne, pp. 45-52.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985c. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 41, 73-89.
- Espitalié., J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563-579.
- Espitalié., J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 755-784.
- Faure, P., 1999. Application des techniques de géochimie organique pétrolière à l'étude des problèmes environnementaux: Polluants organiques, inertage et stockage des déchets. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, France, 291 p.
- Fleck, S., 2001. Corrélation entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements de dépôt. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. Nancy, France, 387 p.
- Furimsky, E., Mac Phee, J.A., Vancea, L., Ciavaglia, L.A., Nandi, B.N., 1983. Effect of oxidation on the chemical nature and distribution of low-temperature pyrolysis products from bituminous coal. *Fuel* 62, 395-400.
- Garrigues, P., Saptorahardjo, A., Gonzalez, C., Wehrung, P., Albrecht, P., Saliot, A., Ewald, M., 1986. Biogeochemical aromatic markers in sediments from Mahakam Delta (Indonesia). *Organic Geochemistry* 10, 959-964.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603-612.
- Gérard, L., Marcel, E., Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29, 137-182.
- Giraud, A., 1970. Application of pyrolysis and gas chromatography to the geochemical characterization of kerogen in sedimentary rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 54, 439-455.

- Goosens, H., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Grantham, P.J., Posthuma, J., Baak, A., 1983. Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils. In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, C., De Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E., Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkoetter, J., Speers, G. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiles and Sons. New York, pp. 675-683.
- Grimalt, J.O., Simoneit, B.R.T., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A., 1988. The molecular composition of ambers. *Organic Geochemistry* 13, 677-690.
- Han, J., Calvin, M., 1969. Occurrence of C<sub>22</sub>-C<sub>25</sub> isoprenoids in Bell Creek creude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 601-610.
- Hanzo, M., Espitalié, J., 1993. Relation entre la matière organique et sédimentation dans le Lias de Lorraine (France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 316, 945-950.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry* 21, 1081-1092.
- Hunt, J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. 2nd edition. W.H. Freeman and Company and Co. San Francisco, 743 p.
- Illich, H.A., 1983. Pristane, phytane and lower molecular weight isoprenoid distribution in oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 67, 385-393.
- International Commitee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Commitee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to paleoclimate. *Organic Geochemistry* 29, 1721-1735.
- Johns, R.B., (Editeur), 1986. *Biological markers in the sedimentary record. Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier Science Ltd. New York, 24, 364 p.
- Jones, R.W., 1984. Comparison of carbonate and shale source rocks. In: Beaumont, E.A., Foster, N.H. (Editeurs), *Geochemistry. Treatise of Petroleum Geology. Reprint Series No. 8*, pp. 117-134.
- Khan, M.R., 1987. Influence of the weathering and low-temperature preoxidation on oil shale and coal devolatilization. *Energy and Fuels* 1, 366-376.

- Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Boudou, J.P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1-21.
- Kleemann, G., Poralla, K., Englert, G., Kjosen, H., Liaaen Jensen, S., Neunlist, S., Rohmer, M., 1990. Tetramanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: first report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *Journal of General Microbiology* 136, 2551-2553.
- Kruege, M.A., Landais, P., Bensley, D., 1996. Artificial maturation of alginite and organic groundmass separated from torbanites. *Organic Geochemistry* 24, 737-750.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Oil and Gas Science Technology - Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53, 421-437.
- Landais, P., Gérard, L., 1996. Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal. *International Journal of Coal Geology* 30, 285-301.
- Landais, P., Gérard, L., Michels, R., 1991. Thermodesorption-multidimensional gas chromatography (TD-MDGC): a new tool for quantitative analysis of effluents generated during artificial maturation of organic matter. In: Manning, D.A.C. (Editeur), *Organic Geochemistry, Advances and applications in the natural environment*. Manchester University Press. Manchester, U.K., 309 p.
- Landais, P., Michels, R., Elie, M., 1994. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? In: Douglas, A.G., Telnæ, N., Hydro, N., Øygard, K., Statoil, G.V.G. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1993*. *Organic Geochemistry* 22, pp. 617-630.
- Landais, P., Michels, R., Poty, B., Monthieux, M., 1989. Pyrolysis of organic matter in cold -seal pressure autoclaves experimental approach and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 103-115.
- Lemoigne, Y., 1988. *La flore au cours des temps géologiques*. Edition de l'Université Claude Bernard. Lyon, France.
- Livsey, A., Douglas, A.G., Connan, J., 1984. Diterpenoid hydrocarbons in sediments from an offshore (Labrador) well. *Organic Geochemistry* 6, 73-81.



- Loureiro, M.R., Cardoso, J.N., 1990. Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. *Organic Geochemistry* 15, 351-359.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geochemical fate of steroids. *Science* 217, 491-504.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcien shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoids alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Magara, K., 1978. Compaction and fluid migration. *Practical Petroleum Geology. Developments in Petroleum Science. Elsevier Science*, 9, 320 p.
- Mansuy, L., 1995. Rôle du milieu réactionnel au cours de la maturation artificielle de la maturation organique. Application au prélèvement des effluents en cours de pyrolyse. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, France, 321 p.
- Mattavelli, L., Novelli, L., 1990. Geochemistry and habitat of oils in Italy. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 1623-1639.
- Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. *Energy and Fuels* 8, 741-754.
- Michels, R., Landais, P., Torkelson, B.E., Philp, R.P., 1995. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1589-1604.
- Miranda, A.C.M.L., Loureiro, M.R.B., Cardoso, J.N., 1999. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in Candiota coal samples: novel series of bicyclic compounds. *Organic Geochemistry* 30, 1027-1038.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 343-351.
- Monthioux, M., 1986. Maturations naturelle et artificielle d'une série de charbons homogènes. Thèse d'Etat. Université d'Orléans. Orléans, France, 331 p.
- Monthioux, M., 1988. Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis. *Fuel* 67, 843-847.
- Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.C., 1985. Comparison between natural and artificial series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry* 8, 275-292.
- Nes, W.R., McKean, M.L., 1977. *Biochemistry of steroids and other isopentenoids*. University Park Press. Baltimore, 690 p.

- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* 7, 236-239.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 41, 301-333.
- Palacas, J.G., Anders, D.E., King, J.D., 1984. South Florida basin – A prime example of carbonate source rocks of petroleum. In: Palacas, J.D. (Editeur), *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists. *Studies in Geology* 18, pp. 71-96.
- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology* 12, 291-319.
- Perrodon, A., 1983. Dynamics of oil and gas accumulations. In: Beaumont, E.A., Foster, N.H. (Editeurs), *Geochemistry. Treatise of Petroleum Geology*. Reprint Series No. 8, pp. 449-459.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, New York, 363 p.
- Philp, R.P., (Editeur), 1985. *Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier Science Ltd., 23, 294 p.
- Philp, R.P., 1981. Diagenetic organic matter in recent sediments and environments of deposition. *Journal of Australian Geology and Geophysics* 6, 301-306.
- Philp, R.P., 1994. Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. In: Scott, A.C., Fleet, A.J. (éditeurs), *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks? Special Publication 77*, The Geological Society, London, pp. 71-91.
- Philp, R.P., Gilbert, T.D., Freidrich, J., 1981. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1173-1180.
- Riolo, J., Hussler, G., Albrecht, P., Connan, J., 1986. Distribution of aromatic steroids in geological samples: Their evaluation as geochemical parameters. *Organic Geochemistry* 10, 981-990.
- Robert, P., 1985. Histoire géothermique et diagenèse organique. *Bulletin Centres de Recherches Exploration – Production Elf – Aquitaine. Mémoire* 8, 345 p.

- Rohmer, M., 1988. The hopanoids, procaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: Schrunner, E., Richmond, M.H., Siefert, G., Schwarz, M. (Editeurs), Surface structures of microorganismes and their interactions with the mammalian host. Proceedins of the 18th Workshop Conference. Verlag Chemie, Weinheim, 18, pp. 227-242.
- Rowland, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry* 15, 9-16.
- Schenk, H.J., Di Primio, R., Horsfield, B., 1997. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* 26, 467-481.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., 1998. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. *Organic Geochemistry* 29, 137-154.
- Schulze, T., Michaelis, W., 1990. Structure and origin of terpenoid hydrocarbon in some German coals. *Organic Geochemistry* 16, 1051-1058.
- Scott, A., 1974. The earliest conifer. *Nature* 25, 707-708.
- Seifert, W.K., 1977. Source rock-oil correlations by C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> biological marker hydrocarbons. In: Gomez Angulo, J.A., Campos, R. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA). Madrid, Espagne, pp. 21-44.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Physics and chemistry of the earth. Pergamon Press, 12, pp. 229-237.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (Editeur), *Biological markers in the sedimentary record*. Methods in Geochemistry and Geophysics. Elsevier Science Ltd. New York, 24, pp. 261-290.
- Shaw, G.J., Franish, R.A., Eglinton, G., Allan, J., Douglas, A.G., 1979. Diterpenoid acids in Yallourn lignite. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R.

- (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, pp. 281-283.
- Shi, J., Mackenzie, A.S., Alexander, R., Eglinton, G., Gowar, A.P., Wolff, G.A., Maxwell, J.R., 1982. A biological marker investigation of petroleums and shales from the Shengli Oilfield, The people's Republic of China. *Chemical Geology* 35, 1-31.
- Sicre, M.A., Peulve, S., Saliot, A., De Leeuw, J.W., Baas, M., 1994. Molecular characterization of the organic fraction of suspended matter in the surface waters and bottom nepheloid layer of the Rhone delta using analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* 21, 11-26.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clays minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675-1679.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Editeur), *Biological markers in the sedimentary record. Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier Science Ltd., New York, 24, pp. 43-100.
- Snowdon, L.R., 1980. Resinite - a potential petroleum source in the Upper Cretaceous/Tertiary of the Beaufort Mackenzie Basin. In: Miall, A.D. (éditeur), *Facts and principles of world petroleum occurrence*. Canadian Society of Petroleum Geologists. Memoir 6, pp. 509-521.
- Snowdon, L.R., Powell, T.G., 1982. Immature oil and condensate - modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 66, 775-788.
- Stach, E., Mackowsky, M.T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's textbook of coal petrology*. Third edition. Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger, pp. 319-329.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology: A New Handbook Incorporating Some Revised Parts of Stach's Textbook of Coal Petrology with contributions of Glick, D.C., Davis, A., Smyth, M., Swain, D.J., Vanderbroucke, M., Espitalie, J.* Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, pp. 371-391.
- Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.M., Sinninghe-Damsté, J.S., Schenk, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Editeurs), *Lacustrine petroleum source rocks*. Geological Society, Oxford, Special Publication 40, pp. 123-130.

- Ten Haven, H.L., Littke, R., Rullkötter, J., 1992. Hydrocarbon biological markers in Carboniferous coals of different maturities. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Editeurs), *Biological markers in sediments and petroleum. A tribute to Wolfgang K. Seifert*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp. 142-155.
- Ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2543-2548.
- Thomas, B.R., 1969. Kauri resins – modern and fossil. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Editeurs), *Organic geochemistry – methods and results*. Springer Verlag, Berlin, pp. 142-155.
- Tissot, B.P., Califet-Debyser, Y., Deroo, G., Oudin, J.L., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *American Association Petroleum Geologists Bulletin* 55, 2177-2193.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. *Petroleum formation and occurrence*. 2nd edition. Springer-Verlag. New York, 720 p.
- van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1417-1424.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal: typology, chemistry, physics, constitution*. Industrial Chemistry Petroleum and Fuel Technology. 3rd edition. Elsevier Publisher. Arnhem, The Netherlands, 1000 p.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Editeur), *Biological markers in the sedimentary record. Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier Science Ltd., New York, 24, pp. 1-42.
- Wen, Z., Ruiyong, W., Radke, M., Quigyu, W., Guoying, S., Zhili, L., 2000. Retene in pyrolysates algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry* 31, 757-762.
- Wenclawiak, B.W., Jensen, T.E., Richert, J.F.O., 1993. GC/MS-FID analysis of BSTFA derivatized polar components of diesel particulate matter (NBS SRM-1650) extract. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 346, 808-812.
- Whitehead, E.V., 1973. Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In: Ingerson, E. (Editeur), *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry*. The Clarke Co. 2, pp. 158-211.
- Whitehead, E.V., 1974. The structure of petroleum pentacyclanes. In: Tissot, B., Biennier, F. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1973*. Éditions Technip. Paris, France, pp. 225-243.

- Winters, J.C., Williams, J.A., 1971. Microbiological alteration of crude oil in Muddy sandstone and other reservoirs. American Association Petroleum Geologists Bulletin 55, 369.
- Wuillemain, J., 2003. Développement du logiciel ImoTheP, interface entre Basin Mod 2D et Gocad. Stage DESS Compétence Complémentaire en Informatique. Université Henri Poincaré, Nancy I. Nancy, France, 112 p.
- Yükler, M.A., Kokesh, F., 1984. A review of models used in petroleum resource estimation and organic geochemistry. Advances in Petroleum Geochemistry 1, 69-113.
- Zou, Y.R., Peng, P., 2001. Overpressure retardation of organic-matter maturation: a kinetic model and its application. Marine and Petroleum Geology 18, 707-713.

### **III. Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne)**

### **III. Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne)**

Ce chapitre, malgré la faible quantité d'études sur la zone, décrit en général, les connaissances géodynamiques du Bassin Carbonifère Central des Asturies, et en plus, il présente la méthodologie spécifique utilisée pour développer ce travail et les résultats de celui-ci.

#### **III.1 Situation géographique et géologique du Bassin Carbonifère Central des Asturies**

La région du Bassin Carbonifère Central des Asturies est localisée dans la partie septentrionale de l'Espagne entre les coordonnées suivantes:

44° 15' Latitude Nord - 6° 30' Longitude Est,  
42° 30' Latitude Nord - 6° 30' Longitude Est,  
44° 15' Latitude Nord - 3° 40' Longitude Est  
et 42° 30' Latitude Nord - 3° 40' Longitude Est.

Oviedo est la ville la plus importante de la région. Les autres villes sont Castropol, Lluvia, Pravia, Avilés, Gijón, Villaviciosa, Ribadesella, Llanes (Nord des Asturies), Salas, Grado, Mieres, Cangas de Onis (Centre des Asturies), Cangas del Narcea, Teverga et Tanes (Sud des Asturies).

#### **III.2 Cadre géomorphologique**

##### **III.2.1 La Zone Cantabrique**

Le Massif Ibérique (Figure III.1) constitue l'affleurement le plus étendu de la Chaîne Hercynienne (ou Chaîne Varisque). Le Massif Ibérique forme la majeure partie de la moitié occidentale de la Péninsule Ibérique. Cette chaîne se prolonge à travers le Massif Armoricaire, le Massif Central Français, la Montagne Noire et la zone axiale des Pyrénées, elle s'étend ensuite en Europe Centrale vers le Massif de Bohême. Au sud, le Massif Ibérique continue au Maroc et en Mauritanie (Bastida et Aller, 1995).

Le Massif Ibérique a été divisé par Lotze (1945) en zones qui se distinguent par leurs caractéristiques paléogéographiques et structurales. Julivert et al. (1972) ont modifié ces zones et ont distingué les zones suivantes:

- Zone Cantabrique ("Cantábrica"; Figure III.2)
- Zone des Asturies Occidentaux - León ("Asturoccidental-Leonesa")
- Zone Centrale Ibérique ("Centroibérica")



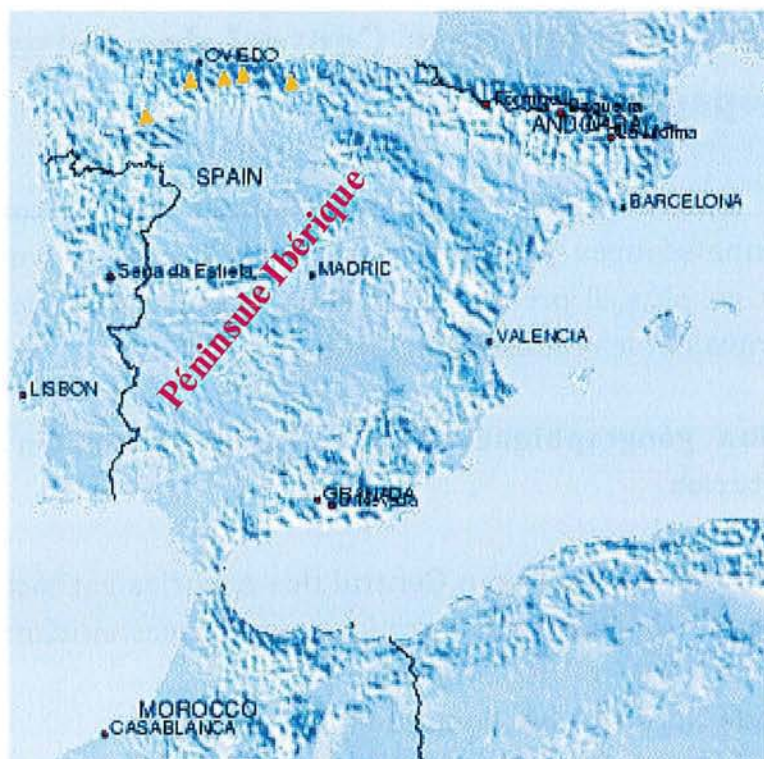


Figure III.1. La Péninsule Ibérique.



Figure III.2. La Zone Cantabrique.

- Zone de Ossa Morena
- Zone Sud Portugaise ("Surportuguesa")

Les trois premières constituent la branche nord du massif et montrent une coupe transversale excellente de la Chaîne Hercynienne (ou Varisque) en dessinant un arc nommé "Arc Asturien" ("Arco Astúrico") ou "Arc Ibérique - Armoricaïn" ("Arco Iberoarmoricano"), dont le noyau forme la Zone Cantabrique.

La structure de la Zone Cantabrique est constituée par plusieurs unités plissées qui sont généralement contrôlées par les nappes de charriage. Le magmatisme dans la zone est limité, même si l'affleurement des granitoïdes atteint une extension importante en la partie occidentale située en dehors de la région. D'un point de vue stratigraphique, la Zone Cantabrique montre une succession du Paléozoïque quasi complète, avec quelques lacunes locales. (Bastida et Aller, 1995).

### **III.2.2 La région des Asturies**

La Zone Cantabrique (Nord - Ouest de l'Espagne), dans la région des Asturies (Figure III.3) est divisée, en fonction de ses caractéristiques géologiques, en cinq régions (Julivert, 1967):

- les Plis et Nappes,
- le Bassin Carbonifère Central,
- les Nappes (Nappe de Ponga),
- les "Picos de Europa",
- Pisuerga – Carrión (hors du territoire asturien)

La région des Asturies, en général, est principalement constituée par des roches précambriennes et paléozoïques qui forment le Massif Ibérique (Bastida et Aller, 1995).

Les sédiments permien - mésozoïque - cénozoïque, qui affleurent dans la partie nord de la zone centrale des Asturies, sont présents plus à l'Est, où ils forment le "Bassin Basque - Cantabrique" ("Cuenca Vasco - Cantábrica") (Bastida et Aller, 1995).

La sédimentation permienne - mésozoïque - cénozoïque et sa déformation tardive font partie du cycle alpin, où l'on peut considérer deux étapes (Bastida et Aller, 1995):

- La première étape de caractère distensif, a commencé probablement dans le Permien et a continué pendant le Mésozoïque. Dans cette époque s'est générée la succession permienne - mésozoïque des Asturies, caractérisée par un Permo - Trias constitué par des argiles et



Figure III.3. La région des Asturies.



Figure III.4. Localisation du Bassin Central des Asturies.

évaporites, un Jurassique avec une partie inférieure carbonatée et supérieure silicoclastique, et un Crétacé avec une partie inférieure silicoclastique et supérieure carbonatée (Bastida et Aller, 1995).

- La deuxième étape de caractère compressif s'est produite pendant le Tertiaire comme conséquence de la collision de la Plaque Ibérique avec l'Europe. Les manifestations de cette étape en la région des Asturies, se montrent à travers le développement d'un raccourcissement nord - sud qui a provoqué des failles nouvelles, dont certaines d'entre elles d'une longueur et d'un déplacement notable, et la réactivation de fractures anciennes hercyniennes. Il a été la cause d'une dénivellation de blocs qui a provoqué la génération de dépressions. Celles-ci sont devenues des bassins lacustres d'âge Eocène (García-Ramos et Gutiérrez-Claverol, 1995) où se sont déposés des sédiments silicoclastiques et carbonatés (Bastida et Aller, 1995).

Spécifiquement, les roches les plus anciennes dans la région asturienne, principalement silicoclastiques, montrent un âge Précambrien à Carbonifère. La séquence a été affectée par l'Orogénie Hercynienne pendant le Carbonifère Tardif (Phase Asturienne). Cependant l'événement décisif à l'origine du relief des Asturies a eu lieu au début de l'Orogénie Alpine. Il y a 35 millions d'années, la marge continentale Cantabrique s'est déformée et un réseau de fractures s'est installé avec une direction E - W qui a produit la montée de divers blocs du socle hercynien. Ces événements ont forgé l'apparition de nouveaux reliefs alignés dans la même direction (Farias et Marquínez, 1995).

A la fin de la montée des reliefs alpins la région des Asturies avait un climat chaud et relativement sec, par la suite au Tertiaire supérieur (entre 15 et 22 millions d'années) un climat plus humide s'y est installé. En effet, à cette époque les conditions climatiques ont subi un changement radical qui se caractérise par une succession d'étapes glaciaires. Par la suite, durant la "Glaciation du Würm", les températures ont augmenté jusqu'à atteindre les conditions climatiques actuelles (Farias et Marquínez, 1995).

### **III.2.3 La région du Bassin Carbonifère Central des Asturies**

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Figure III.4) constitue l'unité structurale la plus connue dans la Zone Cantabrique et contient les dépôts de charbon du Carbonifère les plus importants en Espagne (Truyols-Santoja, 1983; Prado et Colmenero, 1992). Sa structure géologique est caractéristique parce que la majeure partie des roches du soubassement, initialement en

position horizontale, se trouvent aujourd'hui plissée à cause de la déformation pendant l'orogénèse de la Chaîne Hercynienne.

### III.2.4 Le relief des Asturies

La région des Asturies est la région avec l'orographie la plus accidentée et la plus abrupte de toute la Péninsule Ibérique. Le soubassement des Asturies est constitué par une diversité de roches. On distingue trois zones avec différents soubassements (Bastida et Aller, 1995):

- l'ouest, à soubassement métamorphique (grès, ardoises et quartzites);
- le centre, à soubassement mixte (calcaires, marnes, grès, quartzites, argilites, conglomérats);
- l'est avec une prédominance de calcaires.

Le territoire des Asturies peut se diviser en unités géomorphologiques (Farias et Marquínez, 1995):

- le Littoral et "rasa" côtière: La frange littorale des Asturies a une morphologie caractérisée par la présence de falaises qui séparent une plate-forme presque plate, la "rasa" côtière, de la mer. La "rasa" côtière est limitée dans l'intérieur des terres par des reliefs plus prononcés qui sont les falaises de l'ancienne ligne côtière. Des tourbes se sont formées au-dessus des "rasas" taillées dans les quartzites et constituent des éléments d'intérêt environnemental (Cabo de Peñas, Cué, Andrín et Pimiango). De même, sur la côte orientale s'est développé un modelé karstique qui produit des paysages spectaculaires: des grottes marines, des "bufaderos", et des plages dans les dolines.

- la Subrégion occidentale: Cette région est caractérisée par un relief abrupt avec des vallées fluviales qui coïncident avec les roches plus résistantes de la succession paléozoïque. Dans le secteur oriental, le relief se trouve couronné par des zones étendues, hautes et presque plates, qui conservent quelques dépôts tertiaires. Ces plaines constituent des paléoreliefs avec un bon état de conservation.

- la Subrégion centrale: Sa principale caractéristique est la diversité de la nature des roches du soubassement (Figure III.5). La morphologie des vallées glaciaires dépend de la nature des roches: Les défilés y sont très fréquents, ainsi que les méandres tant en calcaires qu'en quartzites. Les sierras Aramo, La Sobia, Tameza et Lagos de Saliencia sont différentes parce qu'elles ont un soubassement calcaire avec une morphologie karstique

- la Couverture mésozoïque-cénozoïque: Les séries mésozoïques – cénozoïques discordantes, sur un socle paléozoïque, occupent la partie

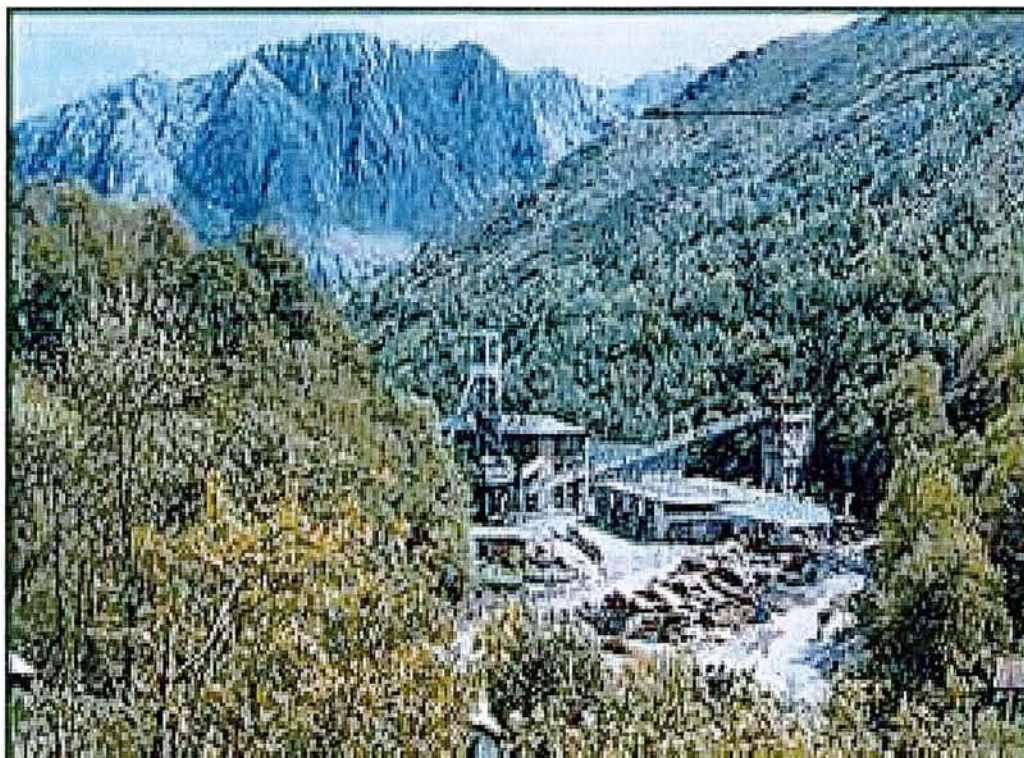


Figure III.5. Un exemple du relief dans la région centrale des Asturies: Mine Montsacro, Riosa, NW du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

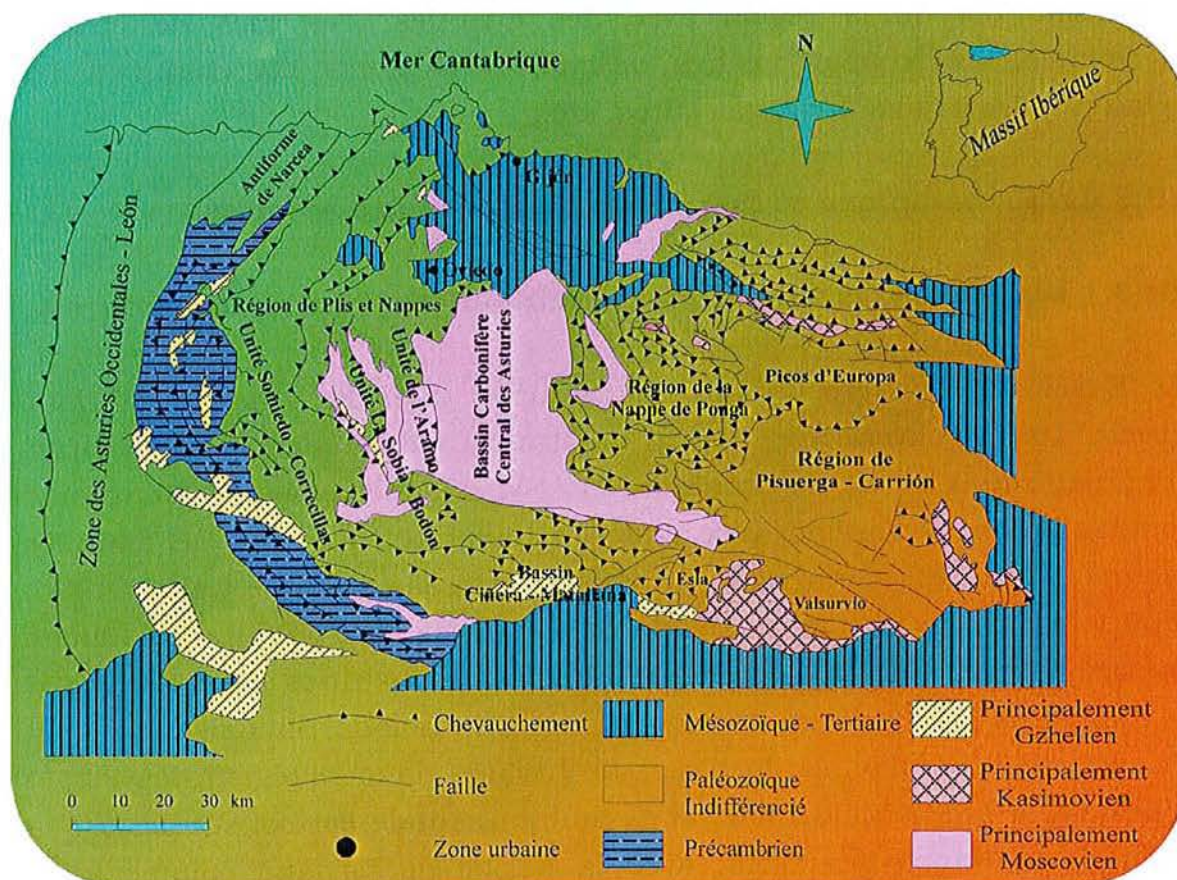


Figure III.6. Schéma géologique de la Zone Cantabrique d'après Julivert et al. (1972) et Pérez-Estaún et al. (1988)

centrale – septentrionale des Asturies, depuis Avilés et Colunga jusqu'à Oviedo et Arriondas. En plus du relief plat, cette unité a les sols les plus riches de la région, qui avec un climat doux, favorisent l'agriculture et l'élevage.

- les "Picos de Europa" et sierras calcaires de l'est: La constitution lithologique spéciale de cette région et son histoire géologique font d'elle une unité singulière dans le relief de la Péninsule Ibérique. Pendant le Quaternaire, les cimes des "Picos de Europa" ont été soumis à une intense érosion glaciaire: vallées, cirques et arêtes, lacs de cuvette terminale, moraines, etc. Néanmoins, la dynamique karstique a effacé la morphologie glaciaire. Les "Picos de Europa" représentent un des systèmes karstiques les plus importants de l'Europe. Leur soulèvement pendant l'Orogénie Alpine a provoqué la formation des fleuves Sella, Cares et Duje. Ceux-ci séparent aujourd'hui les "Picos de Europa" en trois massifs.
- l'Unité glaciaire: Dans la zone occupée par la Chaîne Cantabrique et les "Picos de Europa" se définit une sous-région avec une géomorphologie héritée des systèmes glaciaires du Quaternaire. Les vallées de Degaña et Somiedo, les massifs d'Ubiña, de Caso et les "Picos de Europa" sont représentatifs de la région avec des cuvettes, des lacs de cuvette terminale, des cirques glaciaires, des vallées glaciaires, des moraines, des glaciers, des dépôts fluvio-glaciaires, etc.

### **III.3 Cadre tectonique et thermicité du Bassin des Asturies**

#### **III.3.1 Les structures dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies**

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies dans la Zone Cantabrique (Julivert, 1967; Julivert et al., 1972) montre un patron structural de forme d'arc (Figure III.6) avec une direction NE - SW dans le secteur septentrional et graduellement il s'oriente vers une direction N - S et NW - SE dans les secteurs central et méridional (Gutiérrez-Claverol et Luque-Cabal, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999). La limite septentrionale du Bassin Carbonifère Central des Asturies est couvert par des sédiments du Permien, Mésozoïque et Cénozoïque; la Faille de León forme la limite méridionale; la Nappe de l'Aramo dans la région des Plis et Nappes est la limite occidentale; et la limite orientale est constituée par la Région de la Nappe de Ponga, avec la Nappe de Laviana comme socle (Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María-Benedet, 1999).

Le bassin présente différentes nappes de charriage ("thrust-fold sheets") (par exemple, la Nappe de Laviana dans la région orientale, et la Nappe de l'Aramo, dans la zone occidentale), et deux grandes failles de charriage ("thrust-faults"), La Carrera et La Peña, qui subdivisent la région, de l'ouest à l'est, en deux zones structurales: "Unité Riosa - Olloniego" et "Unité La Justa - Aramil et Caudal - Nalón". Ces failles ont produit seulement quelques raccourcissements (Marcos et Pulgar, 1982; Truyols-Santoja, 1983; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Luque-Cabal et Sáenz de Santa-María, 1984).

Dans le bassin, les principales phases du plissement hercynien sont représentées par la déformation interne des couches de charbon, les plis de flexure parasites et les failles, tandis que les failles verticales en décrochement ("vertical strike-slip faults"), les fractures subhorizontales et la microtectonique gravitationnelle se sont formées pendant les dernières étapes de la déformation de l'Orogenèse Hercynienne (Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999). Cependant, la présence de structures tectoniques en distension est probablement associée avec un épisode initial alpin (Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999). La réactivation tardive des failles par l'Orogenèse Alpine a modifié la structure précédente (Marcos et Pulgar, 1982; Colmenero et al., 1988; Aller et Gallastegui, 1995; Alonso et Pulgar, 1995; Bastida and Aller, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999).

### **III.3.2 La thermicité dans la région**

Aller et Brime (1985) ont décrit un grade de métamorphisme faible (conditions d'épizone) pour les sédiments sans relation directe avec les charbons dans la région sud du Bassin Carbonifère Central des Asturies (Figure III.7). Dans le secteur occidental de la Zone Cantabrique, Martínez et Gil-Ibarguchi (1983) ont défini les dômes de Novellana - Pola de Allande - Degaña et Boal - Los Ancares comme deux bandes métamorphiques. Un caractère polyphasique, produit par deux épisodes géothermiques différents, a été décrit pour ce métamorphisme régional (Suárez, 1995). Le premier événement est décrit par un métamorphisme de pression intermédiaire avec un gradient géothermique de près de 35° C/km; le deuxième représente un métamorphisme de basse pression avec un gradient géothermique plus élevé en rapport aux intrusions granitiques dans le secteur occidental de la Zone Cantabrique (Martínez et Gil-Ibarguchi, 1983). Pour ce deuxième épisode métamorphique dans la Zone Cantabrique, Fernández-Suárez (1994) a calculé les températures maximales de près de 600° C, et Suárez (1995) a



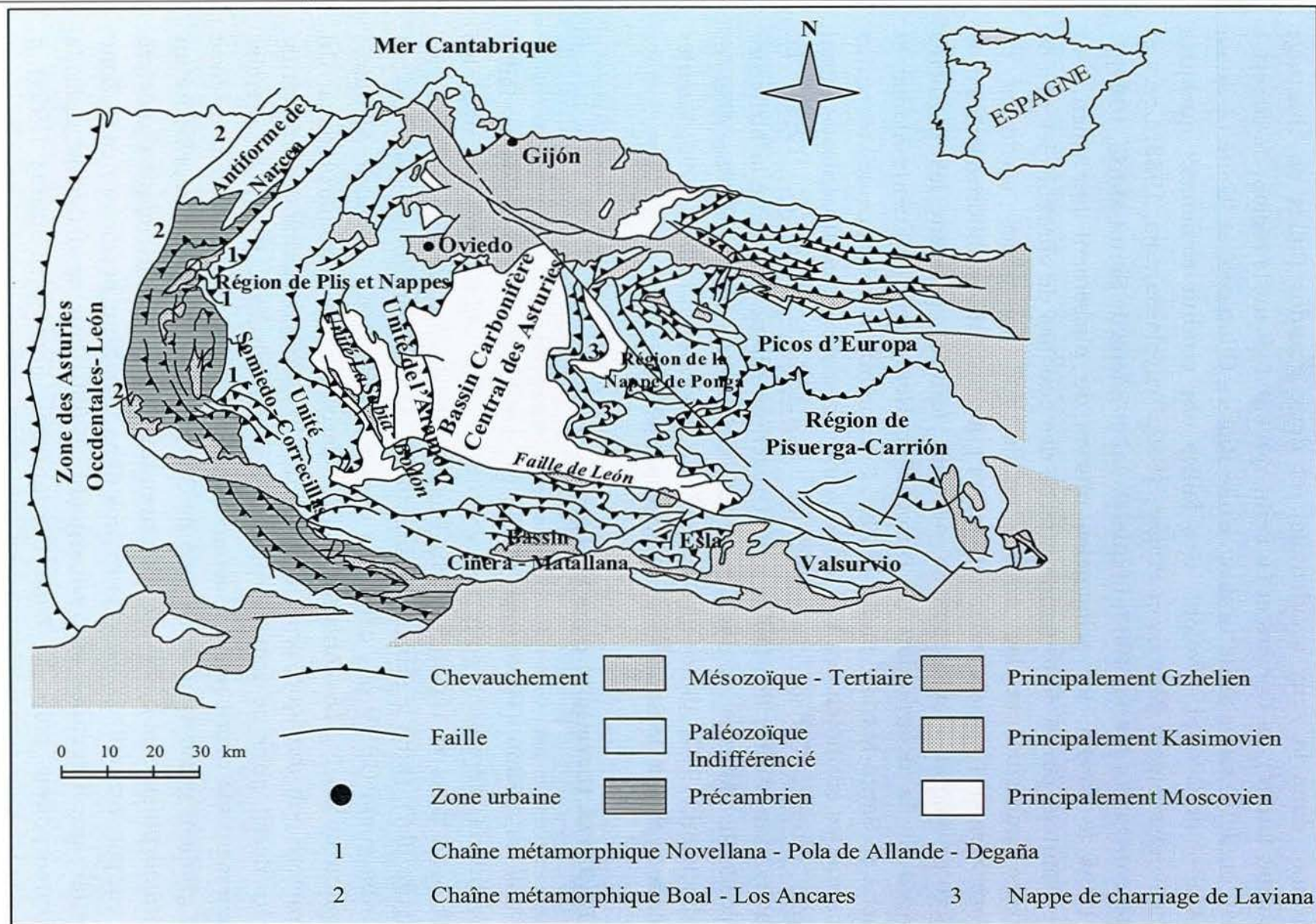


Figure III.7. Schéma structural de la Zone Cantabrique d'après Julivert (1967) et Pérez-Estaún et al. (1988).

signalé un âge à partir de la limite Permien - Carbonifère. Dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, Aller (1986) a signalé la présence probable d'un corps igné au profondeur. Frings (2002) a décrit une anomalie géothermique liée à une activité intrusive dans le Bassin Ciñera - Matallana (Sud de la Zone Cantabrique). Localement, la présence de failles dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (par exemple, les Failles de Caborana et Podrizos) pourrait avoir favorisé la circulation des fluides magmatiques et hydrothermaux dans la zone étudiée. Ce phénomène pourrait être corroboré par l'existence d'associations minérales spécifiques et par le comportement dynamique du gaz en diverses mines (Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María-Benedet, 1999). Du cinabre, du métacinabre, du mercure natif, de la pyrite riche en arsenic, de la melnikovite, de la sphalerite, de la marcasite, de la chalcopyrite, de la galène, de la stibine, du réalgar, de l'or natif, de la pyrrhotite, et d'autres sulfures ont été trouvés dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Loredo et al., 1999). Cette minéralisation est considérée comme de type épigénétique et a pour origine la circulation des solutions hydrothermales de températures basses pendant le Permien (Martínez-García, 1981; Loredo et al., 1988, 1999).

### **III.4 Géologie historique du Bassin des Asturies**

#### **III.4.1 Le Carbonifère dans les Asturies**

La période du Carbonifère est caractérisée, à l'échelle globale, par une activité tectonique intense qui correspond à l'Orogenèse Hercynienne. Dans cette période, la région Asturienne fût affectée par l'orogénèse qui progressait depuis l'ouest (Sánchez de la Torre et al., 1983; Sánchez de Posada et Truyols-Santonja, 1983; Martínez-García, 1990; Fernández, 1995). En premier lieu, une inversion des apports s'est produite: Pendant le Carbonifère les apports ont eu une provenance de l'ouest à partir de l'orogène où l'activité tectonique a créé des reliefs jeunes. L'apparition de ce relief jeune a augmenté la quantité des sédiments transportés vers le bassin sédimentaire, dans l'intervalle pré - orogénique la composition des grès est quartzitique et pendant le Carbonifère la composition est lithique (Fernández, 1995). L'activité tectonique a produit un changement de régime d'un bassin sédimentaire distensif de marge passive vers un type compressif de marge active (bassin d'avant - pays) (Marcos et Pulgar, 1982; Águeda et al., 1991; Colmenero et al., 1993; Fernández, 1995). Cet événement a produit l'augmentation du taux de subsidence et aussi du dépôt des

sédiments. En tenant compte de l'intervalle de temps, les successions carbonifères sont plus épaisses que les pré - orogéniques. L'activité orogénique a influencé la géométrie du bassin sédimentaire: Les dépôts carbonifères sont très complexes à cause des changements latéraux et verticaux des faciès (Fernández, 1995).

Le Carbonifère présente des dépôts terrigènes et calcaires de divers environnements sédimentaires, depuis les marins (profonds et peu profonds) jusqu'aux transitionnels (côtières) et continentaux avec de couches de charbon (Figure III.8). Les fossiles de flore terrestre sont très abondants dans les dépôts continentaux et côtiers. Dans les dépôts marins, les restes de végétaux terrestres sont très faibles et mal conservés, néanmoins, la faune et la flore sont riches et variées. La faune est composée de céphalopodes, conodontes, foraminifères et brachiopodes. Les algues formèrent des constructions organiques (biohermes) dans les plate - formes calcaires (Sánchez de Posada, 1971, 1976; Diez et Cramer, 1979; Truyols-Santonja, 1983; Luque et al., 1985; Fernández, 1995). Néanmoins, la datation des successions carbonifères est compliquée à cause de deux échelles biostratigraphiques du Carbonifère: l'europpéenne, basée sur la flore, et la russe, basée sur les foraminifères et conodontes (Fernández, 1995).

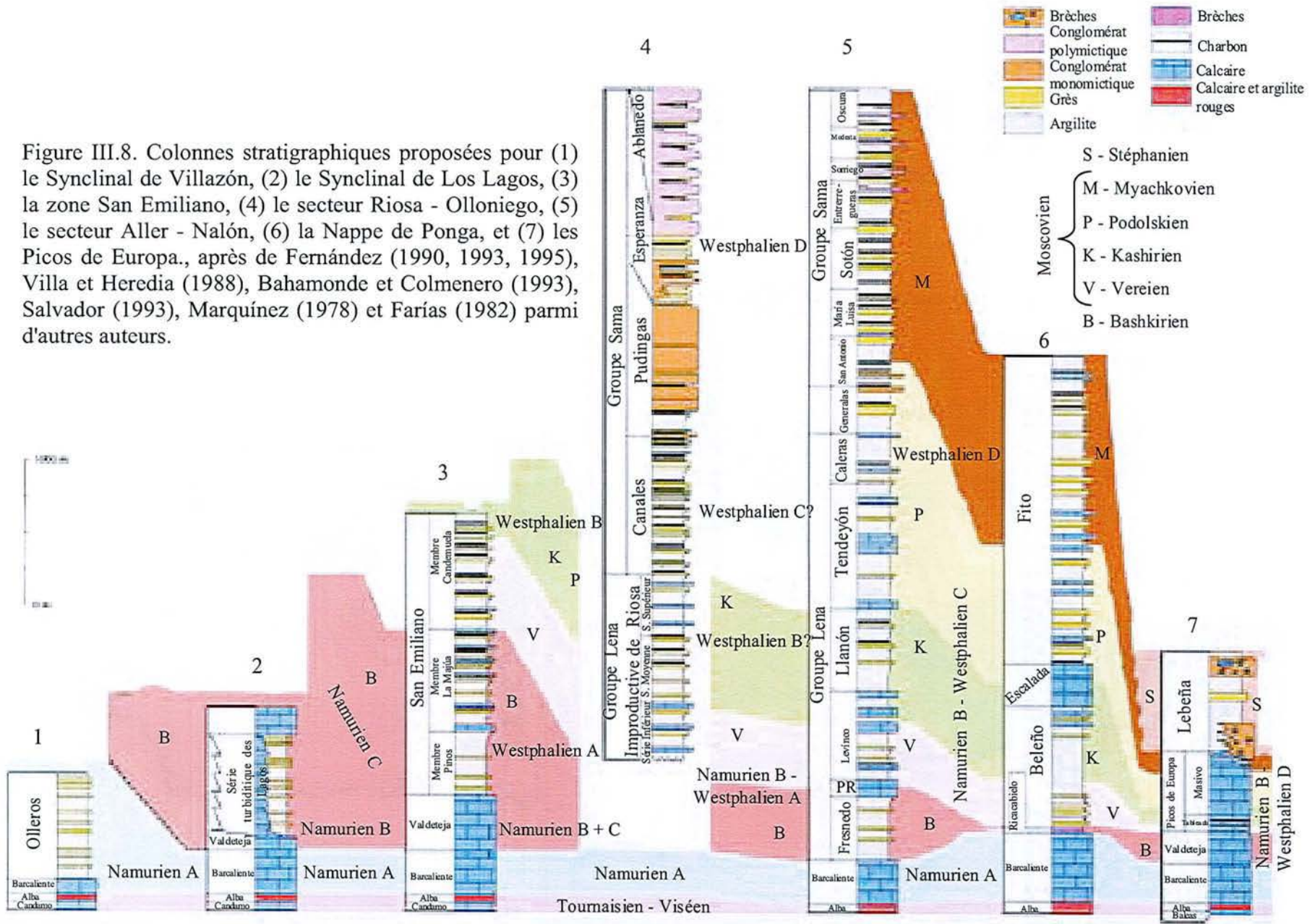
#### **III.4.2 Les successions orogéniques dans les Asturies**

L'activité tectonique migra vers l'est et forma des bassins sédimentaires intramontanes plus ou moins connectés (Fernández et al., 1988; Barba et Colmenero, 1994). A cause de cela, la succession carbonifère présente dans la région asturienne est divisée en deux ensembles: la succession synorogénique et la succession tardi - orogénique (Fernández, 1995).

La succession synorogénique s'est déposée simultanément à la déformation du bassin sédimentaire et elle comprend un âge du Tournaisien jusqu'au Moscovien (Figure III.9). Cette succession contient les dépôts des Bassins Carbonifère Central, Teverga, Quirós, Santofirme, La Camocha et La Marea - Coballes (Fernández, 1995).

La succession tardi - orogénique présente, en général, un âge Kasimovien et elle est localisée dans les régions déjà déformées et affleure dans la Zone des Asturies Occidentales - Léon et dans la Zone Cantabrique. Les bassins carbonifères de Rengos, Tormaleo, Cangas de Narcea, Tineo, Puerto Ventana appartiennent à ce type de succession, ainsi que les bassins de Seberga et Gamonedo - Cabrales, très pauvres en couches de charbon (Fernández, 1995).

Figure III.8. Colonnes stratigraphiques proposées pour (1) le Synclinal de Villazón, (2) le Synclinal de Los Lagos, (3) la zone San Emiliano, (4) le secteur Riosa - Olloniego, (5) le secteur Aller - Nalón, (6) la Nappe de Ponga, et (7) les Picos de Europa., après de Fernández (1990, 1993, 1995), Villa et Heredia (1988), Bahamonde et Colmenero (1993), Salvador (1993), Marquínez (1978) et Fariás (1982) parmi d'autres auteurs.



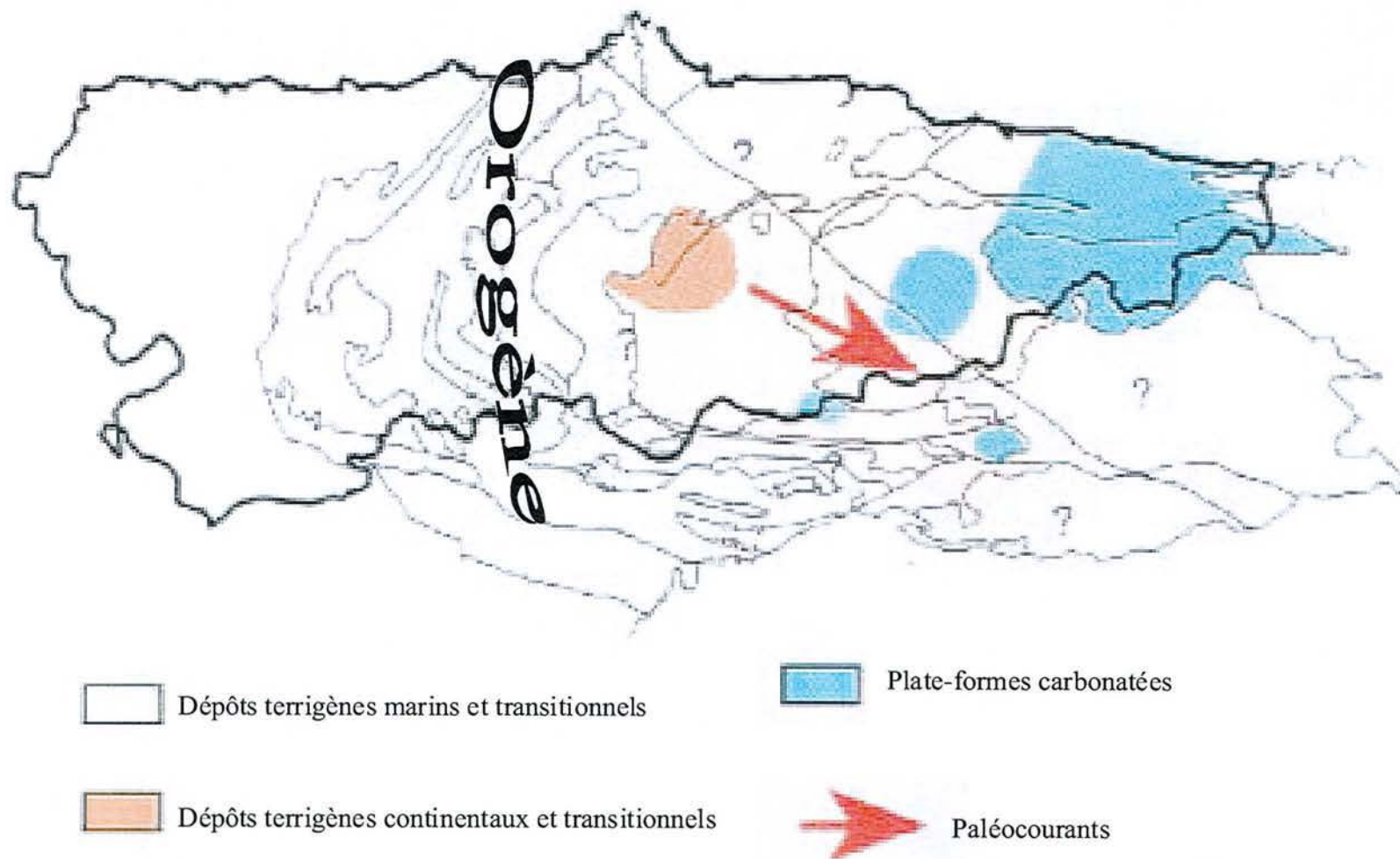


Figure III.9. Paléogéographie du Bassin Carbonifère Central des Asturies pendant le Westphalien D avec la migration vers l'est du bassin d'après Fernández (1990) et Agueda et al. (1993).

A cause de la migration vers l'est de l'orogénèse, la déformation pendant le Kasimovien fut plus importante dans les zones orientales que dans les zones occidentales. Vers l'ouest, les successions tardi - orogéniques sont clairement discordantes sur un socle variable (Précambrien jusqu'à Moscovien) et elles sont déposées dans de petits bassins intramontanes isolés et à caractère continental. Les bassins kasimoviens reposent directement sur le socle précambrien et indiquent que l'érosion a détruit la nappe paléozoïque sus-jacente. Dans la zone orientale, ces successions discordantes sont affectées par quelques structures majeures. Les bassins kasimoviens ont un caractère marin très marqué, quelquefois marin profond (Fernández, 1995).

Le bassin sédimentaire synorogénique peut être représenté par une ligne côtière avec un delta en cône, en avant de l'orogène, où les dépôts de charbon se sont déposés, et par une plate - forme marine distale qui communique par un talus avec les environnements marins profonds (Fernández, 1995).

Dans la succession synorogénique existent quatre grands ensembles: le premier comprend les dépôts d'âge Tournaisien et Viséen, le deuxième comprend les dépôts d'âge Serpukhovien, le troisième, les dépôts du Bashkirien, et le quatrième, les dépôts du Moscovien. Le Tournaisien et Viséen des Asturies sont représentés par des séries d'épaisseur faible, de grande extension latérale et régularité de faciès (Formations Candamo, Vegamián et Alba). Le Serpukhovien marque le commencement de l'influence de l'Orogenèse Hercynienne dans la Zone Cantabrique comme conséquence de l'avancée vers l'est du front de déformation. Pendant cette période, le bassin sédimentaire était composé d'une plate - forme étendue séparée de l'orogène par un sillon profond (Formations Barcaliente et Olleros). Pendant le Bashkirien, la proximité du front de déformation a produit la grande complexité dans la distribution de faciès dans le bassin sédimentaire. La plate - forme étendue fut substituée par une autre d'extension plus faible qui a disparu pendant le Podolskien (Formation Valdeteja). Vers l'ouest, la plate - forme qui a produit la Formation Valdeteja, était bordée par le "sillon" profond où les sédiments terrigènes ont fait leur apparition. Vers l'est, dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, l'apparition du "sillon" profond avec des sédiments terrigènes a constitué les successions lithologiques du Paquet Fresnedo. Après le Vereien, le "sillon" profond fut rempli, les dépôts terrigènes ont dominé et se sont substitués à la Formation Valdeteja, en formant la succession synorogénique depuis le Bashkirien jusqu'au

Kasimovien avec le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Groupes Lena et Sama) et la Nappe de Ponga (Fernández, 1995).

Les successions tardi - orogéniques présentes sont très similaires dans tous les affleurements et correspondent aux dépôts des bassins intramontanes de caractère continental, où la sédimentation a eu lieu dans environnements de cônes alluviaux, lits des fleuves et systèmes lacustres (Figure III.10). La cause de la similitude des différents affleurements de ces successions est que les affleurements représentent des témoins laissés par l'érosion de divers bassins sédimentaires d'extension plus grande (Fernández, 1995).

Les matériaux carbonifères sont couverts par une couverture mésozoïque et cénozoïque de faible épaisseur (Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999), mais une incertitude reste sur la nature et l'épaisseur de cette couverture.

### **III.5 Lithologie et stratigraphie du Bassin des Asturies**

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies est composé des Unités "La Justa-Aramil et Caudal-Nalón" et "Riosa - Olloniego" (Figure III.11) à cause des différences structurales et lithologiques (García-Loygorri et al., 1971; Marcos et Pulgar, 1982; Tuyols-Santoja, 1983; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Luque-Cabal et Sáenz de Santa-María, 1984). Traditionnellement, les différents groupes de couches de charbon et les matériaux stériles associés sont divisés en ensembles (Figure III.12) nommés "Paquets" (du terme minier "Paquetes" en espagnol) pour chaque unité structurale (Gutiérrez-Claverol et Luque-Cabal, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999).

La succession carbonifère dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies repose sur la Formation Barcaliente ou sur la Formation Valdeteja (localement nommées, "Calcaire de Montagne") formées principalement de calcaires gris de plate-forme (García-Loygorri et al., 1971; Tuyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

Cette succession carbonifère est divisée en deux groupes lithologiques: l'inférieur, nommé "Groupe Lena" (ou "Série Improductive"), contient des calcaires et de couches minces de charbon sporadiques; et le supérieur, nommé "Groupe Sama" (ou "Série Productive"), présente de grandes quantités de grès, de couches commerciales de charbon et d'occasionnels calcaires (Fernandez, 1995).

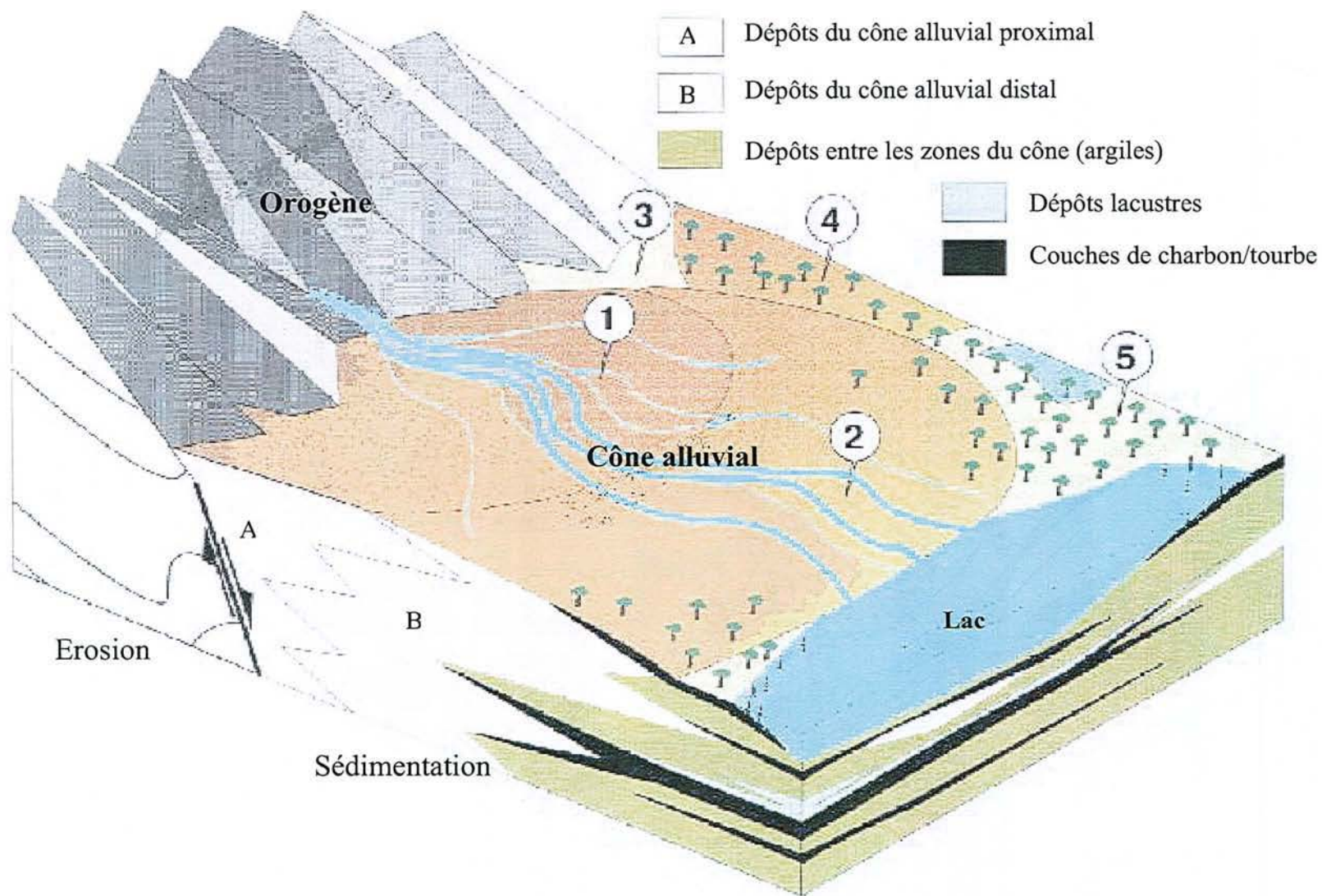


Figure III.10. Système cône alluvial - lac pour le Stéphanien des Asturies d'après Heward (1978) et (Fernández (1995): 1 = Cône alluvial proximal; 2 = Cône alluvial distal; 3 = Région entre zones du cône; 4 = Tourbières dans les zones abandonnées des cônes; 5 = Tourbières dans les cônes.



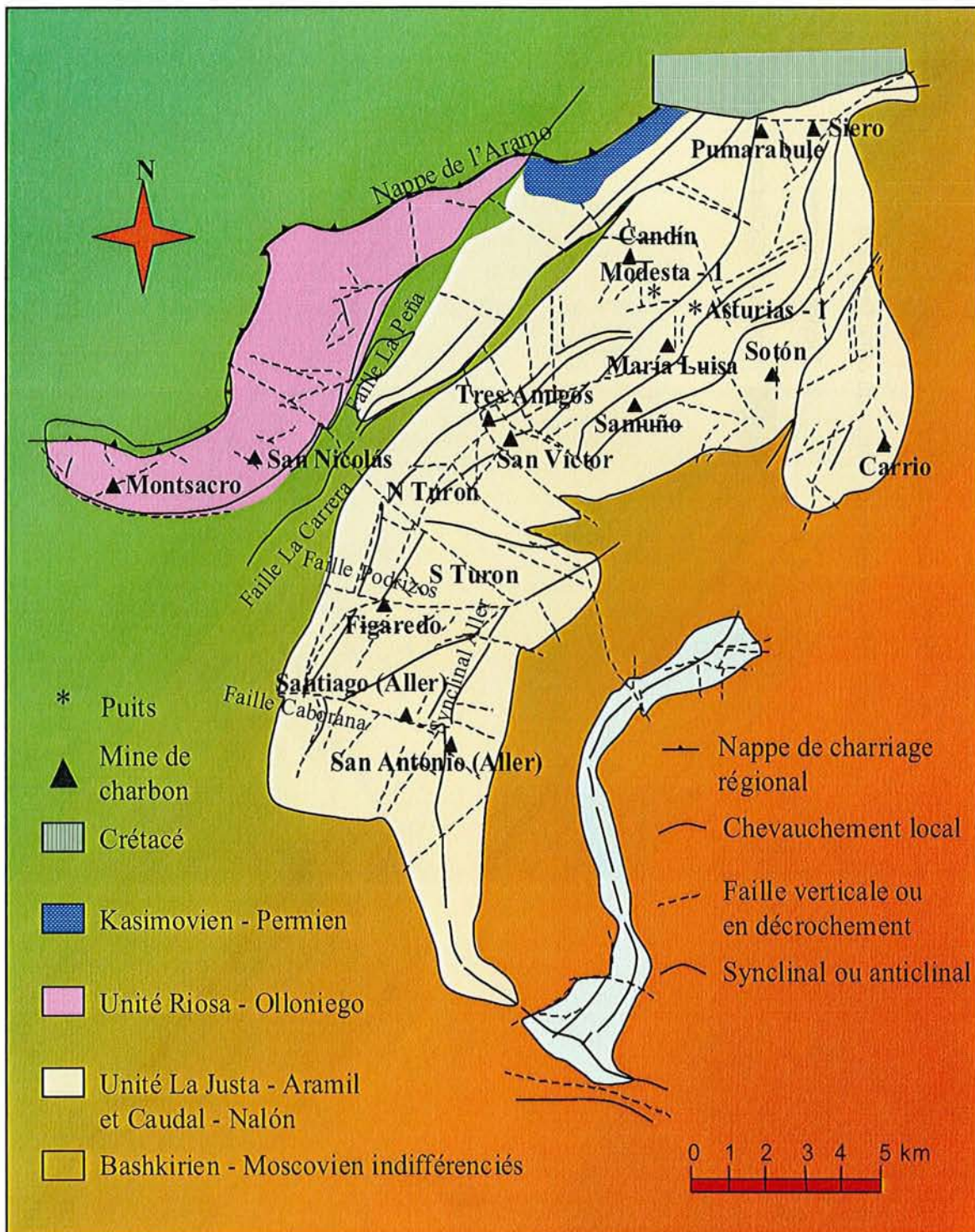


Figure III.11. Unités structurales du Bassin Carbonifère Central des Asturies d'après HUNOSA et Fuente-Alonso et Saénz de Santa María (1999).

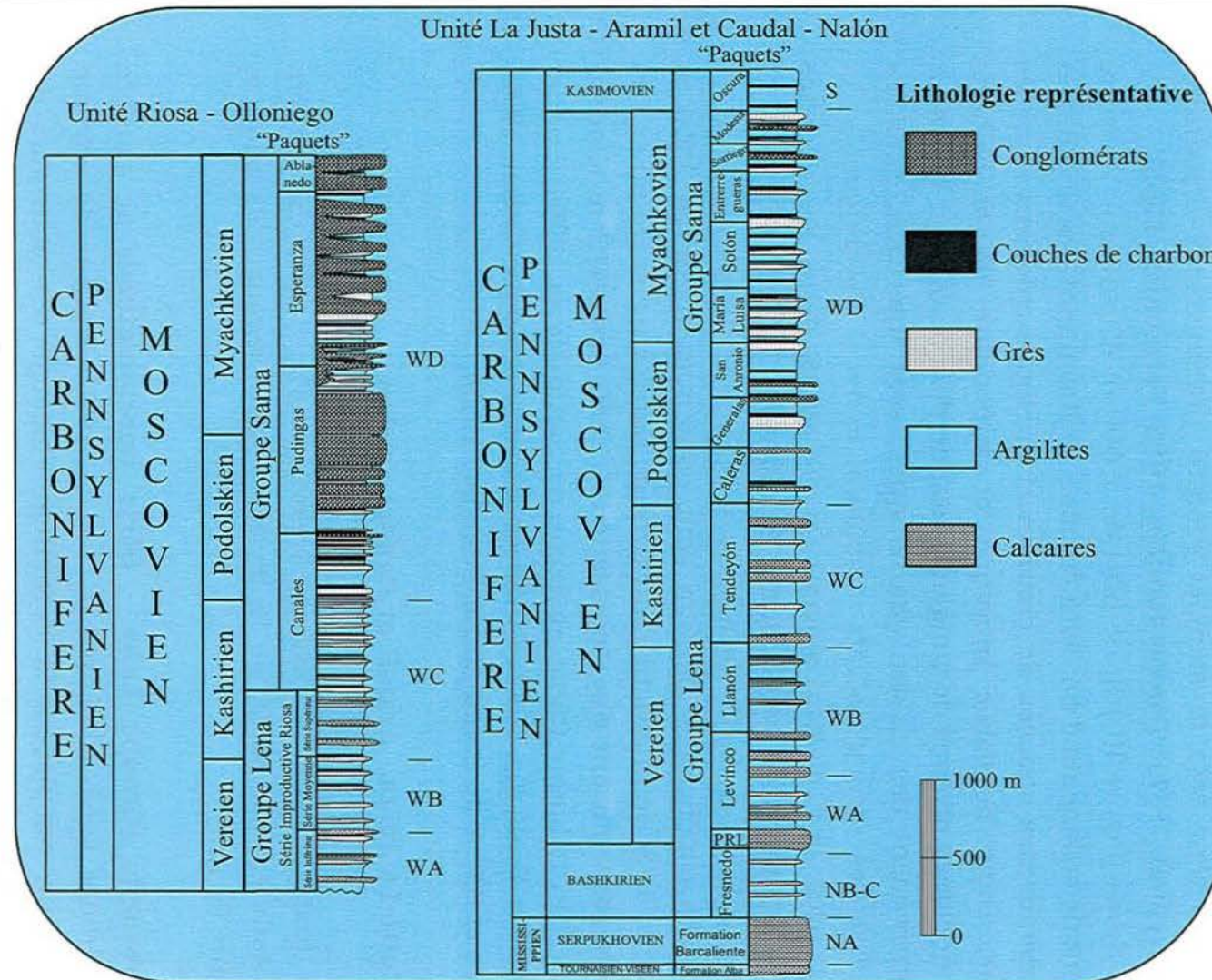


Figure III.12. Colonnes lithostratigraphiques dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne) (D'après Sáenz de Santa-María et al., 1985; Sánchez de la Torre et al., 1985; Águeda et al., 1991; et Fernández, 1995).

PRL = Calcaire Peña Redonda; WA, WB, WC, WD = Westphalien A, B, C, et D respectivement; NA, NB, NC = Namurien A, B, et C respectivement; S = Stéphanien.

Le Groupe Lena (Figure III.12), de près de 3 000 m d'épaisseur (et peu différencié dans l'Unité de Riosa - Olloniego), est formé par des sédiments marins et deltaïques. Il contient des argilites avec des intercalations sableuses et quelques couches de charbon sporadiques exploitables dans le sommet de la succession. Il contient aussi des niveaux calcaires riches en fossiles, quelquefois avec des couches très épaisses de charbon qui diminuent d'épaisseur vers le sommet jusqu'à pratiquement disparaître (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

Le Groupe Sama (Figure III.12), de près de 2 600 m d'épaisseur, consiste principalement de sédiments d'un delta en cône, et il contient des argilites et grès avec d'abondantes couches de charbon et quelques calcaires localisés vers la base. Dans la partie moyenne et supérieure de la colonne lithologique, quelques niveaux de conglomérats, de plus de 60 m d'épaisseur et avec exclusivement des clastes quartzitiques, sont intercalés dans les couches inférieures (conglomérats monomictiques, "Poudingues") et conglomérats avec des clastes siliceux et calcaires dans les couches supérieures (conglomérats polymictiques, "Gompholites") (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

Les principales couches de charbon sont contenues dans les 2800 m supérieurs dans la "Série Productive" du Groupe Sama avec entre 60 et 100 couches de charbon qui ont une épaisseur dès 0.50 jusqu'à 2 m (García-Loygorri et al., 1971; Luque-Cabal et Sáenz de Santa-María, 1984; Luque-Cabal et Gutiérrez-Peinador, 1992; Gutiérrez-Claverol et Luque-Cabal, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María-Benedet, 1999).

### **III.5.1 L'Unité La Justa - Aramil et Caudal - Nalón**

L'Unité La Justa - Aramil et Caudal - Nalón, dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, comporte, de la base jusqu'au sommet, les paquets suivants (Figure III.12):

**Paquet Fresnedo (Groupe Lena - Série improductive)**, le membre inférieur du Groupe Lena, est formé par un intervalle argileux de presque 500 m d'épaisseur, remplaçant la Formation Valdeteja des pourtours du Bassin Carbonifère Central des Asturies (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995). Les études de microfaune donnent un âge du Bashkirien - Moscovien Inférieur (Vereien) pour l'ensemble de ces roches (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

**Calcaire Peña Redonda (Groupe Lena - Série improductive)**, est composé par un calcaire épais avec un épaisseur de près de 90 m (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995). L'étude des foraminifères donne un âge du Bashkirien Supérieur (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

**Paquet Levinco (Groupe Lena - Série improductive)**, avec une épaisseur de près de 760 m, est construit par une succession argileuse avec des intercalations de calcaires (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995). La microfaune trouvée dans ce paquet donne un âge du Moscovien Inférieur (Vereien) (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

**Paquet Llanón (Groupe Lena - Série improductive)**, avec un épaisseur de près de 500 m, repose sur la séquence antérieure: il commence avec un microconglomérat (localement, les conglomérats monomictiques sont nommés "Pudingas" de l'Anglais "puddingstone" et du Français, "poudingues"; et les conglomérats polymictiques, "Gonfolitas" dérivation du Français "gompholites") et ensuite, il montre des argilites et des grès avec quelques intercalations de couches de charbon (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995). Les foraminifères dans ces roches donnent un âge du Moscovien Inférieur (Vereien - Kashirien) (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983; Fernández, 1995).

**Paquet Tendeyón (Groupe Lena - Série improductive)**, présente une séquence d'argilites avec une épaisseur de presque 900 m, avec quelques niveaux des calcaires, de grès sporadiques et de quartzites. La présence de la "Quartzite La Cruz" signale vers le sommet le premier horizon productif (Truyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985). Le paquet Tendeyón représente un faciès de plate-forme côtière et un environnement lagunaire (Truyols-Santoja, 1983; Leyva et al., 1985; Luque et al., 1985). Ces roches, d'après les déterminations de macroflore, microflore et microfaune, correspondent à un âge du Moscovien Inférieur (Kashirien - Podolskien Inférieur) (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Truyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Caleras (Groupe Lena Supérieur - Série improductive)**, aussi nommé "Calizas" ou "Entrecalizas", est le premier paquet des séries productives. Cette succession a une épaisseur de près de 310 m. La

lithologie est représentée (de la base au sommet) par des argilites et pélites (faciès lagunaire); des grès avec des couches de charbon (faciès lagunaire et tidal); quelques mudstones et horizons récifaux ("Calcaire La Sucia"), des argilites avec des intercalations de calcaires, et quelques grès et conglomérats avec peu de couches de charbon (faciès lagunaire, de plate-forme et tidal); des calcaires fossilifères, quelques grès rougeâtres, argilites et grès avec des couches de charbon (faciès de plate-forme, de cône de "wash over", plate-forme et lagunaire); des grès avec des intercalations de couches de charbon (faciès de tourbière plate marécageuse); et des argilites avec quelques grès intercalés et une couche de calcaire ("Calcaire La Torala") comme limite supérieure (faciès de plate-forme) (Truyols-Santoja, 1983; Leyva et al., 1985; Luque et al., 1985). Ce paquet est daté du Moscovien Supérieur (Podolskien Inférieur) déterminé par les analyses de la macroflore, microflore, microfaune et macrofaune (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Tuyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Generalas (Groupe Sama - Série productive)**, avec une épaisseur moyenne de 250 à 350 m, est formée principalement d'argilites et calcaires; dans sa partie moyenne, il présente des strates de grès de presque 45 m d'épaisseur avec de nombreuses couches commerciales de charbon (faciès de plate-forme, tidal et lagunaire). Un conglomérat siliceux est connu dans le sommet de la succession. Ce conglomérat, aussi nommé "Premier Poudingue" ou "Poudingue Las Generalas", atteint presque 40 m d'épaisseur dans le secteur ouest, et il a une forme de coin vers le sud et le sud-ouest, avec diminution dans la taille des galets (faciès lagunaire et de cône alluvial) (Truyols-Santoja, 1983; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Leyva et al., 1985; Luque et al., 1985). Les analyses de la macroflore, microflore et microfaune montrent principalement un âge du Moscovien Supérieur (Podolskien Moyen) pour cette séquence (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Tuyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet San Antonio (Groupe Sama - Série productive)** présente une épaisseur de près de 300 m, et il est caractérisé par des niveaux réguliers de grès avec une couche exploitable de charbon. Tout de suite, les sédiments marins (avec presque 120 m d'épaisseur) apparaissent jusqu'à un conglomérat siliceux épais et irrégulier ("Deuxième Poudingue") (faciès lagunaire). Ici, on trouve une couche de charbon avec des intercalations d'argilites et grès. Cette succession se finit par un microconglomérat avec des couches de charbon sporadiques, nommé "Grès La Voz" d'une épaisseur

de près de 50 m (faciès de plate-forme et lagunaire) (Truyols-Santoja, 1983; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Leyva et al., 1985; Luque et al., 1985). Les études de la macroflore, microflore, macrofaune et microfaune indiquent principalement un âge du Moscovien Supérieur (Podolskien Supérieur) pour ce paquet (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Tuyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet María Luisa (Groupe Sama - Série productive)** montre la relative prédominance de l'influence continentale dans le bassin. Son épaisseur est de près de 300 m, et avec le paquet Sotón, il a le maximum des couches rentables de charbon. Par dessus du "Grès La Voz", une séquence continentale existe avec de nombreuses couches de charbon (faciès lagunaire), vient ensuite une succession marine de près de 40 m d'épaisseur (faciès de plate-forme), et pour finir un horizon épais continental (de 85 à 120 m d'épaisseur) avec 7 à 10 couches de charbon. Ensuite, un autre niveau marin (faciès plate-forme), de presque 30 m d'épaisseur, est suivi par un dépôt marin d'épaisseur analogue avec quelques dépôts de charbon (faciès lagunaire). Le caractère cyclique de la sédimentation se montre bien défini dans ce paquet. L'analyse des données de la macroflore, microflore, macrofaune et microfaune a habituellement donné un âge du Moscovien Supérieur (Myachkovien Inférieur) pour cette succession (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Tuyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Sotón (Groupe Sama - Série productive)** est le paquet le plus complexe avec des changements fréquents de roches. Avec une épaisseur de près de 400 m, ce paquet a les plus nombreuses couches de charbon (entre 13 et 19) dans le Groupe Sama. La succession dans le paquet Sotón commence avec une série continentale de près de 80 m d'épaisseur qui contient beaucoup de couches de charbon (faciès lagunaire). Au dessus, deux séries marines épaisses continuent jusqu'aux strates continentales avec de nombreuses couches de charbon (faciès tidal et lagunaire). Dans la partie supérieure de cette succession, les oscillations sédimentaires se montrent plus rapides, et dans le dernier niveau continental se trouve une couche volcanique de cendres, avec près de 2 m d'épaisseur et une grande continuité dans le bassin (faciès tidal et lagunaire). Cette couche, aussi nommée "Tonstein Lozanita", représente le premier tonstein décrit dans le bassin, qui se révèle un excellent guide de corrélation, et elle teste l'initial horizontalité des dépôts sédimentaires. Les données de macroflore, microflore et microfaune donnent un âge du Moscovien Supérieur

(Myachkovien Moyen) pour la majeure partie de cette succession (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Truyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Entrerregueras (Groupe Sama - Série productive)** commence avec un calcaire mince, nommé "Calcaire Entrerregueras". Une série marine, avec un épaisseur de près de 340 m, recouvre le "Calcaire Entrerregueras", en finissant avec une strate de grès (faciès tidal et lagunaire). Sur la série antérieure, une deuxième série marine est couronnée par des paléosols argileux (faciès tidal et lagunaire). Ensuite, l'établissement d'un cycle complexe est représenté principalement par des grès avec de nombreuses couches exploitables de charbon (faciès lagunaire). Un troisième niveau marin termine le paquet avec la présence des conglomérats calcaires polymictique (mal nommées "Gompholites") qui contiennent quelques galets carbonifères du Bashkirien (Melekessien) et du Moscovien Inférieur (Vereien - Kashirien) (Sánchez de la Torre et al., 1985). Pour la majeure partie du paquet, un âge du Moscovien Supérieur (Myachkovien Supérieur) a été déterminé par des analyses de macroflore, microflore, macrofaune et microfaune (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Truyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Sorriego (Groupe Sama - Série productive)**, de presque 340 m d'épaisseur, présente des caractéristiques similaires au paquet Entrerregueras avec un seul cycle de dépôt de charbon dans la partie supérieure. La série commence avec des grès et quelques niveaux argileux, et avec des couches de conglomérats polymictiques distribués irrégulièrement et sporadiquement ("Gompholites") (faciès tidal et lagunaire). Un âge du Moscovien Supérieur (Myachkovien Supérieur) est déterminé pour la majeure partie du paquet Sorriego en utilisant les déterminations de macroflore, microflore, macrofaune et microfaune (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Truyols Santoja, 1983; Luque et al., 1985).

**Paquet Modesta-Oscura (Groupe Sama - Série productive)** est le seul présent dans le noyau des synclinaux de Sama et El Entrego. La succession, dans ce cas, commence avec une séquence marine qui contient occasionnellement des couches continentales avec du charbon. Ensuite, les couches économiques de charbon sont placées dans des séries alternantes marines - continentales. Les séries continentales sont associées à divers conglomérats polymictiques ("Gompholites"). Le conglomérat supérieur de

grande épaisseur, avec près de 20 m, représente la limite entre les séquences Modesta et Oscura. Alors, Modesta a une épaisseur de près de 280 m, pendant que Oscura présente une épaisseur de presque 290 m. Dans les deux séquences, la lithologie d'origine marine représente moins du 50% de l'épaisseur totale. La séquence supérieure de Modesta-Oscura montre un faciès préférentiellement continental qui prend la forme de coin vers l'est. L'âge le plus souvent cité du paquet Modesta-Oscura est le Moscovien Supérieur (Myachkovien Supérieur) en utilisant les données de macroflore et microflore (García-Loygorri et al., 1971; García-Loygorri, 1974; Truyols-Santoja, 1983; Luque et al., 1985). Cependant, d'autres données signalent un âge Moscovien Supérieur - Kasimovien Inférieur (Myachkovien Supérieur - Krevyakinien) avec la limite située dans le sommet de la séquence de Modesta (García-Loygorri et al., 1971; Diez et Cramer, 1979).

### **III.5.2 L'Unité Riosa - Olloniego**

L'unité Riosa -Olloniego, dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, comporte, de la base jusqu'au sommet, les paquets suivants (Figure III.12):

**Série improductive de Riosa (Groupe Lena - Série improductive)**, avec une épaisseur de 900 m, est composée d'une succession de grès, d'argilites et calcaires avec de petits intercalations de couches de charbon. Cette succession est divisée en la Série inférieure avec des argilites, des calcaires et des grès; la Série du Milieu, avec des argilites, des grès et des couches de charbon; et la Série Supérieure, avec des argilites, des calcaires et des grès. L'âge déterminé pour toute cette succession lithologique est le Moscovien Inférieur (du Vereien jusqu'au Kashirien) (García-Loygorri et al., 1971; Truyols-Santoja, 1983).

**Paquet Canales (Groupe Sama Inférieur - Série productive)**, de près de 800 m d'épaisseur, contient plus de 20 couches de charbon, et il est constitué par des sédiments continentaux avec quelques intercalations marines (Corrales et al., 1971; Pello et Corrales, 1971; Truyols-Santoja, 1983). Un système important delta - cône pourrait expliquer les caractéristiques de ce dépôt (Sánchez de la Torre et al., 1985). Les données de paléobotanique et microfaune signalent un âge du Moscovien Inférieur - Moscovien Supérieur (Kashirien - Podolskien) dans la majeure partie du paquet Canales. Dans la partie supérieure, près de 50 m avant le sommet, la



présence de *Neuropteris ovata* permet d'établir le début du Myachkovien (Jongmans et Wagner, 1957; Martínez-Díaz, 1969; Truyols-Santoja, 1983).

**Paquet Pudingas (Groupe Sama - Série productive)** est caractérisé par l'importance des conglomérats siliceux avec une grande épaisseur (de 570 m à Riosa, à 1000 à Olloniego). Ces conglomérats ont été étudiés principalement dans la zone de Nalón, où ils sont nommés "Conglomérats Mieres". En réalité, la succession commence avec un "poudingue" mince (un conglomérat monomictique); ensuite, un ensemble de 6 ou 7 couches commerciales de charbon est intercalé entre les sédiments marins. Finalement, la succession se termine par une grande masse de conglomérats monomictiques (Corrales et al., 1971; Pello et Corrales, 1971; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Truyols-Santoja, 1983; Luque-Cabal et Sáenz de Santa-María, 1984). Les déterminations de macroflore et microfaune indiquent un âge Moscovien Supérieur (Myachkovien Inférieur) pour cette séquence (Jongmans et Wagner, 1957; Martínez-Díaz, 1969; Truyols-Santoja, 1983).

**Paquet Esperanza (Groupe Sama - Série productive)** montre une série mince marine dans la partie inférieure; ensuite, les "pudingues" (conglomérats) apparaissent avec quelques intercalations de couches de charbon. à Riosa, cette séquence présente seulement 200 m, mais à la Vallée Caudal, la succession est plus complète avec un grand nombre de couches de charbon. Dans la Vallée Caudal, le paquet Esperanza finit avec un conglomérat calcaire polymictique, nommé "Conglomérat Olloniego", lequel atteint une épaisseur de près de 1000 m dans la zone septentrionale (Corrales et al., 1971; Pello et Corrales, 1971; Leyva et Sáenz de Santa-María, 1983; Truyols-Santoja, 1983; Luque-Cabal et Sáenz de Santa-María, 1984). Un âge Moscovien Supérieur (Myachkovskien Supérieur) fût déterminé par les analyses de macroflore et microfaune en cette séquence (Jongmans et Wagner, 1957; Martínez-Díaz, 1969; Truyols-Santoja, 1983).

**Paquet Ablanedo (Groupe Sama - Série productive)**, dans le nord - ouest de l'Unité Riosa - Olloniego, est séparé des autres par une zone tectonique, et il est formé de sédiments continentaux (avec près de 350 m d'épaisseur), spécialement de conglomérats polymictiques avec quelques couches de charbon (Corrales et al., 1971; Pello et Corrales, 1971; Truyols-Santoja, 1983). Cette succession montre un âge Moscovien Supérieur

(Myachkovien Supérieur) par les études de macroflore et microfaune (Jongmans et Wagner, 1957; Martínez-Díaz, 1969; Truyols-Santoja, 1983).

Dans ce travail, l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón est représentée par les paquets Tendeyón et Caleras pour le Groupe Lena, et par Generales, San Antonio, María Luisa, Sotón, Entrerregueras, Sorriego et Modesta - Oscura pour le Groupe Sama. Par ailleurs, l'Unité Riosa - Olloniego présente les paquets Canales, Pudingas, Esperanzas et Ablanado pour le Groupe Sama (Gutiérrez-Claverol et Luque-Cabal, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999).

La succession sableuse dans l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón passe vers l'Ouest aux conglomérats de l'Unité Riosa-Olloniego: La première unité présente plus de sédiments marins que la deuxième. La succession standard dans la région est représentée par l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón, avec la limite entre le Groupe Lena et Sama localisée dans le Moscovien Supérieur (Podolskien) (Fernández, 1995). Une corrélation entre les étages marins (par exemple, Moscovien) et les étages continentaux (par exemple, Westphalien) fût proposée par Truyols-Santoja (1983) et Martínez-Díaz et al. (1985), et ensuite généralisée par Agueda et al. (1991) et Sánchez de Posada et al. (1996).

La succession lithologique du Bassin Carbonifère Central des Asturies s'est développée en environnements paléosédimentaires continentaux et transitionnels avec le domaine marin dans un bassin d'avant-pays (foreland basin). Une tendance régressive fût décrite pour les sédiments des Groupes Lena et Sama (Sáenz de Santa-María et al., 1985; Águeda et al., 1991; Fuente-Alonso and Sáenz de Santa-María Benedet, 1999). Les faciès et paléoenvironnements des bassins du Moscovien Supérieur dans la région ont été décrits par Colmenero et al. (1988) et Agueda et al. (1991). Les faciès varient des environnements continentaux jusqu'aux marins: un delta en cône (fan delta) avec des conglomérats et des grès (NW du Bassin Carbonifère Central des Asturies); un delta lobé (lobate delta) (Colmenero et Barba, 1985) ou un delta dominé par un fleuve (Bowman, 1985), avec des grès et des calcaires (mudstones) en successions qui augmentent en épaisseur et en granulométrie vers la partie supérieure (principalement dans Bassin Carbonifère Central des Asturies); une succession marine de plateforme avec des calcaires (mudstones et limestones); et finalement un faciès de calcaires construits par des algues (algal-bound limestones) avec des intercalations de calcaires à matrice fine (mudstones).

D'un point de vue structural, le bassin est une nappe de charriage avec la séquence carbonifère disposée en synclinorium. L'intensité du plissement et le réseau étendu des failles restreignent l'existence de champs vastes d'exploitation et tectoniquement stables. A cause de cela, 80% des ressources a un pendage entre 40° et la verticale, rendant difficile l'extraction mécanisée (Gutiérrez-Claverol et Luque-Cabal, 1995; Fuente-Alonso et Sáenz de Santa-María Benedet, 1999).

### **III.6 L'échantillonnage**

Dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, les charbons ont été extraits selon la procédure d'échantillonnage de type chenal des Unités La Justa - Aramil et Caudal - Nalón et Riosa - Olloniego à partir de treize mines souterraines (Figure III.13) de charbon (Candín, Carrio, Figaredo, María Luisa, Montsacro, Pumarabule, Samuño, San Antonio, San Nicolás, Santiago, Siero, Sotón, Tres Amigos) et une carrière (San Víctor) qui sont actuellement gérées par la compagnie Hulleras del Norte S.A (HUNOSA).

Les échantillons sans altération météorique ont été récupérés des Paquets "Canales" et "Pudingas" de l'Unité Riosa - Olloniego, et des Paquets "Generalas", "María Luisa", "Sotón", et "Entrerregueras" de l'Unité La Justa - Aramil et Caudal - Nalón du Groupe Sama (Figure III.14). Les 430 échantillons concernent la période de temps qui correspond au Moscovien Supérieur (Westphalien C - Westphalien D). Quelques données ont été utilisées à partir de deux forages exploratoires (Modesta-1 et Asturias-1).

Les échantillons de type chenal ont été préparés en suivant les procédés standards pour les analyses pétrographiques et géochimiques. Ces échantillons sont représentatifs de toute la couche de charbon. Néanmoins, pour la même couche de charbon et la même mine, différents échantillons ont été pris à fin de vérifier l'homogénéité latérale de la couche. Dans le cas d'une couche de charbon subdivisée par une couche d'argilite carbonneuse, trois échantillons de type chenal ont été pris: un pour le charbon inférieur, un autre pour l'argilite, et un autre pour le charbon supérieur.

### **III.7 Procédé analytique**

#### **III.7.1 Pétrographie et géochimie**

Tous les échantillons (430) ont été préparés pour la pétrographie en accord avec le procédé standard décrit dans le UNE 32 300 (1995) qui est

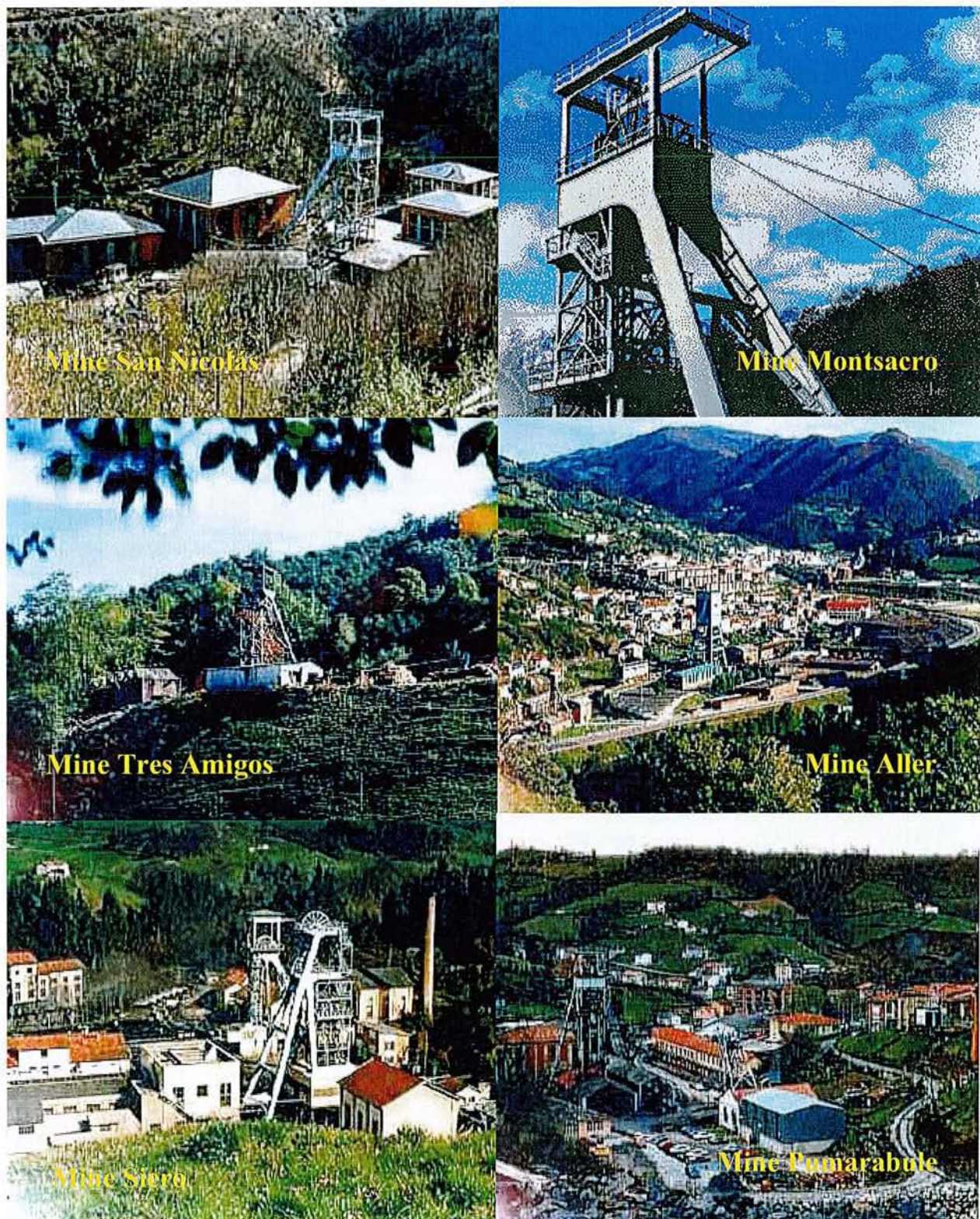


Figure III.13. Quelques mines dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

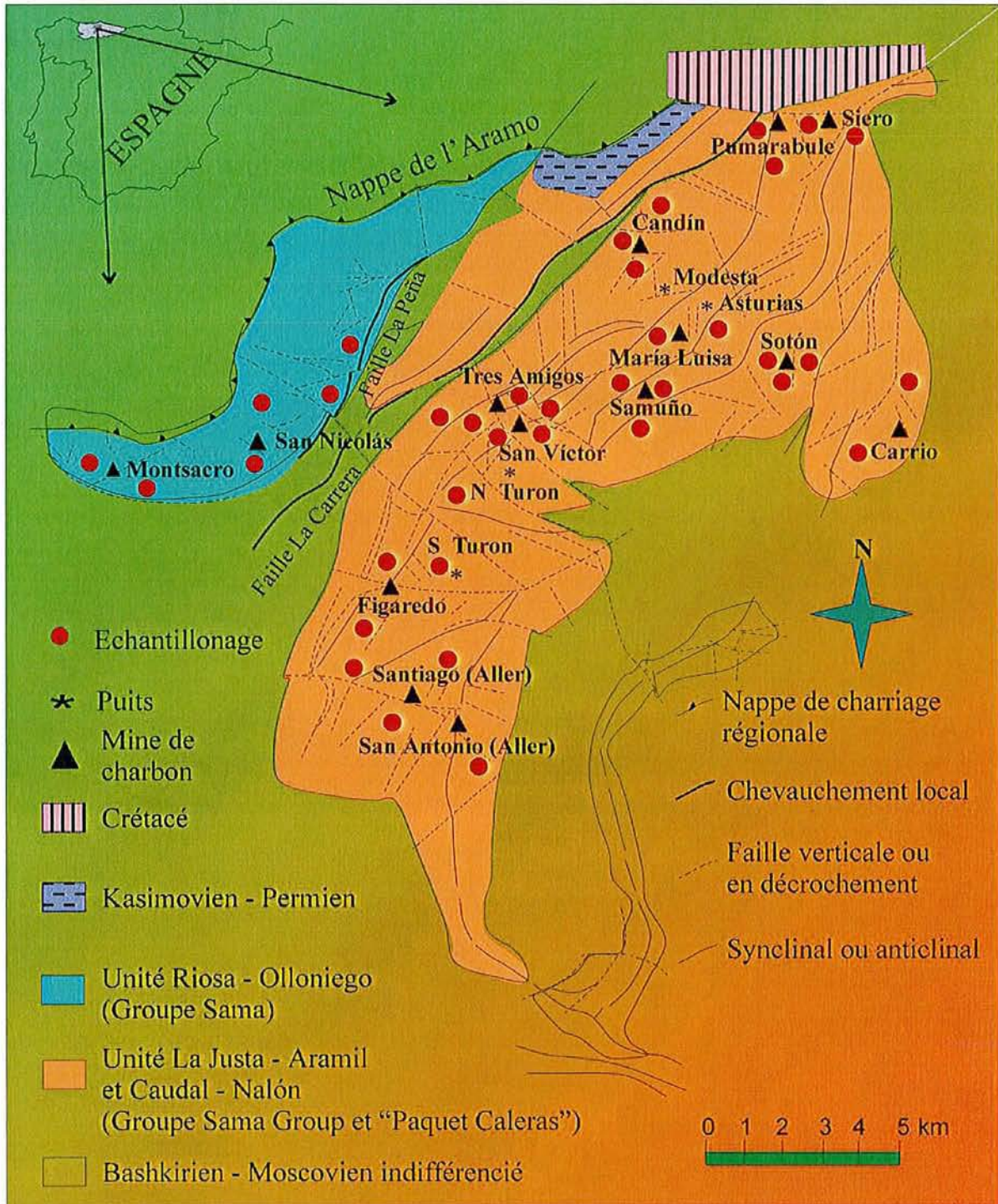


Figure III.14. Schéma structural du Bassin Carbonifère Central des Asturies avec la localisation de l'échantillonnage pour cet étude (Données après HUNOSA, et Fuente-Alonso et Saénz de Santa María, 1999).

une version modifiée du standard ISO 7404-2 (1985). Pour la détermination du gradient thermique dans la région, on a utilisé 183 échantillons de charbon. La caractérisation optique a été réalisée par la quantification des macéraux (vitrinite, liptinite et inertinite) et la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite sur tous les échantillons. Les deux types de détermination furent réalisées sur un microscope MPV-Combi Leitz avec la lumière blanche réfléchie, en utilisant des objectifs à immersion dans l'huile (32x et 50x) en accord avec les standards ISO 7404-3 (1994a) et ISO 7404-5 (1994b) respectivement.

Une analyse qualitative de la fluorescence en utilisant la lumière violette - bleue a été réalisée avec un microscope MPV2-Leitz équipé avec un objectif à huile (50x). La source de la lumière fut une lampe de mercure à haute pression. Les nouvelles classifications des macéraux furent utilisées pour les macéraux du groupe de la vitrinite (ICCP, 1998) et du groupe de l'inertinite (ICCP, 2001).

Pour déterminer les faciès et les conditions paléoenvironnementales des charbons, les faciès continentaux et marins ont été différenciés à partir de l'analyse stratigraphique séquentielle de chaque "Paquet", et d'après les méthodes bien connues utilisant la composition macérale établies par Diessel (1986, 1992) et Calder et al. (1991). Ces méthodes ont été utilisées sur un ensemble de treize échantillons à partir des populations du Rock - Eval, en employant la nouvelle nomenclature ICCP pour le groupe de la vitrinite comme elle fut adoptée par Gmur et Kwiecińska (2002).

A partir de tous les résultats pétrographiques, la teneur de la matière minérale, le rang du charbon et la localisation des échantillons dans le bassin et dans la colonne lithologique, un nombre spécifique d'échantillons a été choisi pour la caractérisation géochimique. Celle-ci a été réalisée par l'analyse chimique conventionnelle, la pyrolyse Rock - Eval et le couplage spectrométrie de masse/chromatographie en phase gazeuse (GC/MS).

Les teneurs en humidité, en cendres et en matières volatiles ont été obtenues d'après les standards ISO-589 (1981), ISO-1171 (1997) et ISO-562 (1998) pour un ensemble de 78 échantillons. Pour le même ensemble d'échantillons, les teneurs de C, H, N et de soufre total ont été déterminées en utilisant une machine LECO CHN 600 et une LECO SC132. L'analyse Rock-Eval a été réalisée par le Turbo Rock-Eval model RE6 en suivant le procédé décrit par Espitalié et al. (1985a, b, c).

Les analyses GC/MS ont été réalisées pour douze charbons de bas rang pour détecter la présence des principaux biomarqueurs pour l'interprétation paléoenvironnementale. Les analyses ont été réalisées sur une fraction

moléculaire des charbons choisis. La fraction a été extraite au chloroforme à 60° C pendant 45 minutes. Puis, elle a été fractionnée en hydrocarbures saturés, aromatiques et polaires grâce à la chromatographie liquide sur une colonne avec silice. Les hydrocarbures saturés et aromatiques ont été analysés par le GC-MS en utilisant une machine Hewlett-Packard 5890 Série II et un HP-5971 détecteur sélectif de masse (MSD) avec un voltage d'ionisation de 70 eV, en opérant sur les modes "Fullscan" et "Single ion" (SIM). Le procédé suivi a été celui reporté par Radke (1985), Faure (1999) et Fleck et al. (2001).

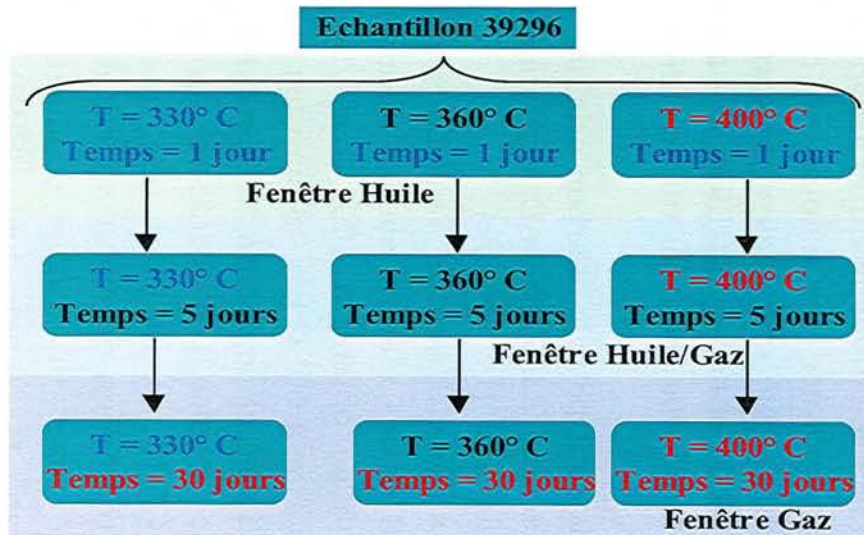
Les cartes de distribution de la réflectance de la vitrinite, la matière volatile et la paléotempérature ont été dessinées à l'altitude de -200 m en utilisant la méthode du Krigeage avec le logiciel Surfer 7. Pour développer ces cartes, les échantillons de charbon ont été choisis en accord avec leur localisation géographique à l'altitude -200 m.

### **III.7.2 Pyrolyse confinée**

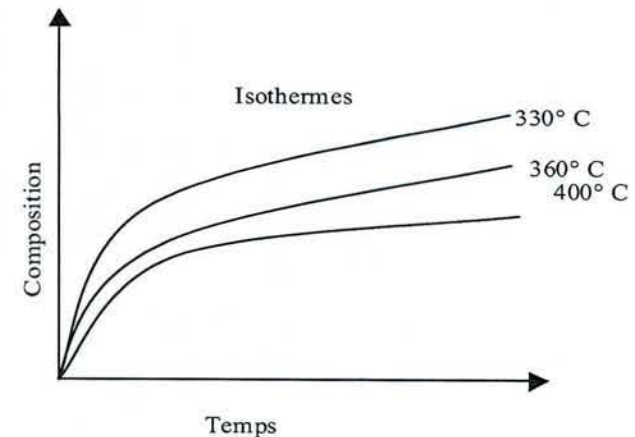
Un échantillon de charbon fut sélectionné pour la maturation artificielle parmi les charbons étudiés par Piedad-Sánchez et al. (2004a, b). La Figure III.15 montre le diagramme schématique suivi pendant les expériences de maturation artificielle confinée. L'échantillon est riche en vitrinite et présente un pouvoir réflecteur de vitrinite moyen (%  $R_r = 0.78$ ). La maturation artificielle fut réalisée en utilisant la pyrolyse confinée (Monthioux et al., 1985; Landais et Monthioux, 1988; Landais et al., 1989, 1994; Michels et al., 1994, 1995, 2002). Neuf groupes de 1 gramme d'échantillon de charbon broyé furent chargés sous une atmosphère inerte dans des cellules d'or (Longueur = 5 cm, Diamètre interne = 1 cm). Préalablement sous vide sec, les cellules d'or furent soudées sous argon et pression atmosphérique. Elles furent placées ensuite dans des autoclaves de haute pression et isothermiquement chauffées à périodes et températures différentes: deux cellules d'or à 330° C, deux à 360° C et deux à 400° C pendant 24 heures; six cellules d'or pendant 120 heures aux mêmes températures; et enfin six cellules d'or pendant 720 heures aux mêmes températures (Figure III.15). La température fut contrôlée pendant l'expérience par un thermocouple interne en contact avec les cellules d'or (précision  $\pm 1^\circ$  C). Une pression hydrostatique de 700 bars fut maintenue pendant toute l'expérience. Les cellules d'or furent récupérées et soigneusement nettoyées, ensuite pour chaque paire de cellules, l'une fut percée et gardée pour mesurer la perte de poids et l'autre fut percée sous vide pour récupérer et analyser le gaz par la

Schéma Expérience de Maturation Artificielle	
MINE PUMARABULE	
Clef HUNOSA	270309 E2
Clef INCAR	39296
Pastille INCAR	19002
Couche	MARÍA LUISA (03)
Guide	BURRO NORTE (09)
Type d'échantillon	Charbon
% Vitrinite	82.8
% Lipitinite	8.6
% Inertinite	4
% Matière minérale	4.6
% Pouvoir réflecteur de la vitrinite	0.78
Analyse chimique?	Oui

Expérimentation



Résultats



Conclusion



Figure 8 Geología del yacimiento de HUNOSA y la zona. Libro organizado por el Departamento de Geología, División Técnica, III Nivel.

Figure III.15. Schéma de l'expérience avec la pyrolyse confinée pour un échantillon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.



technique de TD-MDGC (chromatographie gazeuse avec thermodesorption multidimensionnelle).

### **III.7.2.1 Analyses pétrographiques**

Les résidus solides après les procédés de pyrolyse furent préparés pour l'analyse optique. L'analyse des groupes macéraux et de pouvoir réflecteur de la vitrinite a été réalisée sur les résidus solides après la pyrolyse confinée pour la caractérisation optique. Les deux déterminations furent réalisées sur un microscope MPV-Combi Leitz d'accord aux standards ISO 7404-3 (1994a) et ISO 7404-5 (1994b). Une caractérisation qualitative en utilisant lumière bleu-violet fut réalisée dans un microscope modifié MPV2-Leitz. La récente classification des macéraux fut utilisée pour les groupes de la vitrinite (ICCP, 1998) et l'inertinite (ICCP, 2001).

### **III.7.2.2 Caractérisation géochimique**

La caractérisation géochimique fut réalisée sur les échantillons de charbon par l'analyse chimique conventionnelle, la pyrolyse Rock-Eval et la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS).

Pour les échantillons du charbon original et les résidus solides après la pyrolyse confinée, les teneurs en cendres, de l'humidité et des matières volatiles ont été obtenues en accord aux standards ISO-589 (1981), ISO-1171 (1997) et ISO-562 (1998). Les teneurs de C, H, N et de soufre total ont été déterminées en utilisant une machine LECO CHN 600 et une LECO SC132.

Seulement pour le charbon original, l'analyse Rock-Eval fut réalisée dans une machine Turbo Rock-Eval modèle RE6 en suivant le procédé décrit par Espitalié et al. (1985a, b, c).

L'analyse GC/MS fut réalisée sur la fraction moléculaire du charbon original et des résidus solides après la pyrolyse confinée à l'exception de l'échantillon obtenu à 400° C et 720 heures. La fraction fut extraite au chloroforme à 60° C par 45 minutes et fractionné en hydrocarbures saturés, aromatiques et composés NSO grâce à la chromatographie liquide sur une colonne de silice. Les hydrocarbures saturés et aromatiques furent analysés par GC/MS en utilisant une machine Hewlett-Packard 5890 Série II. L'appareil fut un détecteur sélectif de masse (mass selective detector, MSD) HP-5971 avec un voltage d'ionisation de 70eV, opérant sur les modes "Fullscan" et "Single ion" ("SIM"). Le procédé suivi fut celui reporté

préalablement par Radke (1985) et Fleck et al. (2001). La caractérisation des gaz fut réalisée par la technique de TD-MDGC (chromatographie gazeuse avec thermodesorption multidimensionnelle; Landais et al., 1991; Gérard et al, 1994; Mansuy, 1995).

### **III.8 Résultats de l'étude de la matière organique dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies**

#### **III.8.1 Localisation stratigraphique du charbon**

D'après les données des forages des mines, une étude de la distribution des faciès et des couches de charbon a été réalisée (Tableau III.1). Le nombre de couches de charbon et l'épaisseur moyenne accumulée de charbon ont été publiés par Fuente-Alonso et Sáenz de Santa María Benedit (1999). Pour l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón, les couches de charbon se sont développées pendant le Podolskien et le Myachkovien (Westphalien D). Le maximum d'accumulation du charbon et le nombre maximal de couches de charbon correspond au "Paquet Sotón" qui s'est formé pendant le Myachkovien Moyen. Dans le cas de l'Unité Riosa-Olloniego, le maximum d'accumulation du charbon s'est formé dans le "Paquet Canales" d'âge Kashirien et Podolskien (Westphalien C et D).

Ces points d'accumulation maximum correspondent à un minimum de faciès marins et à un maximum de faciès continentaux qui se sont développés dans l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón, et à une zone plus continentale dans le cas de la région de Riosa-Olloniego. Les faciès de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón pendant le Kashirien (Westphalien C) ont principalement un caractère marin. En accord avec le pourcentage des faciès marins et continentaux des "Paquets" (Tableau III.1), il y a une augmentation vers le Sud et l'Est des faciès marins à partir de la partie Nord du bassin (mine Pumarabule) vers la partie Sud (mine Aller, zone qui correspond aux mines San Antonio et Santiago; Figures III.11 et III.14) pour le "Paquet Sotón" et le "Paquet María Luisa" à cause de la localisation de la ligne côtière. Les deux valeurs des faciès continentaux et marins dans la région d'Aller (Tableau III.1) correspondent aux forages localisés respectivement vers l'ouest et l'est dans cette zone.

Chaque "Paquet" peut être divisé en 2-4 séquences de faciès épaisses (100 - 200 m) formées d'une partie continentale et d'une partie marine. Pour toutes les mines de charbon étudiées (Figures III.11 et III.14), les couches de charbon sont principalement localisées dans la partie continentale du

Tableau III.1. Localisation stratigraphique des couches de charbon et distribution des faciès dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Unité	Paquet	Numéro de couches de charbon	Épaisseur moyen accumulé de charbon (m)	Mine	M (%)	C (%)	S
Caudal - Nalón et La Justa - Aramil	Modesta - Oscura	7	7.5				
	Sorriego	5	8.0	Sotón; María Luisa	74	26	4
	Entrerregueras	3 - 5	4.5 - 6.0	Sotón; María Luisa	74	26	4
				Pumarabule	78	22	2
				Aller	66	34	2
	Sotón	8 - 12	10.5 - 14.0	Sotón; María Luisa	63	37	4
				Pumarabule	57	43	3
	María Luisa	6 - 9	6.5 - 8.5	Aller	36 - 61	39 - 65	2 - 4
				Sotón; María Luisa	69	31	4
	San Antonio	2	1.7	Pumarabule	53	47	3
				Aller	70 - 97	3 - 30	2
	Generalas	2 - 4	2.5 - 4.5	Pumarabule	95	5	2
				Aller	76	24	2
	Caleras	2	2.5	Aller	79	21	2
Esperanza	2	2.5	Aller	83	17	2	
Riosa - Olloniego	Esperanza	3 - 6	3.5 - 6.5				
	Pudingas	3 - 5	5.0 - 7.0	San Nicolás	32	68	
	Canales	8 - 12	12.0 - 15.0	San Nicolás	78	22	

M (%) = Faciès marins (%); C (%) = Faciès continentaux (%); S = Nombre de séquences

"Paquet" et rarement dans les faciès marins. En conséquence, le charbon est trouvé entre le grès fluvial et l'argilite lacustre dans la partie continentale (par exemple, la couche Vetas dans la mine Sotón; Figure III.16), quelquefois couvert par une argilite marine (par exemple, la couche Julia aussi dans la mine Sotón, et les couches Burro et Terruca dans la mine Pumarabule; Figure III.16) ou entre le grès marin ou deltaïque et une argilite marine dans la partie marine du "Paquet". Une couche épaisse de charbon (1 à 3 m) est fréquemment couverte par une alternance de couches décimétriques de charbon et de couches d'argilites (par exemple, la couche Terruca dans la mine Pumarabule; Figure III.16).

En accord avec les données des faciès pour Sama-El Entrego reporté par Luque et al. (1985), et les résultats obtenus dans la présente étude pour les mines Pumarabule, María Luisa, Sotón, San Víctor et Aller, une stratigraphie séquentielle a été réalisée en utilisant les concepts de van Wagoner et al. (1988). La durée moyenne et l'ordre des séquences furent calculées d'après la durée du Moscovien (Menning et al., 2000) et le nombre des séquences (Tableau III.1). Pendant le Carbonifère et le Permien (Izart et al., 2003), les séquences de haute fréquence ont une durée proche et inférieure à 100 ka; les séquences de quatrième ordre ont une durée entre 100 et 1 Ma, les séquences de troisième ordre, entre 1 Ma et 3 Ma; et les séquences de deuxième ordre entre 3 Ma et 100 Ma.

Les dépôts du Moscovien Supérieur (Westphalien D) du Bassin Carbonifère Central des Asturies, montrent diverses séquences: Le Kashirien - Podolskien - Myachkovien (Westphalien C et D) présentent de nombreuses séquences de haute fréquence ("HFS") de durée moyenne égale à 20 à 200 ka de faible extension latérale formées d'une partie marine et d'une partie continentale; huit séquences de quatrième ordre (400 ka) avec une extension latérale élevée correspondant à divers "Paquets"; et une séquence de deuxième ordre (6 Ma) correspondant au Kashirien - Podolskien - Myachkovien (Westphalien C et D). Cette séquence de deuxième ordre montre une partie transgressive dans la partie inférieure du Moscovien Supérieur (Westphalien C et partie inférieure du Westphalien D), une période maximum d'inondation dans le "Paquet San Antonio" et une partie régressive dans la partie supérieure du Moscovien Supérieur (partie supérieure du Westphalien D). Les couches de charbon sont fréquemment localisées dans les parties régressives des séquences de haute fréquence et de deuxième ordre (Tableau III.1 et Figure III.16).

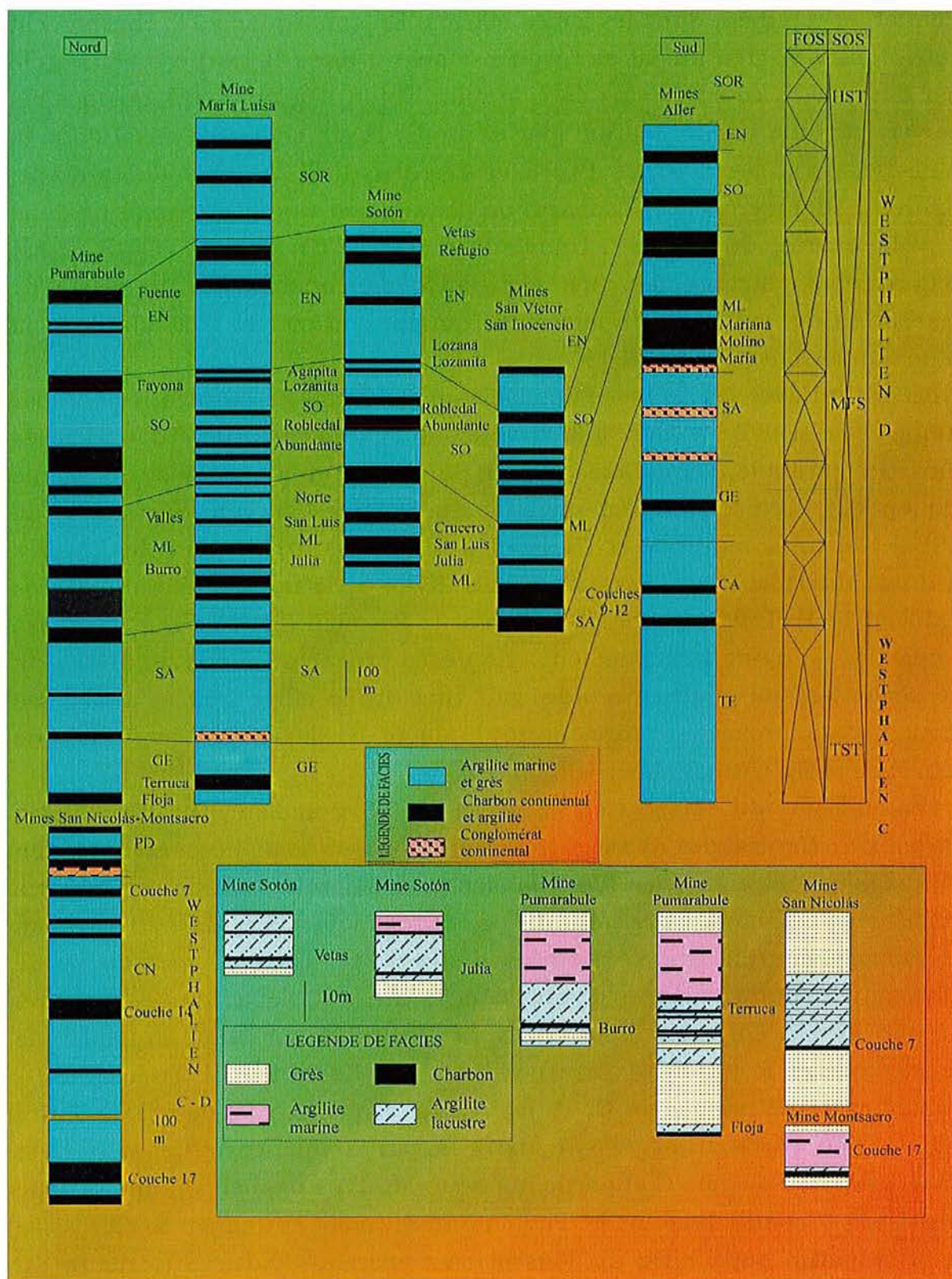


Figure III.16. Faciès et séquences des mines de charbon Pumarabule, María Luisa, Sotón, San Víctor et Aller dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne), où CA = Caleras, EN = Enterrerregueras, FOS = Séquence de quatrième ordre, GE = Generalas, ML = María Luisa, SA = San Antonio, SO = Sotón, SOR = Sorriego, TE = Tendeyón.

HST = Système de dépôt de haut niveau, MFS = Surface d'inondation maximale, SOS = Séquence de deuxième ordre, TST = Système de dépôt transgressif.

### **III.8.2 Pétrographie**

Les résultats à partir de l'analyse des macéraux et des mesures du pouvoir réflecteur de la vitrinite pour les couches de charbon échantillonnées sont montrés dans le Tableau III.2. Le Tableau III.3 montre les résultats pour les argilites étudiées, néanmoins, ils furent peu utilisés dans cette étude.

#### **III.8.2.1 Composition**

Pour les charbons de la région étudiée, les macéraux du groupe de la vitrinite sont prédominants (Tableau III.2) avec un pourcentage variable entre 41 et 91 % vol. Puis suivent les composants du groupe de l'inertinite (0.5 à 32.0 % vol.) et de la liptinite (0 à 22 %). La teneur en matière minérale, qui a été optiquement identifiée dans les charbons, est extrêmement variable, une observation confirmée par les résultats des déterminations de la teneur de cendres (Tableaux III.2 et III.4). En plus, ces charbons sont caractérisés par leur teneur faible en pyrite. Il faut noter que les charbons dans les "Paquets Canales" et "Pudingas" de l'Unité Riosa-Olloniego (Podolskien Inférieur et Kashirien) ont une teneur plus élevée en matière minérale et en inertinite (matériel détritique) et une teneur faible en vitrinite (Tableau III.2) par rapport aux charbons de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón (Myachkovien et Podolskien). Dans cette unité, pour les couches de charbon de rang similaire, la distribution des macéraux et des cendres montrent des variations horizontales et verticales dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Figures III.17 et III.18). En général, pour les argilites de la région étudiée, les caractéristiques pétrographiques de la matière organique, malgré la teneur faible, sont très similaires (Tableau III.3) à celles trouvées dans la matière organique des couches de charbon.

#### **III.8.2.2 Pouvoir réflecteur de la vitrinite**

Les valeurs du pouvoir réflecteur de la vitrinite obtenus pour les couches de charbon (Tableau III.2) de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón varient entre 0.5 à 2.5 %. En accord avec la classification de charbon de l'ASTM (2001), le rang du charbon varie du charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles pour les couches localisées dans les parties septentrionales et centrale du bassin (de la mine Siero aux mines Carrio et

Tableau III.2. Teneur en macéraux (% vol.) et pouvoir réflecteur de la vitrinite (%) moyens pour chaque différent paquet et mine pour les charbons dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Unité	Mine	Paquet	Vitrinite (% Vol)		Liptinite (% Vol)		Inertinite (% Vol)		Matière minérale (% Vol)		R <sub>r</sub> (%)	
			Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen
Caudal-Nabón et La Justa-Aramil	Siero	Generalas	47.4 - 80.4	70.56	0.6 - 17.4	8.50	4.8 - 21.2	11.10	2.6 - 46.4	9.84	0.71 - 0.87	0.81
		Sotón	43.2 - 88.8	72.95	2.4 - 15.6	8.05	3.0 - 11.6	7.40	2.6 - 49.8	11.60	0.76 - 0.84	0.80
	Pumarabule	María Luisa	---	82.80	---	8.60	---	4.00	---	4.60	---	0.78
		Generalas	38.4 - 69.2	56.75	4.8 - 21.6	10.75	7.6 - 22.4	17.95	2.2 - 49.2	14.55	0.80 - 0.86	0.82
		Sotón	55.6 - 83.8	69.16	8.6 - 20.8	14.12	3.8 - 20.6	13.20	1.2 - 5.4	3.52	0.75 - 0.84	0.81
		Candín	María Luisa	53.2 - 85.6	76.93	1.6 - 9.4	6.10	1.6 - 15.6	8.13	1.0 - 43.6	8.85	0.84 - 0.92
	Generalas		66.2 - 84.8	75.50	3.6 - 10.4	7.00	6.8 - 19.6	13.20	3.8 - 4.8	4.30	0.88 - 0.89	0.88
	María Luisa	Sotón	55.6 - 80.8	70.12	1.4 - 13.6	6.42	1.8 - 29.0	14.12	0.6 - 41.2	9.35	0.82 - 0.98	0.89
		Entrerregueras	60.0 - 80.6	70.94	1.4 - 15.2	7.48	2.0 - 26.0	13.38	0.6 - 28.2	8.21	0.86 - 0.91	0.89
	Sotón	Sotón	68.6 - 75.2	72.00	8.4 - 11.2	9.40	12.8 - 18.4	15.40	1.2 - 4.4	3.20	0.82 - 0.94	0.89
		María Luisa	73.6 - 87.6	81.48	1.6 - 6.6	3.96	6.8 - 14.4	9.76	0.8 - 15.8	4.80	0.97 - 1.06	1.00
	Carrio	Generalas	66.4 - 79.2	75.20	5.4 - 8.6	6.85	9.6 - 24.2	15.10	2.2 - 3.5	2.85	0.96 - 1.04	0.99
		Sotón	54.1 - 67.4	60.75	8.5 - 9.3	8.90	22.8 - 26.4	24.60	1.3 - 10.2	5.75	0.94 - 0.95	0.94
	Samuño	María Luisa	---	71.90	---	4.00	---	9.70	---	14.40	---	0.98
		Tres Amigos	María Luisa	61.6 - 77.2	66.85	1.0 - 5.2	4.05	3.8 - 31.6	16.20	1.6 - 30.2	12.90	0.89 - 1.01
	Entrerregueras		---	74.20	---	4.10	---	2.00	---	19.70	---	0.77
	San Víctor	Sotón	53.7 - 88.0	71.66	1.9 - 6.5	4.60	0.8 - 5.1	2.58	4.4 - 42.3	21.16	0.58 - 0.84	0.73
		María Luisa	56.6 - 77.0	67.45	1.2 - 8.4	4.28	0.5 - 12.7	4.70	1.9 - 39.8	23.58	0.77 - 0.89	0.84
	Figaredo	Sotón	68.2 - 88.6	80.04	0.0 - 1.8	0.26	3.8 - 20.7	9.33	1.2 - 22.8	10.37	1.16 - 1.35	1.30
		María Luisa	58.3 - 92.2	79.43	0.0 - 1.0	0.06	1.6 - 16.7	6.93	2.6 - 32.9	13.58	1.18 - 1.82	1.53
Santiago	María Luisa	69.2 - 83.6	74.79	0.0	0.00	5.8 - 30.0	22.29	0.2 - 24.4	2.93	1.78 - 2.39	2.03	
San Antonio	María Luisa	64.6 - 90.4	77.63	0.0	0.00	4.8 - 31.6	18.63	0.0 - 11.4	3.73	2.09 - 2.54	2.24	
Riosa-Olloniego	San Nicolás	Pudingas	---	57.00	---	4.20	---	17.70	---	21.10	---	0.87
		Carales	41.3 - 87.6	64.94	0.6 - 7.8	3.06	3.8 - 29.4	13.49	5.0 - 47.9	18.51	0.84 - 1.14	1.00
	Montsacro	Carales	51.4 - 75.4	63.25	0.0 - 8.2	2.99	7.8 - 23.6	15.08	2.9 - 43.8	18.69	0.84 - 1.22	1.00

Tableau III.3. Teneur en macéraux (% vol.) et pouvoir réflecteur de la vitrinite (%) moyens pour chaque différent paquet et mine pour les argiles dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Unité	Mine	Paquet	Vitrinite (% Vol.)		Liptinite (% Vol.)		Inertinite (% Vol.)		Matière minérale (% Vol.)		R <sub>v</sub> (%)	
			Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen
	Siero	Generalas	0.6 - 21.4	6.48	0.0 - 9.0	0.61	0.0 - 2.6	0.47	72.6 - 99.0	92.43	0.65 - 0.86	0.76
		Sotón	1.2 - 43.6	13.97	0.0 - 3.0	0.48	0.2 - 5.2	0.98	55.0 - 98.6	84.57	0.71 - 0.85	0.79
	Pumarabule	María Luisa	---	0.20	---	0.00	---	0.20	---	99.60	---	0.73
		Generalas	0.2 - 24.0	4.77	0.0 - 3.4	0.49	0.2 - 3.0	0.71	69.6 - 99.2	94.03	0.72 - 0.84	0.79
	Candín	Sotón	1.0 - 7.4	3.70	0.0 - 0.4	0.20	0.2 - 0.8	0.47	92.2 - 98.6	95.63	0.79 - 0.94	0.85
		María Luisa	0.8 - 18.2	4.24	0.0 - 1.8	0.25	0.2 - 1.0	0.42	79.4 - 99.0	95.09	0.70 - 0.90	0.81
	María Luisa	Generalas	1.4 - 2.4	1.85	0.0 - 0.2	0.05	0.2 - 0.8	0.45	97.2 - 98.0	97.65	0.81 - 0.88	0.85
		Sotón	0.4 - 38.2	7.37	0.0 - 2.6	0.45	0.0 - 5.4	1.13	55.8 - 99.6	91.06	0.68 - 1.01	0.87
Caudal - Nalón et La Justa - Aranil	Sotón	Entrerregueras	0.8 - 43.0	10.09	0.0 - 2.8	0.54	0.2 - 4.2	1.05	50.6 - 99.0	88.32	0.75 - 0.89	0.83
		Sotón	1.2 - 9.6	2.88	0.0 - 1.6	0.33	0.2 - 5.6	1.25	83.2 - 98.4	95.55	0.80 - 0.90	0.84
	Carrío	María Luisa	0.4 - 44.6	9.44	0.0 - 1.6	0.24	0.2 - 2.8	0.82	51.0 - 99.4	89.49	0.79 - 1.01	0.93
		Generalas	0.7 - 3.0	1.36	0.0 - 0.9	0.24	0.2 - 0.7	0.45	96.2 - 98.9	97.95	0.80 - 0.95	0.87
	Samfío	Sotón	1.9 - 3.2	2.60	0.1 - 0.5	0.33	0.6 - 1.3	0.95	95.0 - 97.0	96.13	0.80 - 0.92	0.83
		María Luisa	0.8 - 2.4	1.60	0.0 - 0.2	0.10	0.3 - 0.8	0.55	96.8 - 98.7	97.75	0.76 - 0.80	0.78
	Tres Amigos	María Luisa	1.0 - 1.6	1.27	0.0	0.00	0.2 - 0.6	0.40	98.0 - 98.6	98.33	0.88 - 0.99	0.92
		Entrerregueras	---	38.00	---	2.70	---	1.30	---	58.00	---	0.51
	San Víctor	Sotón	---	38.00	---	2.70	---	1.30	---	58.00	---	0.51
		María Luisa	---	16.10	---	0.60	---	1.00	---	82.30	---	0.78
	Figaredo	Sotón	1.0 - 6.0	3.50	0.0	0.00	0.4 - 0.8	0.60	93.2 - 98.6	95.90	1.34	1.34
		María Luisa	0.2 - 16.4	4.46	0.0	0.00	0.0 - 3.2	1.04	80.4 - 99.6	94.50	1.31 - 1.83	1.57
	Santiago	María Luisa	0.2 - 41.0	4.19	0.0 - 0.2	0.01	0.2 - 3.4	1.11	56.4 - 99.6	94.69	1.73 - 2.31	1.95
	San Antonio	María Luisa	0.4 - 5.8	2.08	0.0 - 0.2	0.03	0.0 - 1.4	0.68	93.4 - 99.6	97.23	1.70 - 2.29	1.95
Riosa - Olonego	San Nicolás	Pudingas	---	10.60	---	0.30	---	3.45	---	85.65	---	0.81
		Canales	0.60 - 23.2	7.29	0.0 - 2.8	0.53	0.2 - 7.9	1.91	73.3 - 98.8	90.27	0.75 - 1.12	0.97
		Canales	1.6 - 34.4	12.75	0.0 - 2.8	0.71	0.4 - 9.2	2.85	58.1 - 98.0	83.70	0.79 - 1.19	0.97



Tableau III.4. Teneur moyen en cendres, soufre total, rapport H/C, rapport O/C et matière volatile pour quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Unité	Mine	Paquet	Cendres (% db)		Matière volatile (%daf)		Soufre total (% db)		H/C		O/C	
			Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen	Rang	Moyen
Caudal-Nalón et La Justa-Aramil	Siero	Generales	3.86 - 13.65	6.89	37.65 - 38.20	37.93	0.35 - 0.73	0.50	0.75 - 0.78	0.77	0.07 - 0.09	0.07
		Sotón	4.89 - 15.83	12.04	39.66 - 45.80	42.09	0.46 - 1.35	0.83	0.76 - 0.78	0.77	0.09 - 0.11	0.09
	Pumarabule	María Luisa	--	5.05	--	39.39	--	0.68	--	0.77	--	0.10
		Generales	4.78 - 5.49	5.17	35.20 - 39.78	36.82	0.47 - 1.70	0.92	0.73 - 0.78	0.75	0.06 - 0.07	0.06
	Cardín	Sotón	3.31 - 6.26	4.79	37.89 - 43.35	40.62	0.71 - 3.18	1.95	0.75 - 0.83	0.79	0.08	0.08
		María Luisa	3.61 - 8.14	5.88	31.23 - 35.06	33.14	0.43 - 0.74	0.59	0.64 - 0.75	0.70	0.08	0.08
	María Luisa	Generales	4.44 - 9.89	7.17	35.30 - 35.77	35.53	0.87 - 1.79	1.33	0.73 - 0.75	0.74	0.09	0.09
		Sotón	2.16 - 27.99	10.08	32.11 - 43.23	36.72	0.44 - 5.12	1.58	0.70 - 0.82	0.75	0.03 - 0.11	0.05
	Entrerregueras	Sotón	3.37 - 11.35	6.22	35.19 - 40.15	37.39	0.46 - 0.68	0.54	0.66 - 0.77	0.73	0.08 - 0.10	0.06
		Sotón	3.24 - 9.38	6.76	36.94 - 39.24	37.96	0.48 - 2.29	1.12	0.73 - 0.80	0.77	0.07 - 0.09	0.08
	Carrio	María Luisa	5.24 - 6.35	5.80	35.53 - 35.93	35.73	0.86 - 1.57	1.22	0.69 - 0.74	0.71	0.05 - 0.06	0.06
		Generales	3.43 - 6.08	4.76	33.13 - 35.65	34.39	0.63 - 1.72	1.18	0.71 - 0.74	0.72	0.03 - 0.05	0.04
	Samuño	Sotón	2.83 - 21.65	12.24	35.82 - 36.44	36.13	0.35 - 0.90	0.63	0.75 - 0.77	0.76	0.04 - 0.05	0.05
		María Luisa	--	18.02	--	35.76	--	0.47	--	0.76	--	0.05
	Tres Amigos	María Luisa	4.60 - 18.63	11.62	30.79 - 35.71	33.25	0.51 - 0.73	0.62	0.67 - 0.70	0.68	0.07	0.07
		Entrerregueras	--	35.76	--	36.94	--	2.29	--	0.82	--	0.07
	San Victor	Sotón	--	34.22	--	39.63	--	0.86	--	0.71	--	0.22
		María Luisa	--	49.07	--	38.99	--	1.08	--	0.86	--	0.09
	Figaredo	Sotón	6.41 - 33.65	20.59	25.31 - 36.79	30.87	0.38 - 0.97	0.75	0.63 - 0.71	0.67	0.03 - 0.09	0.05
		María Luisa	8.89 - 34.65	17.85	16.36 - 26.67	20.94	0.42 - 2.79	1.22	0.45 - 0.65	0.56	0.01 - 0.05	0.04
Aler (Santiago)	María Luisa	3.40 - 14.59	8.44	12.60 - 16.70	14.33	0.45 - 0.58	0.54	0.47 - 0.51	0.48	0.03 - 0.04	0.03	
Aler (San Antonio)	María Luisa	4.09 - 8.02	6.06	8.40 - 13.46	10.93	0.48 - 0.89	0.69	0.40 - 0.44	0.42	0.02 - 0.04	0.03	
Riosa - Olbnego	San Nicolás	Carales	6.61 - 31.79	16.96	31.15 - 38.52	34.80	0.30 - 2.30	1.03	0.66 - 0.79	0.73	0.03 - 0.07	0.05
	Montsacro	Carales	4.66 - 23.13	12.48	27.07 - 41.40	35.04	0.52 - 0.82	0.67	0.67 - 0.82	0.74	0.02 - 0.07	0.05

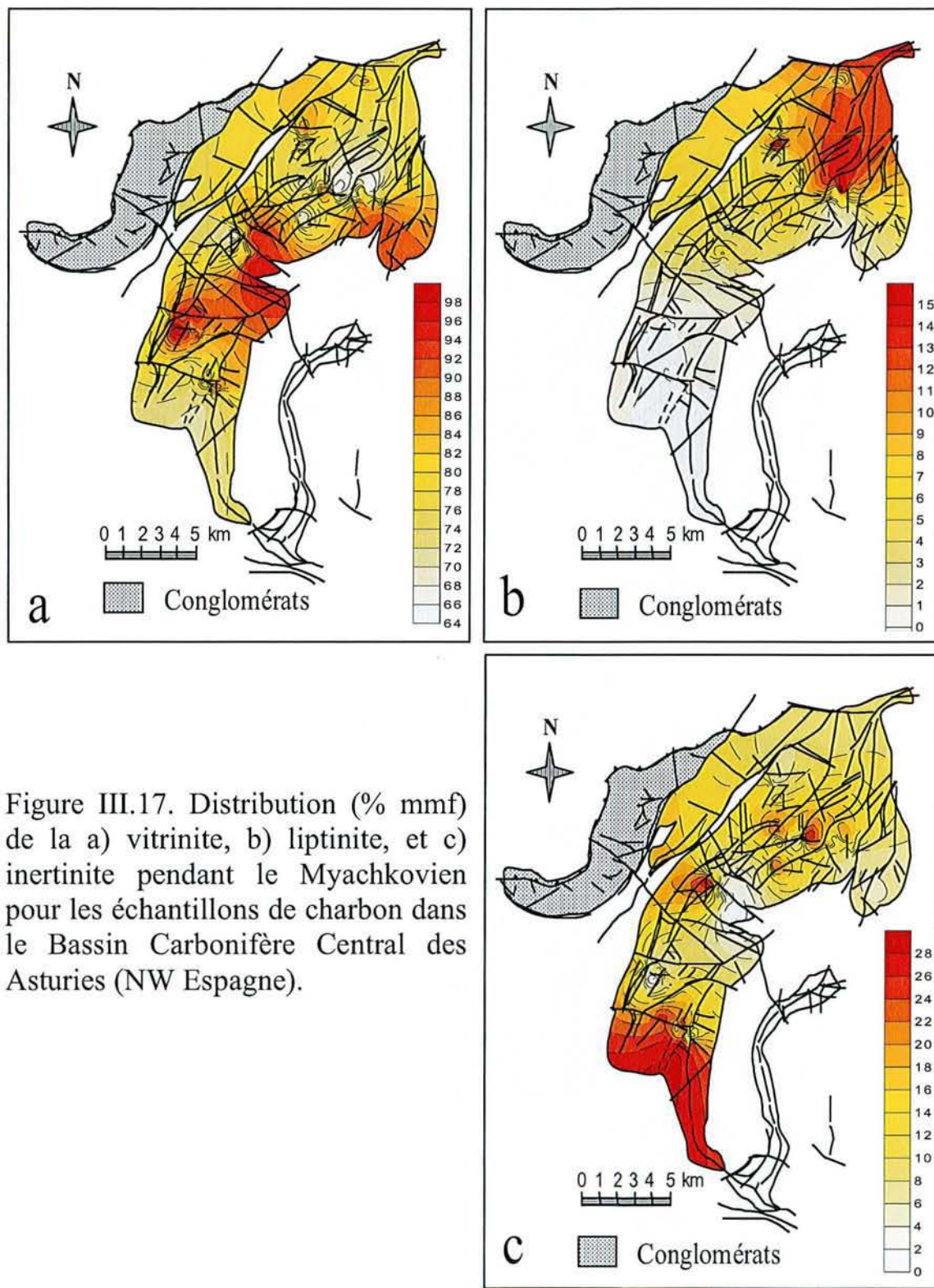


Figure III.17. Distribution (% mmf) de la a) vitrinite, b) liptinite, et c) inertinite pendant le Myachkovien pour les échantillons de charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne).

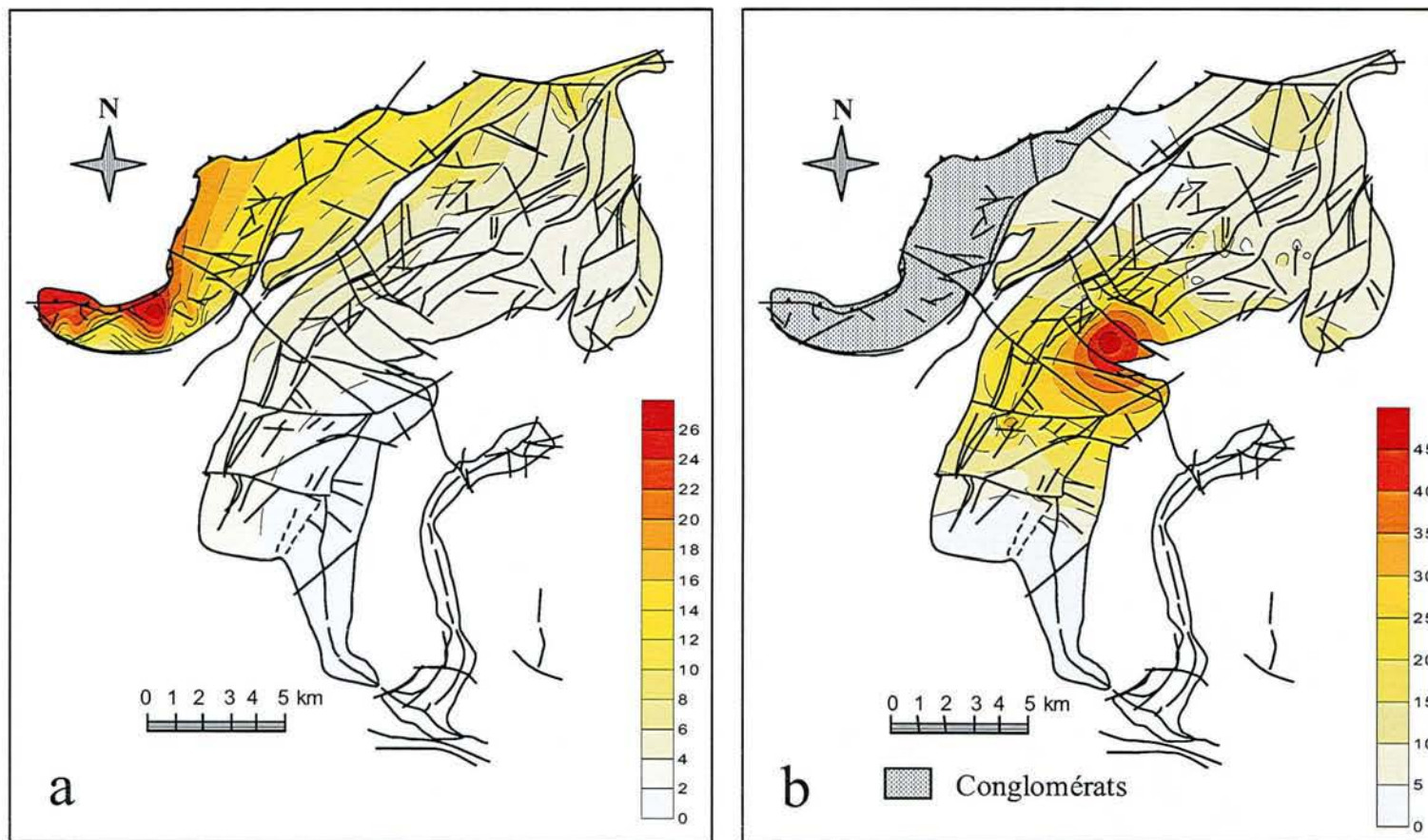


Figure III.18. Distribution des cendres (% db) pendant le a) Podolskien, et b) Myachkovien pour les échantillons de charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne).

San Víctor; Figures III.11 et III.14) au charbon bitumineux avec une teneur faible de volatiles, semi-anthracite et anthracite dans la partie Sud (Mines Figaredo, Santiago et San Antonio; Figures III.11 et III.14).

Spécifiquement, par rapport au pouvoir réflecteur de la vitrinite (Tableau III.2), le rang du charbon varie d'un charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles (de 0.5 à 1.1 %  $R_r$ ), à un charbon bitumineux avec une teneur moyenne de volatiles (de 1.1 à 1.5 %  $R_r$ ), à un charbon bitumineux avec une teneur basse de volatiles (de 1.5 à 1.9 %  $R_r$ ), et aux semi-anthracite et anthracite pour les valeurs  $> 1.9$  %  $R_r$  (Teichmüller, 1987; Taylor et al., 1998). Les anthracites sont aussi trouvées dans le Westphalien A - D dans la partie sud du synclinal d'Aller (Figures III.11 et III.14) d'après Colmenero et Prado (1993) qui ont utilisé une classification différente des charbon avec des limites et rangs différents qui sont reportés dans la Figure III.19.

Les droites de régression (Figures III.20 et III.21) ont été calculées pour chaque mine de charbon à partir du rapport entre réflectance et profondeur des échantillons de charbon afin d'estimer le gradient vertical de réflectance dans chaque mine de charbon. Ce gradient diminue du sud vers le nord du Bassin Carbonifère Central des Asturies en accord avec les données dans le Tableau III.5 et la Figure III.22: La valeur maximale correspond aux mines d'Aller (Santiago et San Antonio) et au "Paquet María Luisa", et la valeur minimale à la mine de Sotón et aux "Paquets María Luisa, Sotón et Entrerregueras". Des rapports négatifs ont été établis pour les mines Montsacro et le "Paquet Canales", Siero et le "Paquet Generalas", et Pumarabule et les "Paquets Sotón et Generalas" à cause d'un gradient faible. Les données pour les mines Carrio ("Paquet Generalas") et Tres Amigos ("Paquet María Luisa") avec quatre échantillons doivent être pris avec précaution. La mine Samuño avec seulement trois échantillons n'est pas utilisable.

En accord avec la carte de réflectance (Figure III.23) en utilisant les charbons du Moscovien (principalement Westphalien D), dans l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón, les valeurs de réflectance diminuent du sud vers le nord, la valeur maximale (2.1 %  $R_r$ ) correspond à la mine Aller et la valeur minimale (0.8 %  $R_r$ ) à la mine Pumarabule. Sur la carte, l'espace entre les isolignes est très étroit dans le sud et plus large dans le nord. Ceci montre que la diminution en %  $R_r$  est plus rapide dans le sud que dans le nord. La forme elliptique de l'isoligne 2.1 % (Figure III.23) peut être étendue certainement vers le sud du fait de la présence d'anthracites (Colmenero et Prado, 1993) dans la partie méridionale du synclinal d'Aller (Figures III.11 et III.14). Pour le secteur Riosa - Olloniego dans la partie occidentale de la

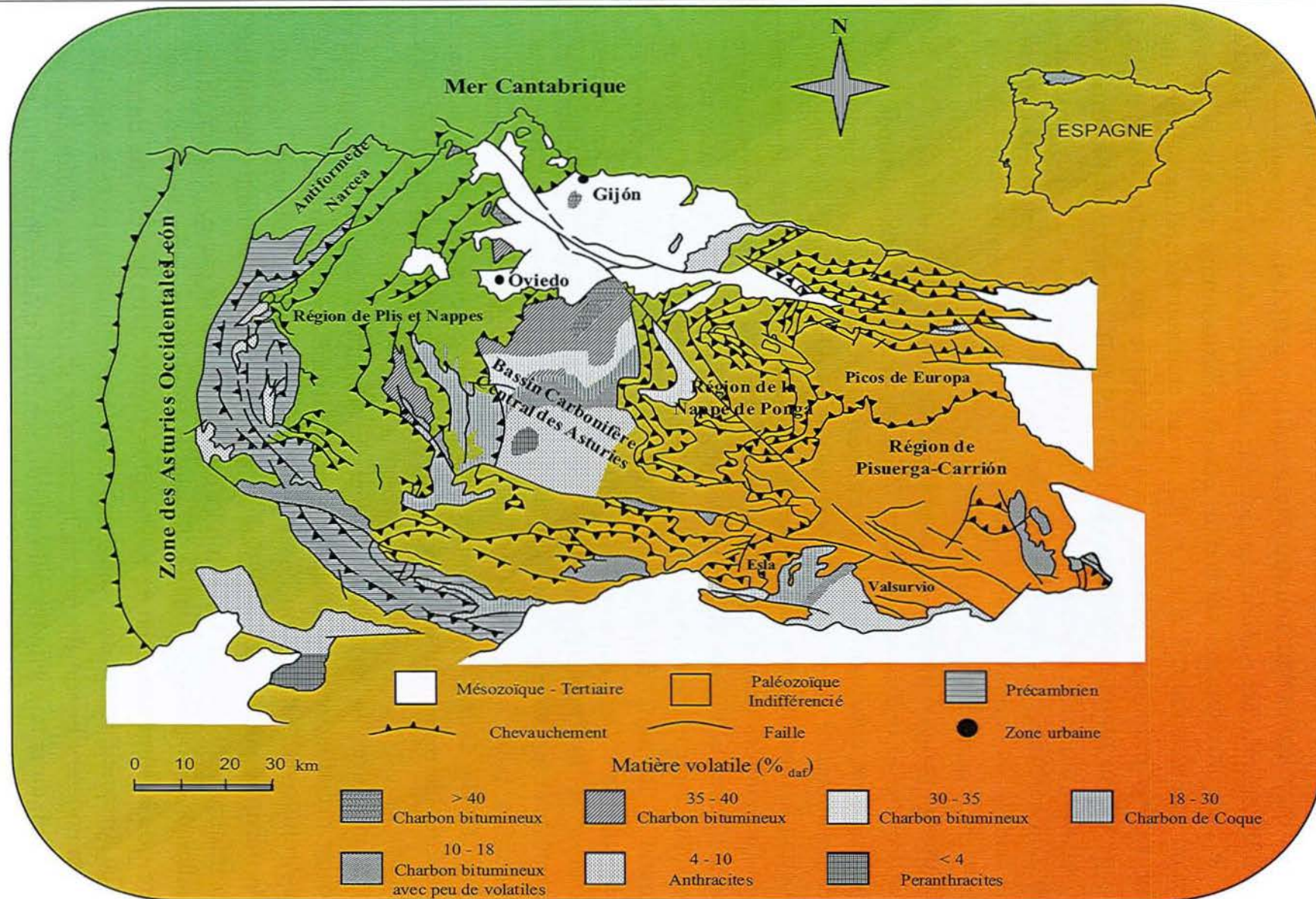


Figure III.19. Variation générale du rang du charbon dans la Zone Cantabrique d'après Colmenero et Prado (1993).

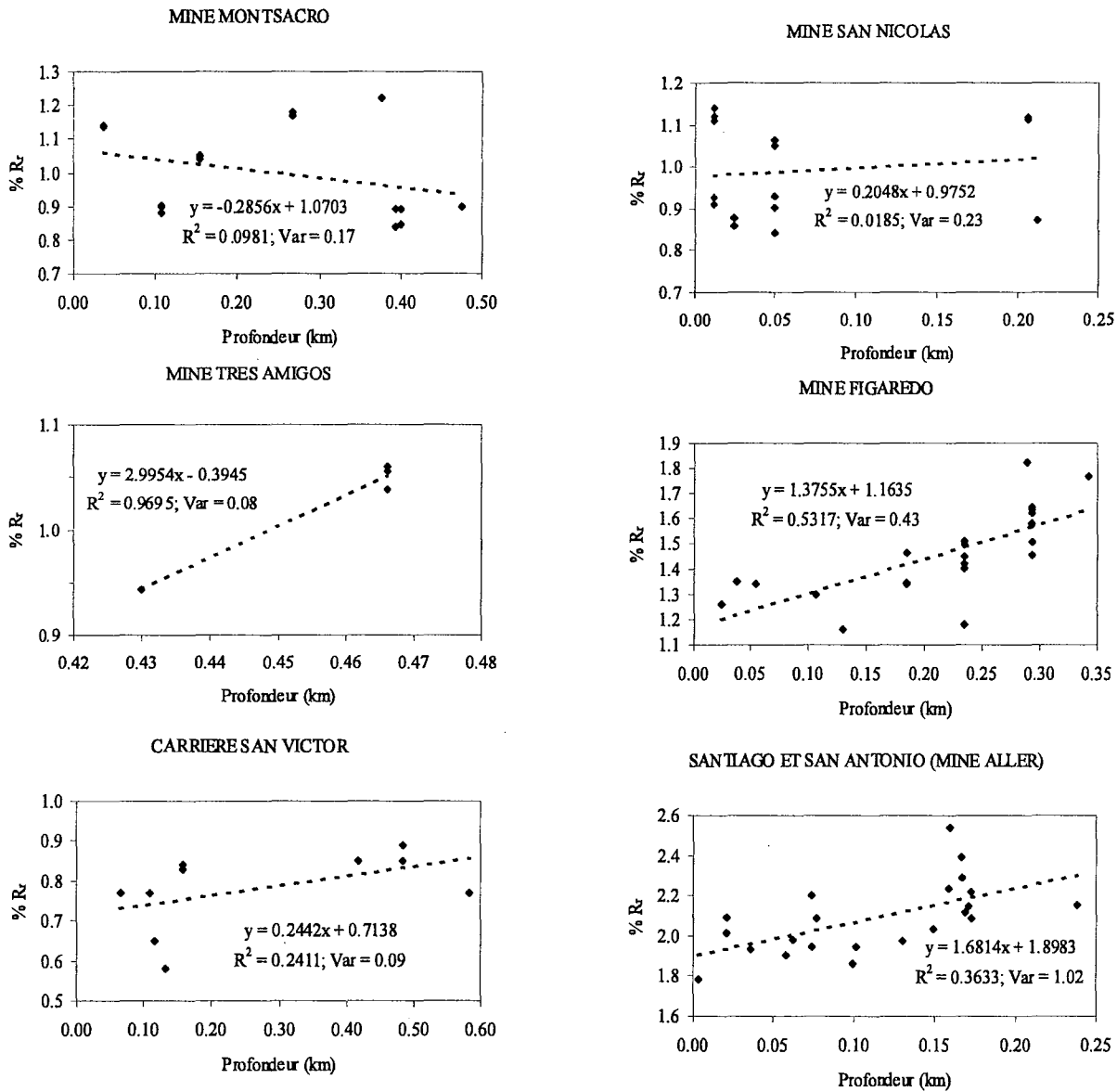


Figure III.20. Diagrammes de la réflectance de la vitrinite en fonction de la profondeur et droites de régression à partir des échantillons de charbon pour les mines actives dans la région étudiée.

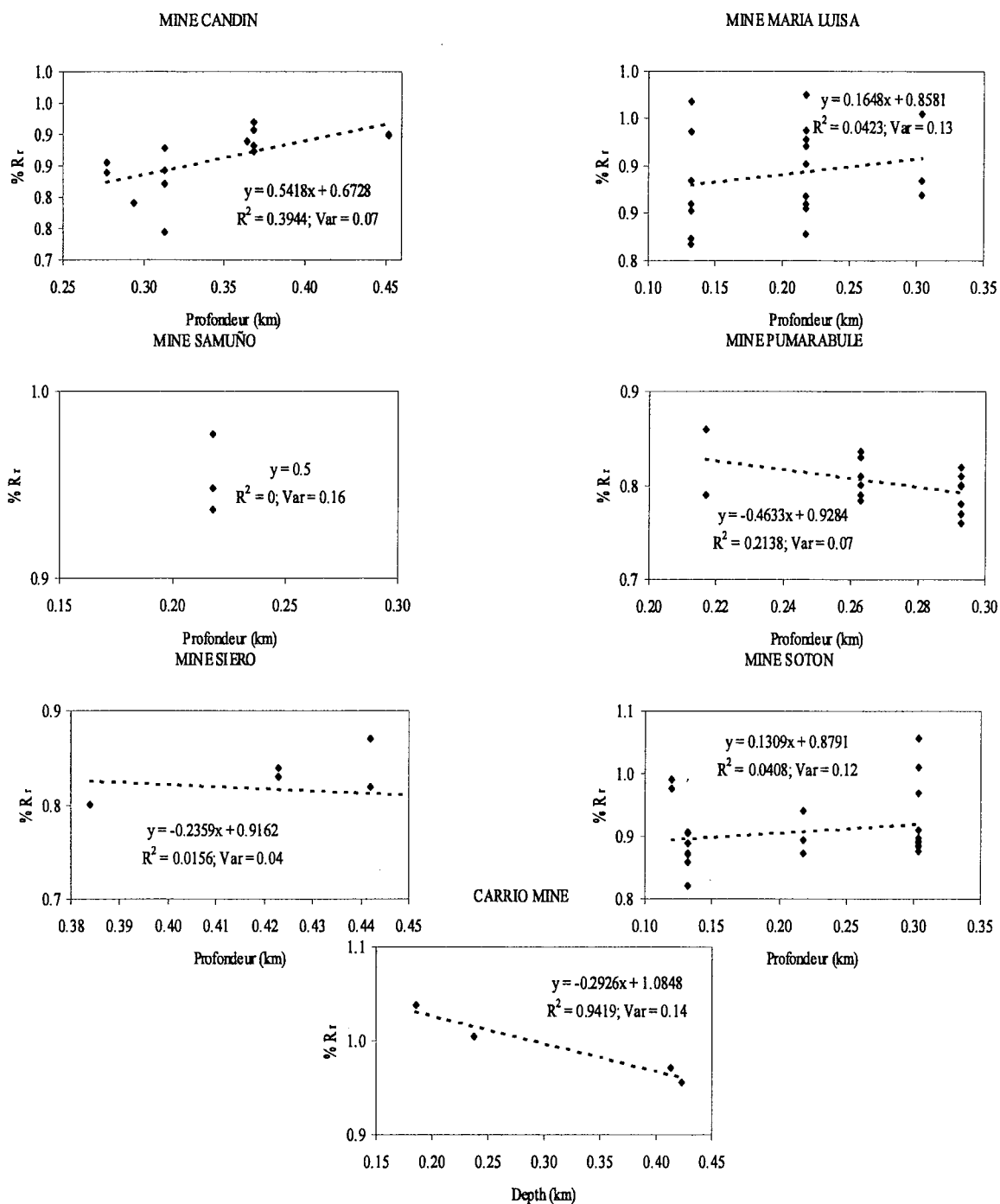


Figure III.21. Diagrammes de la réflectance de la vitrinite en fonction de la profondeur et droites de régression à partir des échantillons de charbon pour les mines actives dans la région étudiée.

Tableau III.5. Gradient vertical du pouvoir réflecteur de la vitrinite pour les mines et puits du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Mine ou puits	"Paquets"	Gradient vertical (% R <sub>r</sub> /km)	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )	Variance	
Asturias-1	María Luisa, Sotón, Entrerregueras	0.225	---	---	---
Candín	Generalas, María Luisa, Sotón	0.542	0.394	0.07	Significatif
Carrio	Generalas	-0.293	0.942	0.14	Significatif
Figaredo	María Luisa, Sotón	1.376	0.532	0.43	Significatif
María Luisa	Sotón	0.165	0.042	0.13	No significatif
Modesta-1	San Antonio, María Luisa, Sotón	0.225	---	---	---
Montsacro	Canales	-0.286	0.098	0.17	No significatif
Pumarabule	Generalas, Sotón	-0.463	0.214	0.07	Significatif
Samuño	María Luisa, Sotón	0.500	0.000	0.16	No significatif
San Nicolás	Canales, Pudingas	0.248	0.019	0.23	No significatif
San Víctor	María Luisa, Sotón, Entrerregueras	0.244	0.241	0.09	Significatif
Santiago et San Antonio (Aller)	María Luisa	1.681	0.363	1.02	Significatif
Siero	Generalas	-0.236	0.016	0.04	No significatif
Sotón	María Luisa, Sotón, Entrerregueras	0.131	0.041	0.12	No significatif
Tres Amigos	María Luisa	2.295	0.970	0.08	Significatif

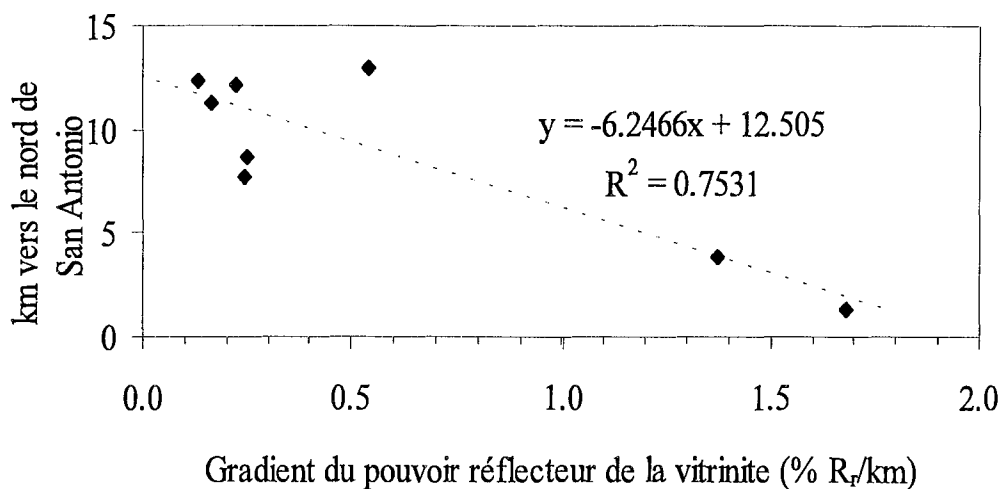


Figure III.22. Schéma avec le gradient du pouvoir réflecteur de la vitrinite en fonction de la distance vers le nord de la mine San Antonio en utilisant les données des mines Sotón, María Luisa, San Víctor, San Nicolás, Candín, Figaredo, Santiago et San Antonio, avec en plus les puits Asturias-1 et Modesta-1 du Bassin Carbonifère Central des Asturies.



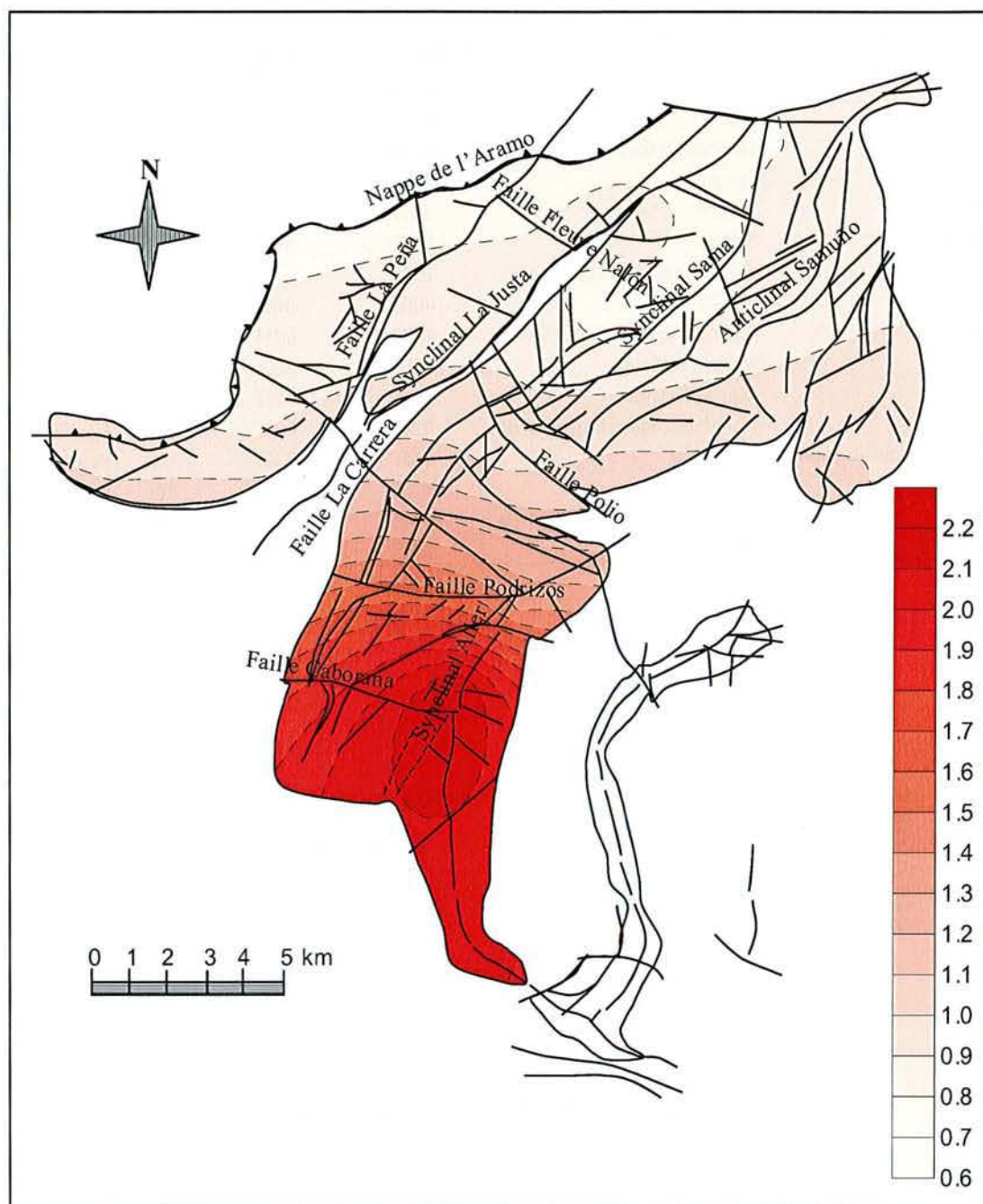


Figure III.23. Distribution du pouvoir réflecteur de la vitrinite au niveau -200 m pour les mines de charbon actives dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

carte, les valeurs de réflectance sont bas (1.0 à 0.8 %  $R_r$ ) comme dans le cas de la partie septentrionale du secteur Aller - Nalón (Figure III.23).

### **III.8.3 Géochimie organique**

#### **III.8.3.1 Matière Volatile**

En accord avec la charte de matière volatile (Figure III.24) dessinée pour le Moscovien Supérieur pour l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón Unit, la matière volatile augmente du sud vers le nord avec un minimum (14 %<sub>daf</sub>) dans la mine Aller et un maximum (40 %<sub>daf</sub>) dans la mine Sotón (Tableau III.4). La valeur de 46 %<sub>daf</sub> pour la mine Pumarabule (Tableau III.4) ne fut pas incluse dans la Figure III.24 parce que cette mine est localisée au-dessus du niveau -200 m. La forme elliptique de l'isoligne 14 %<sub>daf</sub> est une conséquence du dessin du logiciel et du manque de données et elle s'étend vers le sud à cause de la présence des anthracites (Colmenero et Prado, 1993) dans la partie méridionale du synclinal d'Aller dans le Moscovien Inférieur. La matière volatile est élevée (28 à 32 %<sub>daf</sub>) pour Riosa - Olloniego dans la partie occidentale de la carte comme dans la partie septentrionale de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón.

Les rangs du charbon (ASTM, 2001) sont aussi obtenus à partir des teneurs en matière volatile (Tableau III.4) et la carte correspondante a été dessinée (Figure III.24). Les rangs vont du charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles dès 40 à 30 %<sub>daf</sub>, au charbon bitumineux avec une teneur moyenne de volatiles de 30 à 22 %<sub>daf</sub>, au charbon bitumineux avec une teneur basse de volatiles de 22 à 14 %<sub>daf</sub>, et aux semi - anthracite et anthracite de 14 à 8 %<sub>daf</sub>. En accord avec les données obtenues dans ce travail, la carte de distribution de la matière volatile est concordante et complète les données reportées par Colmenero et Prado (1993) (Figure III.19).

#### **III.8.3.2 Analyses chimique et Rock-Eval**

Les résultats de la caractérisation chimique sont montrés dans le Tableau III.4. En général, la teneur en cendres est variable et concordante avec les observations pétrographiques antérieures. Relativement, les teneurs en cendres les plus élevées sont observées dans les couches de charbon de l'Unité Riosa-Olloniego ainsi que dans quelques couches localisées dans la partie centrale de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón (des mines María Luisa à San Víctor). Les teneurs en matières volatiles et la position des

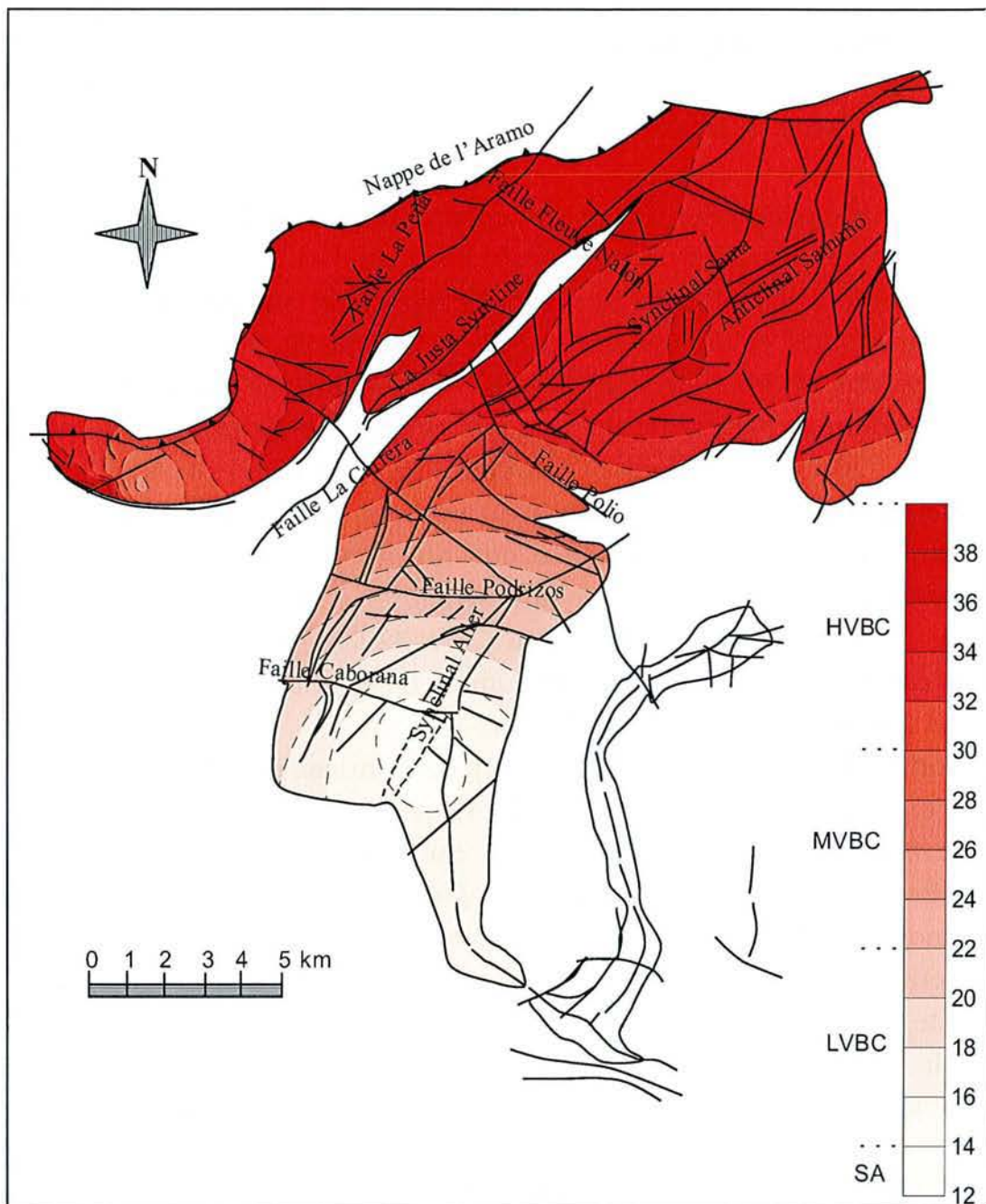


Figure III.24. Distribution de la matière volatile (% daf) des échantillons de charbon placés au niveau -200 m pour les mines de charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies. HVBC = Charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles; MVBC = Charbon bitumineux avec une teneur moyenne de volatiles; LVBC = Charbon bitumineux avec une teneur faible de volatiles; SA = Semi-anthracite.

charbons dans le diagramme de Van Krevelen confirment le rang du charbon suggéré pour le pouvoir réflecteur de la vitrinite (Figure III.25). Quelques échantillons sont localisés en dehors de la bande du charbon bitumineux. Ce peut être à cause d'un enrichissement anormal en hydrogène ou d'une diminution d'oxygène comme résultat de l'expulsion de CO<sub>2</sub> (Killops et al., 1998). Au sujet de la teneur en soufre, la majeure partie des charbons étudiés montre des concentrations faibles. Pour les charbons générés sous l'influence marine un enrichissement en soufre ne fut pas trouvé.

Les résultats par rapport aux paramètres HI, T<sub>max</sub>, S2 and S1 à partir de la pyrolyse Rock-Eval sont montrés dans la Figure III.26. Le HI est variable, de 55.6 mg HC/g TOC à 246.7 mg HC/g TOC pour les charbons les plus évolués mais c'est en accord avec les données reportées pour charbons humiques (Espitalié et al., 1985a). En général, la Figure III.26a montre pour la majorité des échantillons, un kérogène de type III formé principalement par des plantes supérieures, et deux échantillons montrent un kérogène formé probablement à partir de matériel oxydé de plantes supérieures. Les charbons ont un potentiel bas de génération d'huile, et il est probable qu'ils produiront seulement du gaz.

Les valeurs de T<sub>max</sub> varient considérablement en accord avec l'évolution du rang du charbon dans le bassin. Les données de la pyrolyse Rock - Eval montrent diverses tendances pour les échantillons de charbon avec différentes valeurs de pouvoir réflecteur de la vitrinite et provoquent différentes positions des pics S2 (Figure III.26b). Cependant, la majorité d'entre eux montre un T<sub>max</sub> dans la fenêtre de gaz, entre 460° et 503° C. En tenant compte de la forme du pic et la localisation de l'échantillon, il est clair que le rapport de chauffe varie parmi les différents échantillons, en étant plus élevé dans la partie sud que dans la partie nord du bassin. Cette observation est en accord avec l'anomalie thermique localisée dans le sud. Donc, les données de T<sub>max</sub> ont une bonne corrélation avec le R<sub>r</sub>, et suggèrent que les charbons du bassin ont eu une histoire thermique de la fenêtre à huile jusqu'à la fenêtre à gaz (Figure III.26b). La formule entre T<sub>max</sub> et R<sub>r</sub> a été calculée pour tous les échantillons analysés:

$$T_{\max} = 16.297R_r^2 + 48.69R_r + 386.78.$$

L'augmentation dans le rapport de chauffe a produit une rapide augmentation dans le T<sub>max</sub> pour les R<sub>r</sub> plus élevés.

En accord avec Teichmüller et Durand (1983), les charbons montrent surtout un potentiel de génération de gaz avec quelques échantillons seulement dans l'étape finale du potentiel de génération de l'huile. Cette initiation est confirmée par le HI vs. T<sub>max</sub> (Figure III.26c) où les lignes

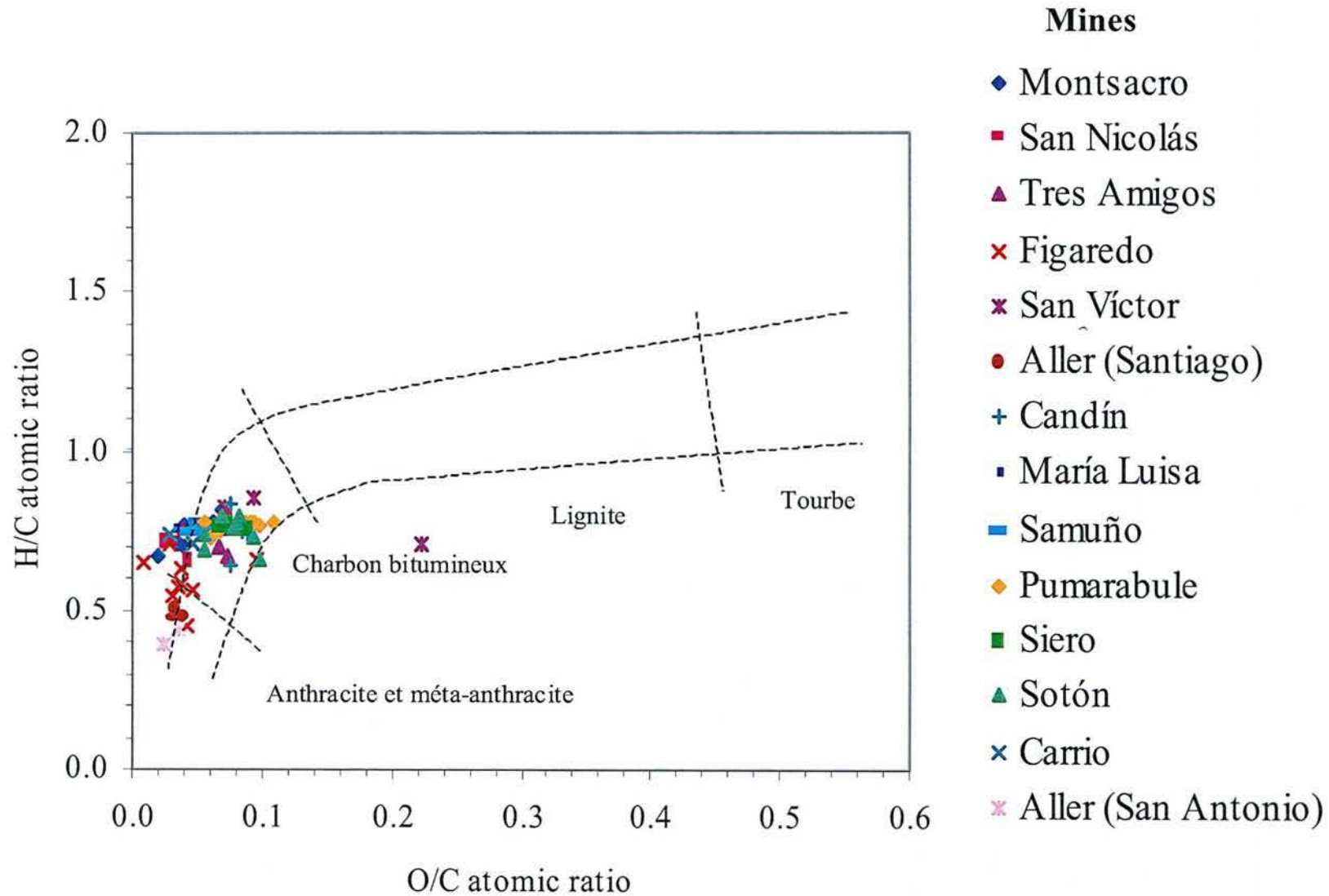


Figure III.25. Emplacement des charbons étudiés du Bassin Carbonifère Central des Asturies sur le diagramme de van Krevelen (1993).

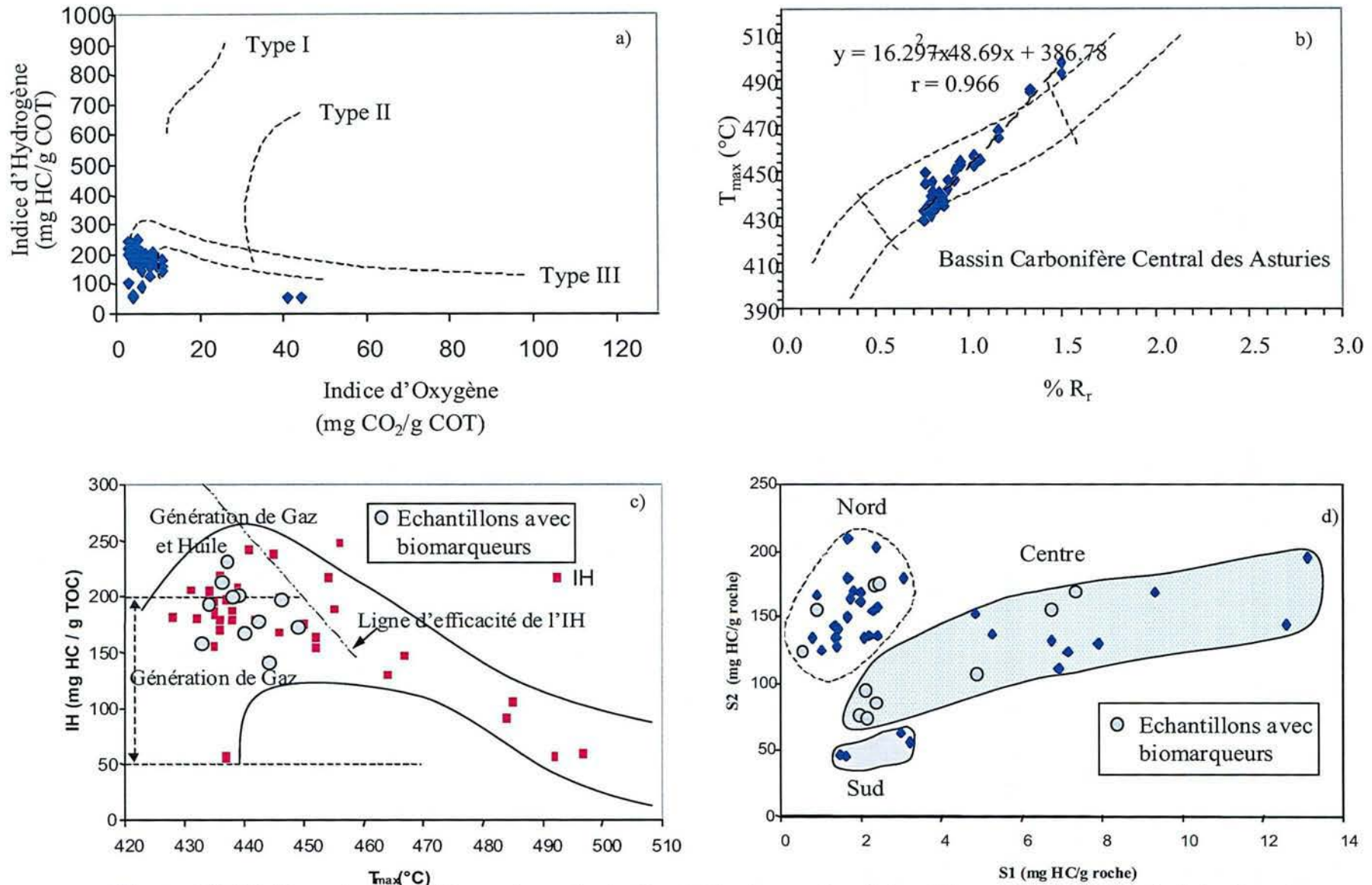


Figure III.26. Données graphiques à partir du Rock Eval pour les échantillons de charbon choisis dans les différentes mines dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne) de: a) IH en fonction de l'IO; b) T<sub>max</sub> en fonction du % R<sub>t</sub> ; c) IH en fonction du T<sub>max</sub> ; et d) pics S2 en fonction du S1.

horizontales à rayures montrent les limites du HI proposées pour la classification de kérogène par Peters et Moldowan (1993).

Les valeurs obtenues pour les paramètres S1 et S2 (Figure III.26d) comme pour BI et HI montrent clairement trois populations pour les charbons étudiés. La première population est représentée par les charbons de bas rang des mines Pumarabule et Siero de l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón, au Nord du bassin; la deuxième est représentée par les charbons de rang moyen de la partie centrale du bassin et finalement, la troisième population est représentée par les charbons les plus évolués localisés vers la partie sud du bassin.

### III.8.3.3 Analyse moléculaire

Les charbons sélectionnés pour ces analyses sont caractérisés par des rendements d'extraction faible à très faible (Tableau III.6). La composition des extraits varie mais avec une prédominance des composés polaires (61-75 %) suivi des aromatiques (12-31 %) et aliphatiques dans des proportions faibles (4-23 %). On n'a pas observé de différences entre les charbons des deux Unités.

#### III.8.3.3.1 Aliphatiques

Les distributions des *n*-alcanes sont montrées dans le Tableau III.6 et les Figures III.27a et III.27b. Tous les chromatogrammes *m/z* 57 sont unimodaux avec des maxima entre *n*C<sub>14</sub> et *n*C<sub>19</sub> ou *n*C<sub>21</sub>. Les valeurs pour les rapports A, B et C montrent que les *n*-alcanes C<sub>17</sub> à C<sub>18</sub> (A) représentent 23 à 50 % de tous les *n*-alcanes; les *n*-alcanes C<sub>19</sub> à C<sub>23</sub> (B), 26 à 38 %; et les *n*-alcanes C<sub>24</sub> à C<sub>31</sub> (C), 14 à 50 %. En accord avec Peters et Moldowan (1993) et Fleck et al. (2001), la position des maxima pourrait être attribuée au gradient thermique ou à l'apport de biomasse bactérienne ou à la biodégradation pendant le dépôt du charbon.

Les valeurs du CPI (Tableau III.6) varient de 0.99 à 1.31. Quant aux isoprénoïdes, le rapport pristane/phytane (Pr/Ph) varie de 3.84 à 8.51 tandis que les rapports Pr/*n*C<sub>17</sub> et Ph/*n*C<sub>18</sub> varient de 0.59 à 3.91 et de 0.17 à 0.45, respectivement. Ces rapports montrent que ces charbons sont dérivés d'un faciès organique similaire (Curiale et al., 2000), mais avec diverses conditions de genèse.

En considérant les diterpanes (*m/z* 123) trouvés dans les charbons (Figures III.27c et III.27d), une comparaison avec les données reportées par

Tableau III.6. Paramètres moléculaires pour quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Unité	Caudal - Naón et La Justa - Aramil									Riosa - Olbniego		
Mine	San Víctor	Sotón	San Víctor	Pumarabue	San Víctor				Siero	Pumarabue	San Nicolás	Montsacro
Paquet	Entrerregueras		Sotón		María Luisa				Generals		Canals	
Couche de charbon	Capa San Luís	Capa 5 Vetas	Capa 25	Mur Capa 25	Capa Burro	Capa 9	Capa 10	Capa 12	Capa 2 Generals	Capa Floja	Capa 7	Capa 17
Echantillon	39160	40664	39148	39151	39296	39158	39157	39154	39240	39293	39844	39967
Taux d'extrait (mg/g)	1.42	2.71	2.59	1.16	6.46	7.09	4.95	12.16	4.17	3.46	3.35	8.08
% Aliphatiques	7.45	9.52	8.39	23.09	6.90	6.34	7.67	4.40	5.19	8.17	7.49	7.68
% Aromatique	31.21	22.32	26.13	11.60	18.39	26.51	22.81	20.25	25.13	23.50	22.47	19.49
% Polaires	61.35	68.16	65.48	65.32	74.71	67.15	69.52	75.35	69.68	68.33	70.04	72.84
CPI	N.D.	1.04	1.06	1.13	1.31	0.99	1.04	1.03	1.14	1.05	1.04	1.12
Pr/C <sub>17</sub>	0.76	1.60	1.91	2.16	3.91	1.34	0.77	0.59	3.17	1.92	1.30	1.57
Ph/C <sub>18</sub>	0.17	0.27	0.40	0.33	0.45	0.27	0.22	0.17	0.45	0.40	0.29	0.25
Pr/Ph	4.67	7.52	5.03	5.94	8.28	5.93	4.22	3.84	8.51	5.44	5.58	6.83
A (%)	22.59	56.18	50.58	55.61	42.89	50.43	49.57	43.09	47.72	45.38	48.92	48.26
B (%)	27.45	27.58	32.01	29.98	38.05	27.56	27.72	35.55	28.84	31.30	26.41	32.83
C (%)	49.97	16.25	17.41	14.40	19.06	22.01	22.71	21.36	23.43	23.32	24.67	18.91
R dit	N.D.	2.28	0.99	1.44	1.65	1.32	0.75	0.92	1.36	1.12	1.49	1.14
RC <sub>31</sub>	N.D.	0.59	0.58	0.59	0.59	0.59	0.58	0.59	0.59	0.59	0.58	0.59
RC <sub>32</sub>	N.D.	0.59	0.60	0.61	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Ho/St	N.D.	18.60	9.92	12.03	10.91	17.18	5.58	14.37	19.66	36.27	12.07	18.06
%C <sub>27</sub>	N.D.	16.54	27.26	23.60	16.05	28.01	26.99	25.14	17.15	17.97	24.69	20.94
%C <sub>28</sub>	N.D.	21.31	22.92	24.68	35.40	28.85	31.27	30.19	26.85	30.10	26.98	26.72
%C <sub>29</sub>	N.D.	62.15	49.82	51.73	48.55	43.14	41.74	44.66	56.00	51.93	48.33	52.34
R1	N.D.	0.44	0.51	0.50	0.42	0.37	0.49	0.37	0.42	0.33	0.34	0.32
R2	N.D.	0.43	0.46	0.47	0.38	0.36	0.45	0.36	0.40	0.34	0.35	0.34
R*	N.D.	0.41	0.45	0.44	0.37	0.39	0.42	0.38	0.38	0.36	0.37	0.35
MPI-1	0.87	0.75	0.65	0.44	0.66	0.76	0.73	0.80	0.56	0.60	0.67	0.63
% R <sub>t</sub>	0.77	0.89	0.51	0.58	0.78	0.77	0.89	0.78	0.71	0.82	0.84	0.84

Voir Tableau III.7 pour les formules.



Tableau III.7. Formules pour les paramètres moléculaires utilisées dans le Tableau III.6.

N.D. = Non déterminé

**CPI** = Carbon preference index =  $\frac{[(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})] + [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]}{2}$

**Pr** = Pristane; **Ph** = Phytane; % **C<sub>27</sub>** =  $(C_{27} * 100) / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ ; % **C<sub>28</sub>** =  $(C_{28} * 100) / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ ; % **C<sub>29</sub>** =  $(C_{29} * 100) / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$

**A (%)** =  $\{S(C_{17}:C_{19}) / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$ ; **B (%)** =  $\{S(C_{20}:C_{23}) / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$ ; **C (%)** =  $\{S(C_{24}:C_{34}) / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$

**R<sub>dit</sub>** = (19-Norisopimarane + Iso-Pimarane + 16a-Kaurane) / (Ent-Beyerane + 16β-Phyllocladane + 16a-Phyllocladane)

**RC<sub>31</sub>** = [22S 17a (H) 21B (H)-Homohopane (C<sub>31</sub>)] / {[22S 17a (H) 21B (H)-Homohopane (C<sub>31</sub>)] + [22R 17a (H) 21B (H)-Homohopane (C<sub>31</sub>)]}

**RC<sub>32</sub>** = [22R 17a (H) 21B (H)-Bishomohopane (C<sub>32</sub>)] / {[22R 17a (H) 21B (H)-Bishomohopane (C<sub>32</sub>)] + [22S 17a (H) 21B (H)-Bishomohopane (C<sub>32</sub>)]}

**Ho/St** = Hopane/Sterane ratio

**R1** = [24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] / {[24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14a, 17β-cholestane (20R) - C<sub>29</sub>]}

**R2** = {[24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>]} / {[24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] +

[24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20R) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14a, 17β-cholestane (20R) - C<sub>29</sub>]}

**R\*** = [14a, 17a-cholestane (20S) - C<sub>27</sub>] + [14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>27</sub>] + [24-Méthyl-14a, 17a-cholestane (20S) - C<sub>28</sub>] + [24-Méthyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>28</sub>] +

[24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] / {[14a, 17a-cholestane (20S) - C<sub>27</sub>] + [14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>27</sub>] +

[24-Méthyl-14a, 17a-cholestane (20S) - C<sub>28</sub>] + [24-Méthyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>28</sub>] + [24-Ethyl-14a-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] +

[24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C<sub>29</sub>] + {[14β, 17β-cholestane (20R) - C<sub>27</sub>] + [14a, 17a-cholestane (20R) - C<sub>27</sub>] + [24-Méthyl-14β, 17β-cholestane (20R) - C<sub>28</sub>] +

[24-Méthyl-14a, 17a-cholestane (20R) - C<sub>28</sub>] + [24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20R) - C<sub>29</sub>] + [24-Ethyl-14a, 17β-cholestane (20R) - C<sub>29</sub>]}

**MP<sub>L1</sub>** = 1.5 \* (3-Méthyl-Phénanthrène + 2-Méthyl-Phénanthrène) / (Phénanthrène + 9-Méthyl-Phénanthrène + 1-Méthyl-Phénanthrène)

% **R<sub>r</sub>** = **Vitrinite reflectance**

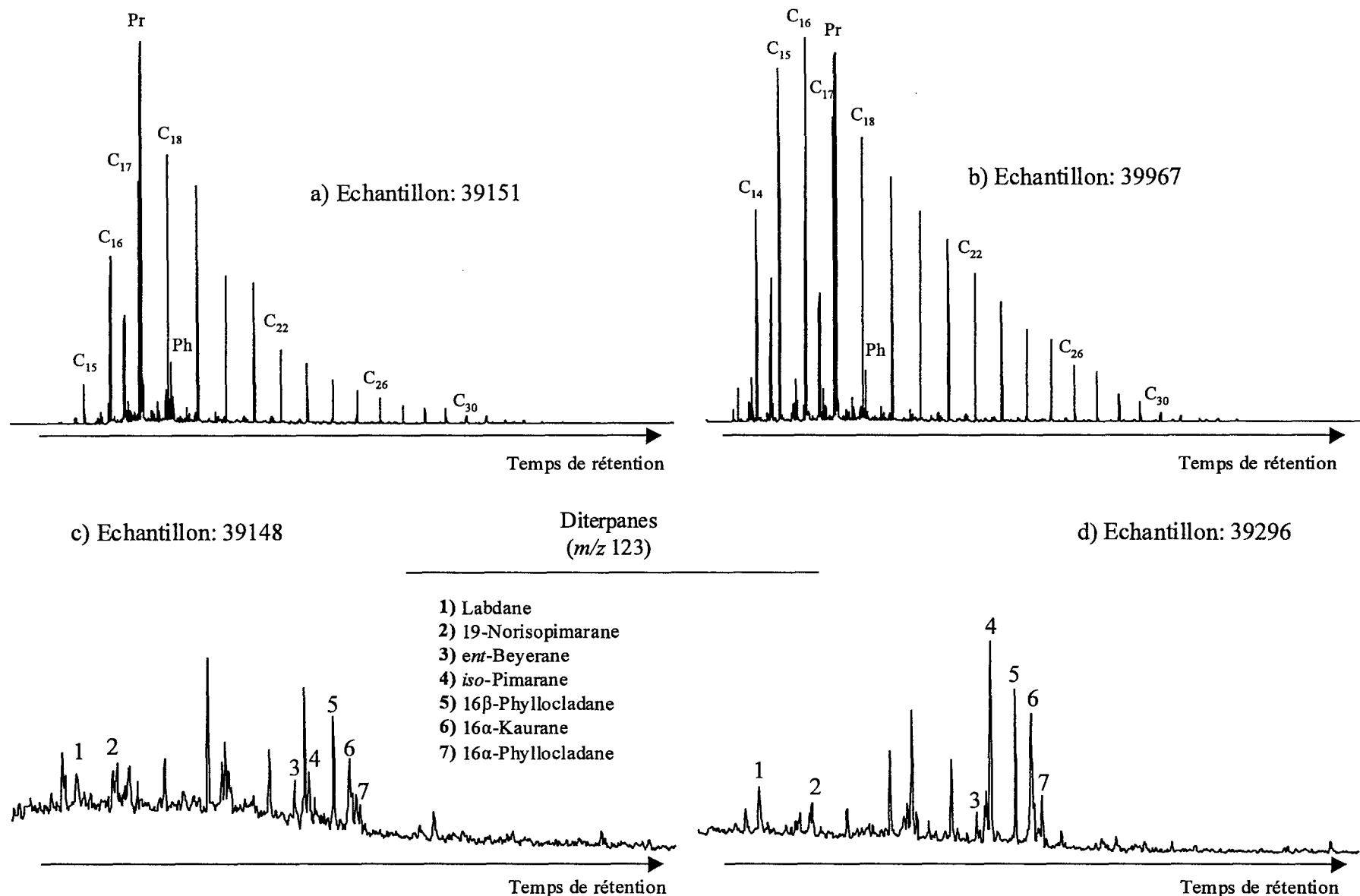


Figure III.27. Distributions typiques des échantillons de charbon choisis du Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne): a) et b) *n*-alcanes ( $m/z$  57); c) et d) diterpanes ( $m/z$  123).

Noble et al. (1985a, b) fut réalisée. Les charbons asturiens ont été séparés en divers groupes de diterpanes et le rapport  $R_{dit}$  a été calculé en accord avec la formule de Fleck (2001) et Fleck et al. (2001):

$$R_{dit} = (19\text{-Norisopimarane} + \text{Iso-Pimarane} + 16\alpha\text{-Kaurane}) / (\text{Ent-Beyerane} + 16\beta\text{-Phyllocladane} + 16\alpha\text{-Phyllocladane})$$

Les charbons montrent des valeurs de  $R_{dit}$  entre 0.75 et 2.28 (Tableau III.6). Trois groupes de données ont été décrits pour le Bassin de Lorraine, France (Fleck, 2001; Fleck et al., 2001) et le Bassin de Donets, Ukraine (Sachsenhofer et al., 2003). Les mêmes groupes ont été trouvés pour le Bassin Carbonifère Central des Asturies. Ces groupes sont:

i) Groupe I avec *ent*-beyerane > 16 $\alpha$ -kaurane > *iso*-pimarane, *ent*-beyerane > 16 $\beta$ -phyllocladane > 16 $\alpha$ -kaurane, *ent*-beyerane > *iso*-pimarane > 16 $\alpha$ -kaurane, et *ent*-beyerane > 19-norisopimarane > 16 $\beta$ -phyllocladane, et  $R_{dit}$  < 1.1 pour les "Paquets María Luisa" et "Sotón" dans la carrière de San Víctor;

ii) Groupe II avec 16 $\alpha$ -kaurane > *iso*-pimarane > 16 $\beta$ -phyllocladane, and *iso*-pimarane > 16 $\alpha$ -kaurane > 16 $\beta$ -phyllocladane, et  $R_{dit}$  > 1.5 pour les "Paquets María Luisa" et "Enterrerregueras" dans les mines Pumarabule et Sotón; et finalement,

iii) Groupe III avec 16 $\alpha$ -kaurane > *iso*-pimarane > 16 $\beta$ -phyllocladane, *iso*-pimarane > *ent*-beyerane > 16 $\alpha$ -kaurane, et *ent*-beyerane > 16 $\alpha$ -kaurane > *iso*-pimarane, et  $R_{dit}$  = 1.1 à 1.4 pour les "Paquets Canales", "Generalas", "María Luisa" et "Sotón" dans les mines San Nicolás, Montsacro, Siero, Pumarabule et la carrière San Víctor.

Les hopanes montrés dans les chromatogrammes  $m/z$  191 (Figures III.28a et III.28b), ont une distribution unimodale et un maximum dans le hopane C<sub>30</sub>. Le rapport hopane/stérane pourrait représenter une mesure de l'activité bactérienne par rapport au dépôt et à l'influence de la matière organique terrestre et algale. Les rapports hopanes/stéranes montrent des valeurs de 6 à 36. Ce type de variation pourrait représenter une activité bactérienne en même temps que le dépôt et l'influence de la matière organique terrestre (Fleck et al., 2001), ou l'influence d'un gradient thermique sur le bassin (Elie et al., 2000).

Les résultats de l'identification des stéranes ( $m/z$  217) sont montrés dans le Tableau III.6 et les Figures III.28c et III.28d. Le Tableau présente les pourcentages de C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> et C<sub>29</sub> ainsi que les rapports R1, R2 et R\*. A partir d'une analyse de la distribution des stéranes dans les charbons étudiés, deux groupes peuvent être différenciés:

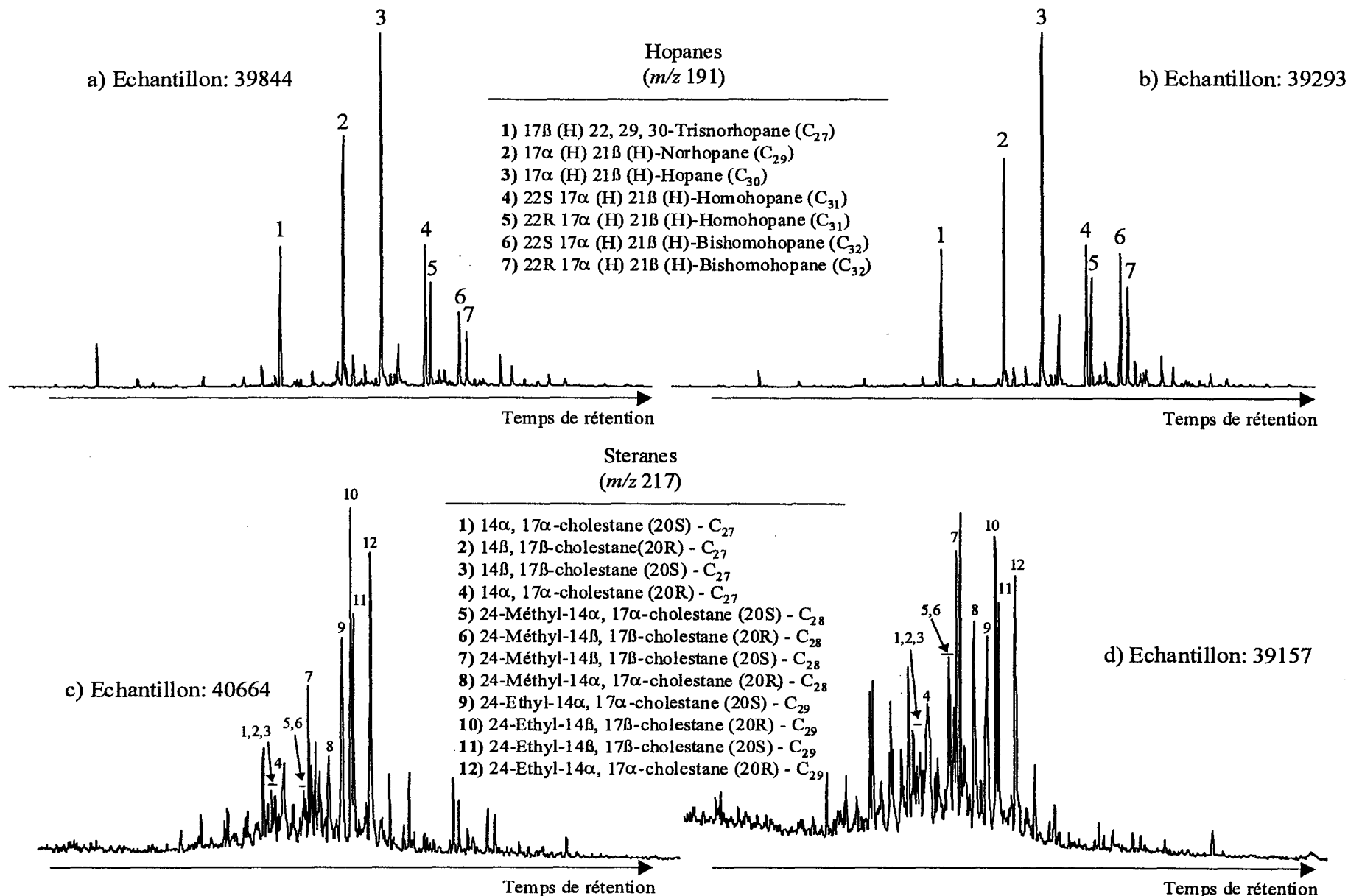


Figure III.28. Distributions typiques des échantillons de charbon choisis du Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne): a) and b) hopanes (m/z 191); c) and d) steranes (m/z 217).

i) Groupe I avec un maximum à C<sub>29</sub> (48 à 62 %), ensuite C<sub>28</sub> (21 à 35 %) ou C<sub>27</sub> (16 à 27 %) pour 8 échantillons qui sont représentatifs de tous les "Paquets"; et

ii) Groupe II avec un maximum à C<sub>29</sub> (42 à 45 %), ensuite C<sub>28</sub> (29 à 31 %), suivi par C<sub>27</sub> (25 à 28 %) pour les 3 échantillons du "Paquet María Luisa". En plus de l'influence de l'activité microbienne, la maturité thermique peut aussi être responsable de ces variations (Seifert et Moldowan, 1986; Elie et al., 2000).

### III.8.3.3.2 Aromatiques

Le phénanthrène, méthylphénantrènes et di - méthylphénantrènes ont été trouvés (Figure III.29) dans les charbons choisis et l'indice MPI (Indice Méthylphénantrène (methylphenanthrene index)) a été calculé.

Naphtalène, méthylnaphtalènes, di- et triméthylnaphthalènes, méthyldibenzofuranes, fluoranthène et pyrène, benzofluoranthène, benzo[e]pyrène et benzo[a]pyrène ont aussi été trouvés dans les modes "Fullscan" et SIM pour les *m/z* 128, 142, 156, 170, 202, 252, 228 et 219. Des mesures quantitatives n'ont pas été faites sur les aromatiques et on n'a pas observé une augmentation des surfaces des pics de pyrène, benzo[e]pyrène et benzo[a]pyrène avec l'augmentation du contenu en inertinite. Le groupe de triterpenoïdes arborane/fernane a été détecté en petites quantités dans quelques échantillons du Moscovien Supérieur (Westphalien D) du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

### III.8.4 Paléotempératures

Les paléotempératures dessinées pour la carte montrée dans la Figure III.30 pour les charbons du Moscovien Supérieur (Westphalien D) sont calculées en suivant la procédure de Bostick et al. (1979) qui ont étudié le rapport entre le temps effectif de chauffe, la température maximale de la roche et le pouvoir réflecteur de la vitrinite. Une durée de 1 Ma (qui sera discutée dans le Chapitre V) a été calculée pour cette carte de paléotempérature (Figure III.30) qui montre une diminution dans la température du sud (245° C) jusqu'au nord (160° C). Pour un temps effectif d'échauffement de 10 Ma, les paléotempératures seraient 40° plus basses.

Les paléotempératures ont aussi calculés en accord à la méthode de Disnar (1986) en utilisant les données du Bassin Carbonifère Central des Asturies:

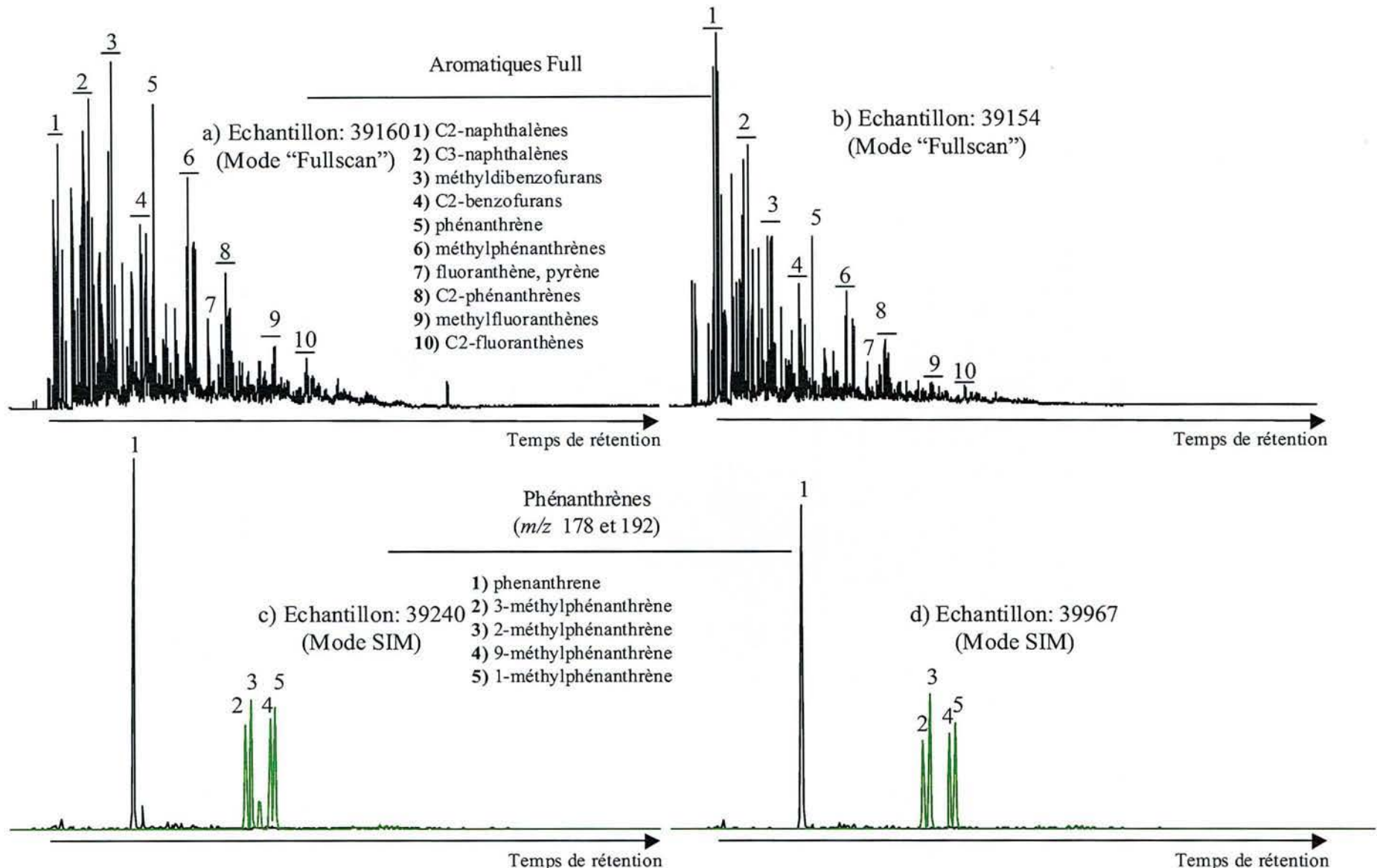


Figure III.29. Distributions typiques aromatiques ("Fullscan" et SIM de  $m/z$  178 et 192) des échantillons de charbon choisis du Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne).

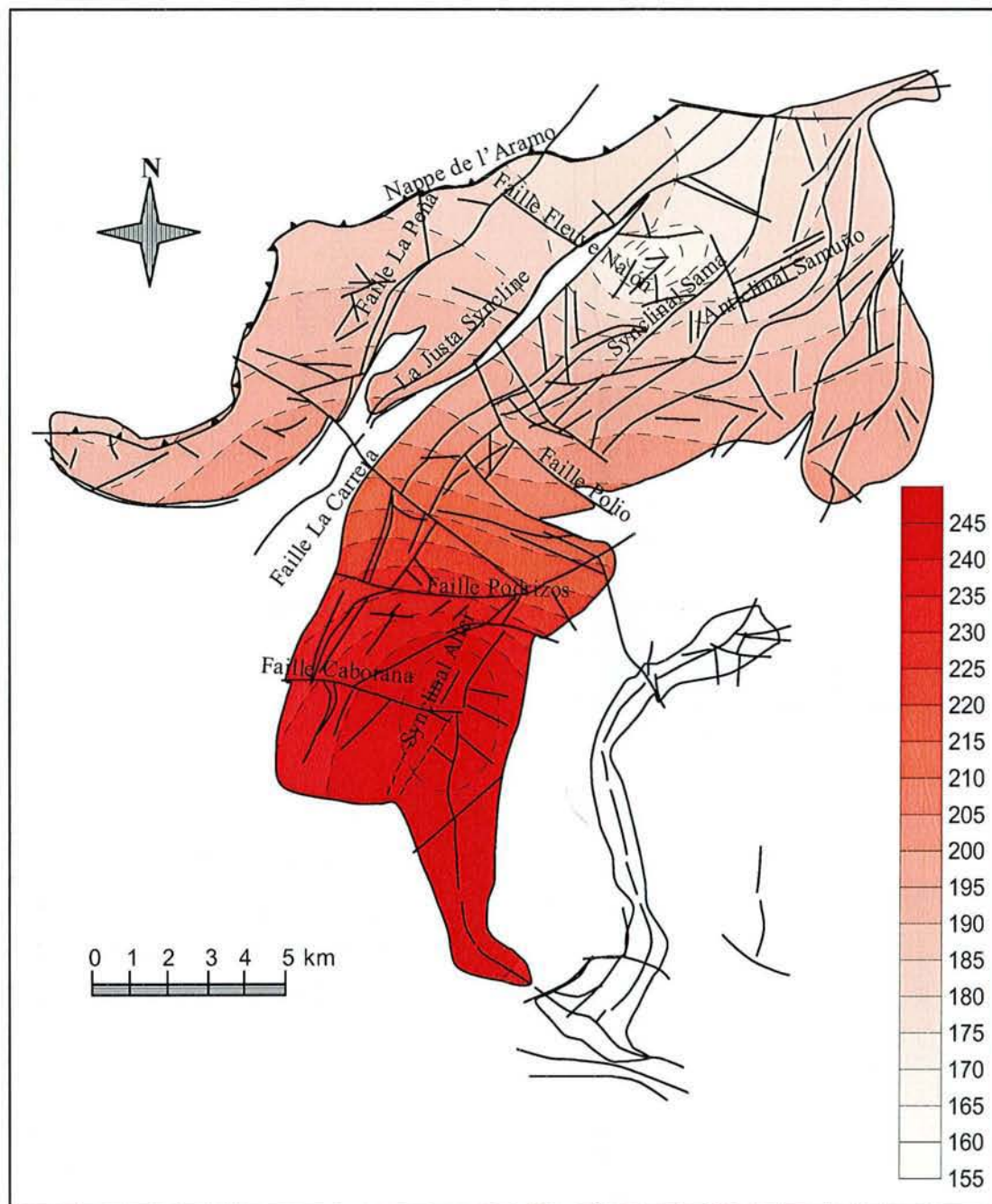


Figure III.30. Distribution de la paléotempérature avec une durée de 1 Ma dans les échantillons de charbon au niveau -200 m pour les mines de charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies en utilisant le procédé décrit par Bostick et al. (1979).

Gradient vertical = 25° C/km,  
gradient Rock-Eval = 25° C/min,  
gradient de subsidence = 1 km/Ma,  
durée d'échauffement = 6 Ma.

Le rapport entre Paléotempérature et  $T_{\max}$  a été calculé en utilisant les données du Tableau III.8:

$$\text{Paleotemperature (° C)} = 0.6327T_{\max} - 158.07.$$

Cette équation peut être utilisée jusqu'à  $T_{\max} = 530^\circ \text{ C}$  correspondant à la paléotempérature de  $177^\circ \text{ C}$  qui représente le valeur maximum de  $T_{\max}$  qui peut être mesuré par le Rock-Eval. Les valeurs de  $R_r$  (Tableau III.9) ont été convertis en  $T_{\max}$ , et ensuite en paléotempératures (Tableau III.9). Il y a une bonne corrélation entre les  $T_{\max}$  mesurées et les  $T_{\max}$  calculées.

Les paléotempératures (Tableau III.9) ont aussi été calculées d'après les méthodes de Barker et Goldstein (1990), Barker et Pawlewicz (1986, 1994), et Sweeney et Burnham (1990).

Barker et Goldstein (1990) ont calculé l'équation suivante:

$$\ln(R_{\max}) = 0.00811(\text{Th}) - 1.26$$

où  $R_{\max}$  est la réflectance de la vitrinite et Th est le mode ou moyenne des températures de homogénéisation en degrés Celsius des inclusions aqueuses en calcite. Les durées de chauffe furent de  $10^4$  à  $10^7$  années pour les échantillons choisis. Barker et Pawlewicz (1986, 1994) ont utilisé aussi d'autres formules (Tableau III.9).

Sweeney et Burnham (1990) ont décrit une version d'un modèle de maturation de la vitrinite, nommé EASY % RO, en utilisant une équation d'Arrhenius avec une distribution des énergies d'activation. Les paléotempératures ont été calculées avec ce modèle pour une durée de 1 Ma, 5 Ma et 10 Ma. Les pentes d'EASY % RO sont plus faibles que les courbes de Bostick et al. (1979).

Toutes les paléotempératures calculées (Tableau III.9) ont été comparées pour les mines de Aller (Santiago, %  $R_r = 2.22$ ) et Pumarabule (%  $R_r = 0.79$ ). Pour les valeurs le plus élevés de %  $R_r$ , les paléotempératures calculées par Barker et Goldstein (1990) et Bostick et al. (1979) pour 1 Ma sont plus élevées que celles obtenus par Sweeney et Burnham (1990) pour 1 à 10 Ma, Bostick et al. (1979) pour 10 Ma et Disnar (1986) pour 6 Ma. Pour les valeurs le plus faibles, les paléotempératures calculées par Barker et Goldstein (1990), Bostick et al. (1979) pour 10 Ma, Sweeney et Burnham (1990) pour 1 à 10 Ma et Disnar (1986) pour 6 Ma sont plus basses que celles par Bostick et al. (1979) pour 1 Ma. Les valeurs calculés par Barker et Goldstein (1990) sont comparables aux valeurs de Bostick et al. (1979) à 1



Tableau III.8. Données de Rock-Eval pour quelques échantillons choisis de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

Mine	Clef INCAR	R <sub>p</sub> (%)	S1 (mgHC/g R)	S2 (mgHC/g R)	S3 (mgCO <sub>2</sub> /g R)	T <sub>max</sub> (° C)
San Víctor	39160	0.51	0.06	43.75	3.61	468
San Víctor	39150	0.65	0.06	120.02	3.61	474
San Víctor	39160	0.77	0.09	143.42	3.65	470
San Víctor	39155	0.85	0.00	8.05	26.87	473
Figaredo	39169	1.16	0.83	163.39	3.93	496
Figaredo	39166	1.35	0.66	108.34	4.19	514
Figaredo	39162	1.50	0.13	37.68	3.61	529

Tableau III.9. Données utilisées pour la construction des cartes de paléotempératures.

Mine	% R <sub>r</sub>	Matière volatile (% <sub>dat</sub> )	Paléotempérature								
			pour 10 Ma. (°C)	pour 1 Ma. (°C)	après Rock-Eval (°C)	(°C) <sup>1</sup>	(°C) <sup>2</sup>	(°C) <sup>3</sup>	pour 1 Ma. (°C) <sup>4</sup>	pour 5 Ma. (°C) <sup>4</sup>	pour 10 Ma. (°C) <sup>4</sup>
MONTSACRO	1.00	32.95	156	200	153	135	152	155	156	145	141
SAN NICOLÁS	0.92	37.80	198	192	149	129	142	145	150	140	136
TRES AMIGOS	0.97	30.79	154	198	152	133	149	152	155	144	139
FIGAREDO	1.42	22.34	180	220	171	164	197	199	181	169	165
FIGAREDO	1.46	25.31	182	222	173	166	201	202	183	172	167
MODESTA-1 (PUITS)	0.60	∞	114	150	136	94	87	92	110	100	96
ASTURIAS-1 (PUITS)	0.80	∞	134	175	144	117	124	128	140	129	125
TURÓN S	1.40	∞	178	220	170	163	195	197	180	168	164
TURÓN N	0.90	∞	144	190	149	127	139	142	149	139	134
ALLER (SANTIAGO)	2.22	16.70	212	250	205	200	254	254	215	202	198
ALLER (SAN ANTONIO)	2.15	12.60	210	248	202	197	250	250	212	200	195
ALLER (SAN ANTONIO)	2.12	13.46	208	246	201	196	248	248	211	199	194
CANDÍN	0.90	31.23	140	180	149	127	138	142	149	139	134
MARÍA LUISA	0.86	38.42	140	184	147	123	133	137	146	135	131
MARÍA LUISA	0.91	34.47	146	190	149	128	140	144	150	140	135
SAMUÑO	0.94	35.82	150	194	150	130	144	147	153	142	138
SAMUÑO	0.96	35.76	152	196	151	132	147	151	154	143	139
PUMARABULE	0.86	35.20	140	182	147	123	133	137	146	135	131
PUMARABULE	0.79	39.39	133	172	144	116	122	126	139	128	124
SOTÓN	0.88	40.15	143	188	148	126	136	140	147	137	132
SOTÓN	0.94	37.71	151	194	150	131	144	148	153	142	138
CARRIO	1.00	33.13	156	200	153	135	152	155	156	145	141

<sup>1</sup> Barker et Pawlewicz, 1994a:  $T_{\max}$  (°C) =  $(\ln(R_r)+1.68)/0.0124$ <sup>2</sup> Barker et Pawlewicz, 1994b:  $T_{\max}$  (°C) =  $(\ln(R_r)+1.19)/0.00782$ <sup>3</sup> Barker et Goldstein, 1990:  $T_{\max}$  (°C) =  $(\ln(R_r)+1.26)/0.00811$ <sup>4</sup> Sweeney et Burnham, 1990: EASY % R<sub>o</sub> model

Ma pour les valeurs plus élevés et à 10 Ma pour les valeurs plus basses, parce que les données calculées d'après Barker et Goldstein (1990) sont obtenues à partir d'une moyenne des échantillons avec différentes durées de chauffe. Les valeurs calculées d'après Sweeney et Burnham (1990) à 1 et à 10 Ma sont comparables à celles d'après Bostick et al. (1979) à 10 Ma et de Disnar (1986) à 6 Ma parce que la pentes des courbes d'EASY % Ro changent plus lentement que les courbes de Bostick et al. (1979).

Une carte (Figure III.31) construite en utilisant la méthode de Sweeney et Burnham (1990) à 5 Ma est proche de la carte (Figure III.32) qui serait produite avec la méthode de Disnar (1986). Une carte (Figure III.33) fut aussi construite en utilisant les valeurs calculées par Barker et Goldstein (1990) parce qu'elles sont différentes de celles obtenues par les autres méthodes.

### **III.8.5 Pyrolyse confinée**

#### **III.8.5.1 Pétrographie**

Les charbons originaux sélectionnés du "Paquet María Luisa" de la mine Pumarabule montrent une teneur élevée de vitrinite (82.8 % vol.; Piedad-Sánchez et al., 2004b) et faible en matière minérale (4.6 % vol.), et une prédominance de collotelinite et collodetrinite suivie des autres macéraux (par exemple, sporinite et resinite; Piedad-Sánchez et al., 2004b). L'expérience de laboratoire montre une teneur élevé en vitrinite et une augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite avec la température et le temps (Figures III.34a et III.34c, Tableau III.10). L'augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite et ainsi du niveau de maturation implique une variation dans la composition de l'huile (aliphatiques, aromatiques et polaires) et du gaz (Figure III.34b). En accord avec la Figure III.34b, la génération maximale de l'huile correspond à %  $R_r$  = 1.5, d'après cette valeur, la diminution d'extrait pourrait être expliquée par le craquage secondaire et la subséquente formation du gaz. Donc la composition pétrographique des pyrolisats solides montrés dans le Tableau III.10 change pendant la maturation artificielle. Ainsi dans ce travail, le pic de génération de l'huile commencerait avant 300° C et %  $R_r$  = 1.17, et le pic maximal de génération de l'huile correspondrait à un bond de la houillification où les macéraux sont soumis à de notoires changements chimiques et physiques incluant la rapide génération de produits liquides à 330° C et %  $R_r$  = 1.5. Ensuite, la courbe de génération de l'huile montre une rapide diminution à cause du craquage

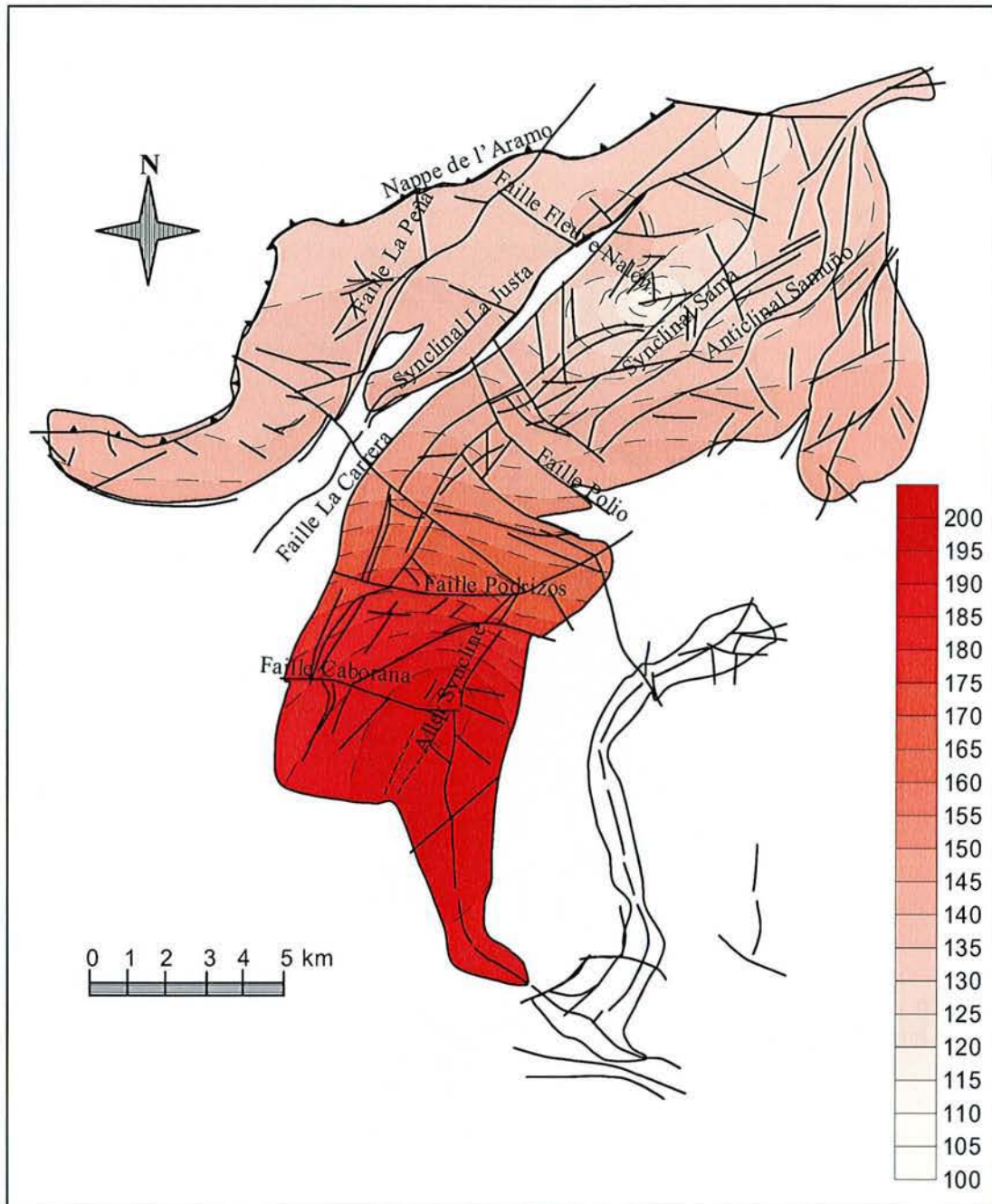


Figure III.31. Distribution de la paléotempérature en accord avec Sweeney et Burnham (1990) et adapté au Bassin Carbonifère Central des Asturies au niveau -200 m.

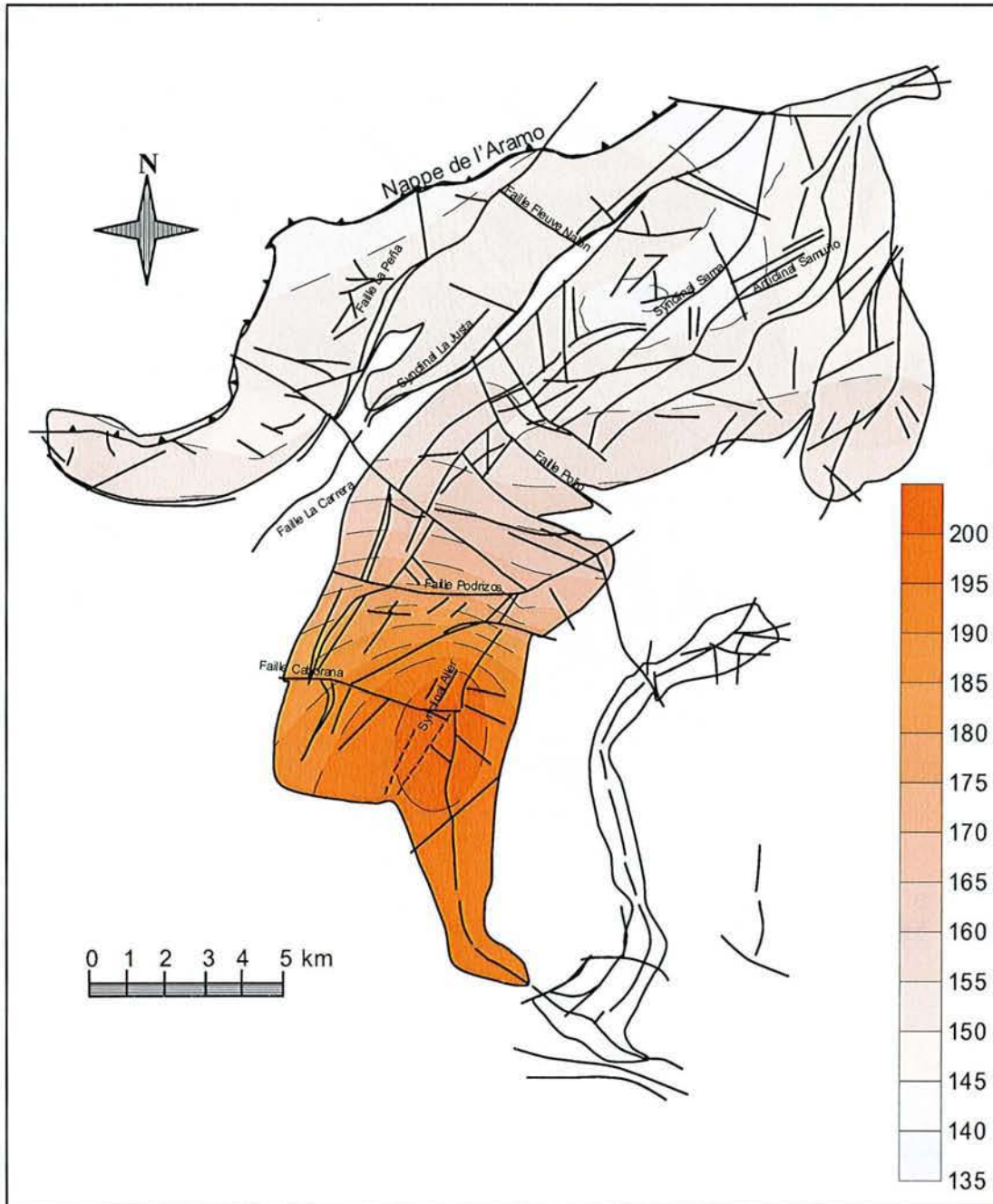


Figure III.32. Distribution de la paléotempérature pour les échantillons localisés dans le niveau -200 m d'après le procédé de Disnar (1986) et adapté au Bassin Carbonifère Central des Asturies.

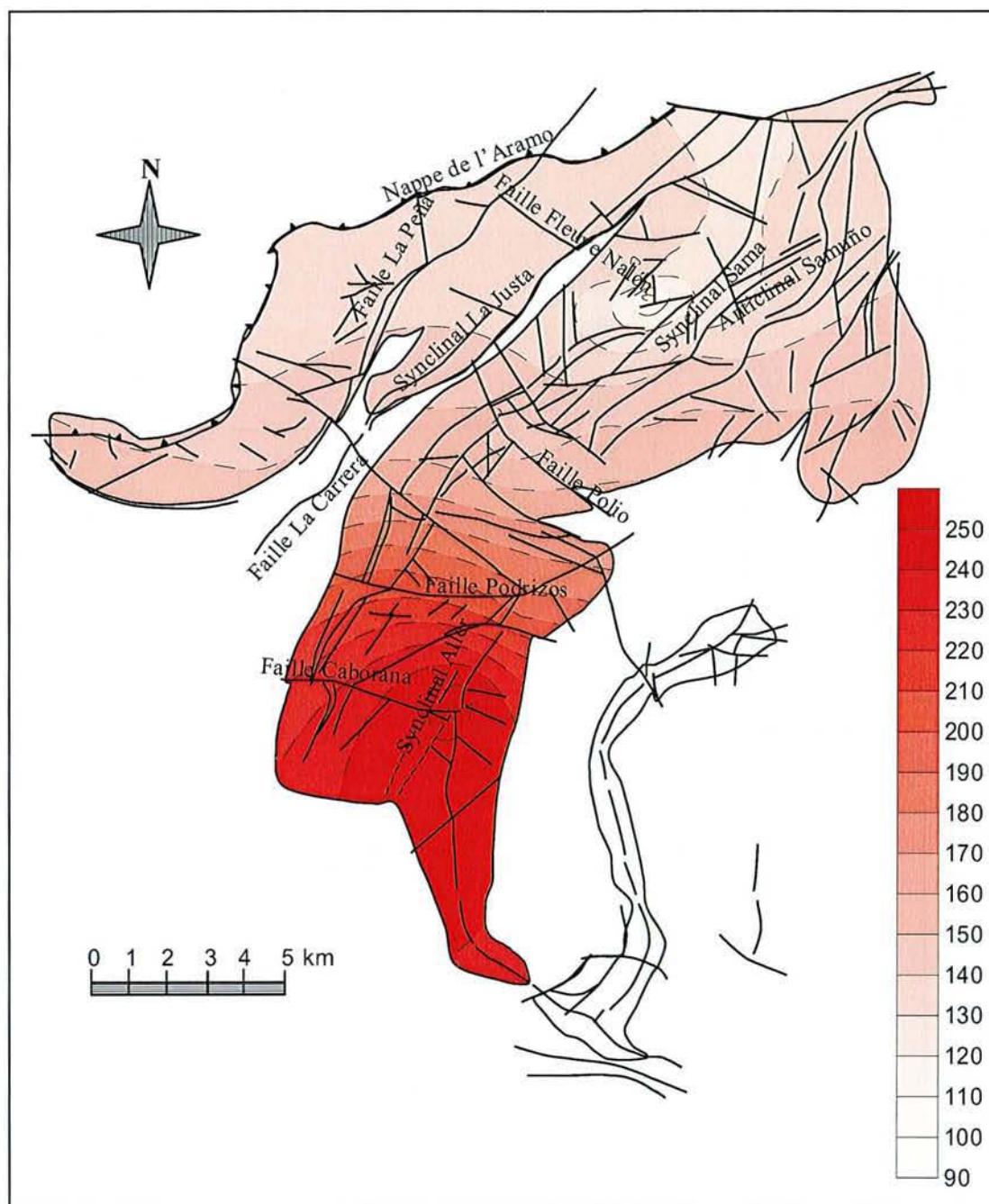


Figure III.33. Distribution de la paléotempérature d'après Barker et Goldstein (1990) et adapté au Bassin Carbonifère Central des Asturies au niveau -200 m.

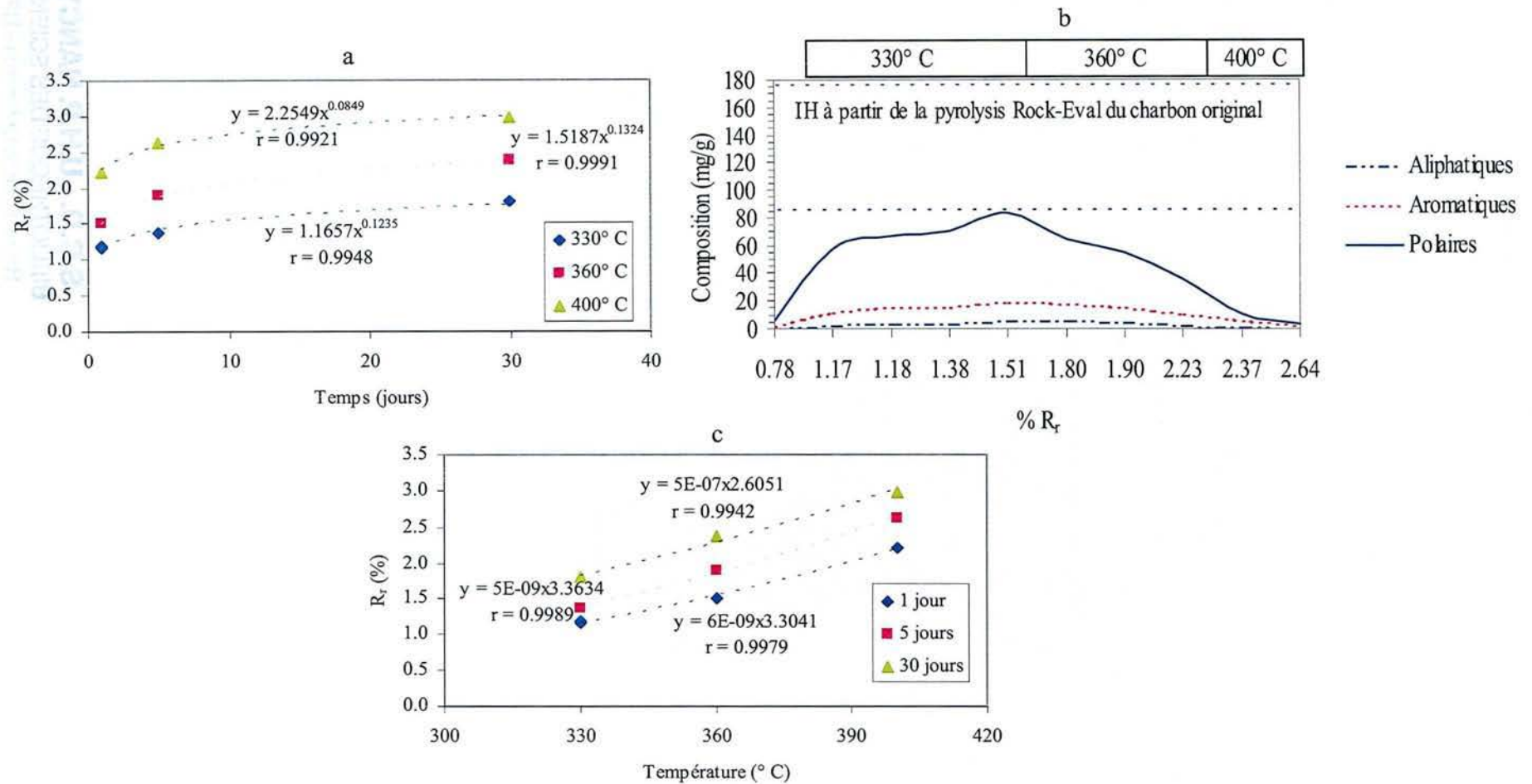


Figure III.34. a) %  $R_r$  en fonction du temps, b) Composition calculée, et c) %  $R_r$  en fonction de la température à partir de la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

Tableau III.10. Données pétrographiques des résidus solides après la pyrolyse confinée pour un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies).

T (° C)	Temps (h)	Vitrinite (%)	Liptinite (%)	Inertinite (%)	Matière minérale (%)	Vitrinite (% mmf)	Liptinite (% mmf)	Inertinite (% mmf)	% R <sub>r</sub>
330	24	80.6	0.0	1.2	18.2	98.5	0.0	1.5	1.18
330	24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.17
330	120	89.0	0.0	1.4	9.6	98.5	0.0	1.5	1.38
330	720	82.4	0.0	1.4	16.2	98.3	0.0	1.7	1.80
360	24	88.6	0.4	2.4	8.6	96.9	0.4	2.6	1.51
360	120	90.6	0.0	1	8.4	98.9	0.0	1.1	1.90
360	720	86.8	0.0	0.6	12.6	99.3	0.0	0.7	2.37
400	24	86.8	0.0	2.4	10.8	97.3	0.0	2.7	2.23
400	120	91.0	0.0	1.0	8.0	98.9	0.0	1.1	2.64
400	720	91.2	0.0	0.6	8.2	99.3	0.0	0.7	2.98

nd = Non déterminé



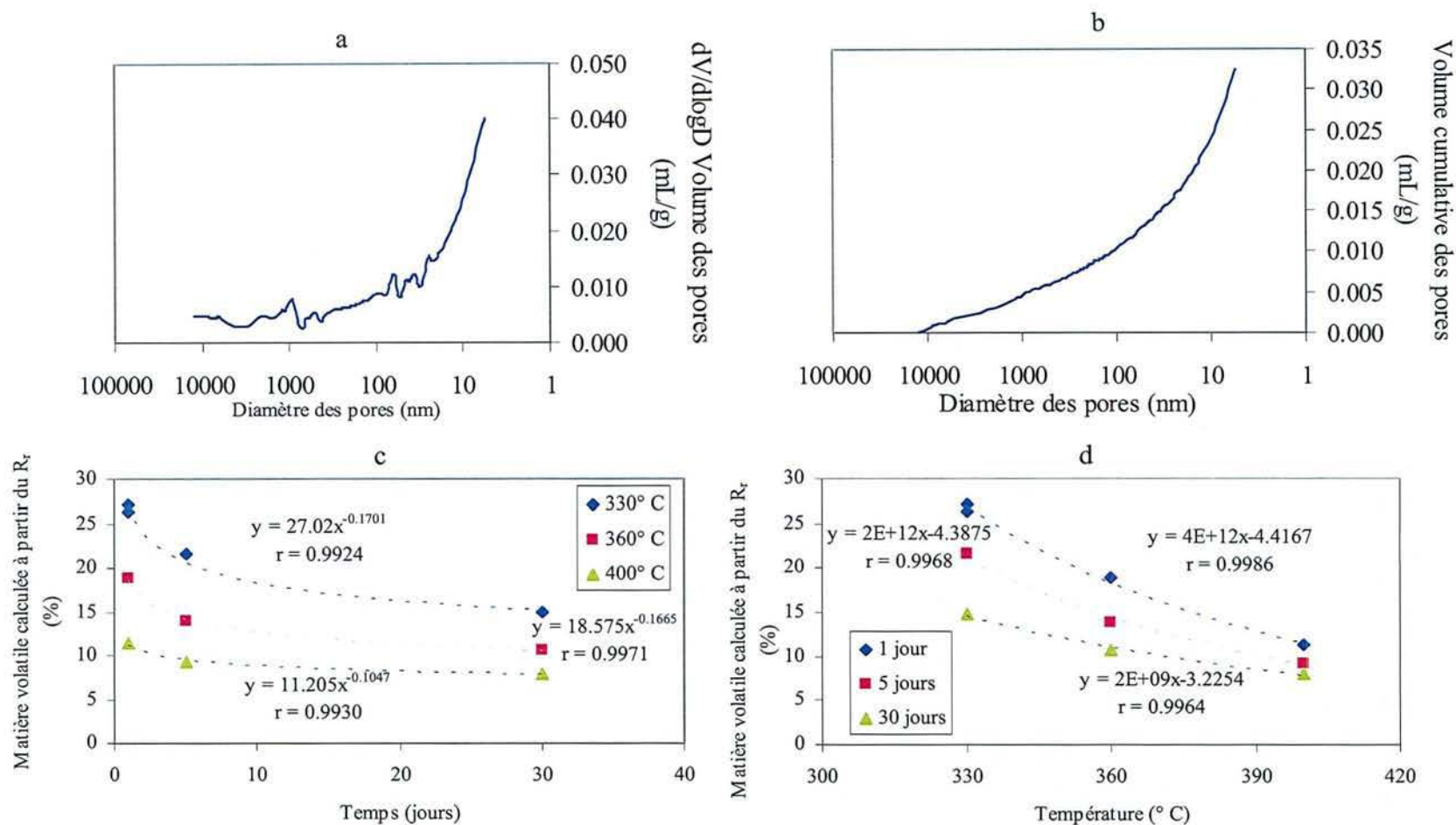


Figure III.35. Porosité initiale avec Hg (a et b) et matière volatile calculée (c et d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

thermique de l'huile préalablement générée (Stach et al., 1982; Behar et al., 1995, 1997; Taylor et al., 1998; Han et al., 2001).

Les Figures III.35a et III.35b montrent les données de porosité après l'injection de mercure sur un échantillon de charbon de la mine Pumarabule ("Paquet María Luisa"). L'échantillon de charbon présente une porosité de 3.95 % et un volume de pores de 0.031 g/cm<sup>3</sup>, avec une densité totale ("bulk" density; diamètre de pore < 12 µm) de 1.288 g/cm<sup>3</sup>, et une densité réelle ("true" density; diamètre de pore < 6 nm) de 1.341 g/cm<sup>3</sup>. Dans ce cas, la porosité de l'échantillon de charbon permettrait que le mécanisme de diffusion active (Stainforth et Reinders, 1989) agisse sur les effets du fractionnement des composés observés dans les résidus solides.

Des pores de tailles différentes furent observés sous le microscope dans les résidus solides (Figure III.36). Ils commencent à apparaître à partir de la température de 330° C et ils sont de plus en plus grands pour la température de 400° C. Le développement de vacuoles est faible à 330° C, et il est plus intense dès 400° C, en indiquant une génération du gaz et une expulsion faibles au début du procédé de chauffage, et plus rapide en fin.

### **III.8.5.2 Le pouvoir réflecteur de la vitrinite et la maturation**

En accord avec les données du pouvoir réflecteur de la vitrinite (0.78 %; Piedad-Sánchez et al., 2004a, b), le charbon original bitumineux avec une teneur élevée de volatiles (Figure III.36; Tableau III.10) est dans un stade de maturité équivalent à la fenêtre à huile.

Par ailleurs, les mesures du pouvoir réflecteur aléatoire moyen de la vitrinite dans les résidus solides (Figures III.34a, III.34c, et III.36; Tableau III.10) vont de 1.2 à 3.0 % R<sub>r</sub>, et le rang du charbon varie du charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles à l'anthracite (Teichmüller, 1987; Taylor et al., 1998; ASTM, 2001). Cette tendance correspond à une maturation de la fenêtre tardive à huile et à la fenêtre de gaz sec. A 400° C, les résidus solides montrent une augmentation dans le développement des vacuoles à cause de la perte de volatiles (Figure III.35 et III.36). Pour les résidus solides, la matière volatile calculée à partir des histogrammes du pouvoir réflecteur de la vitrinite présentent des valeurs très faibles en accord avec le rang du charbon.

A partir du diagramme de van Kravelen (Figure III.36), l'évolution artificielle obtenue dans cette expérience montre une tendance similaire à l'évolution montrée par Boudou (1981), et Landais et Gérard (1996).

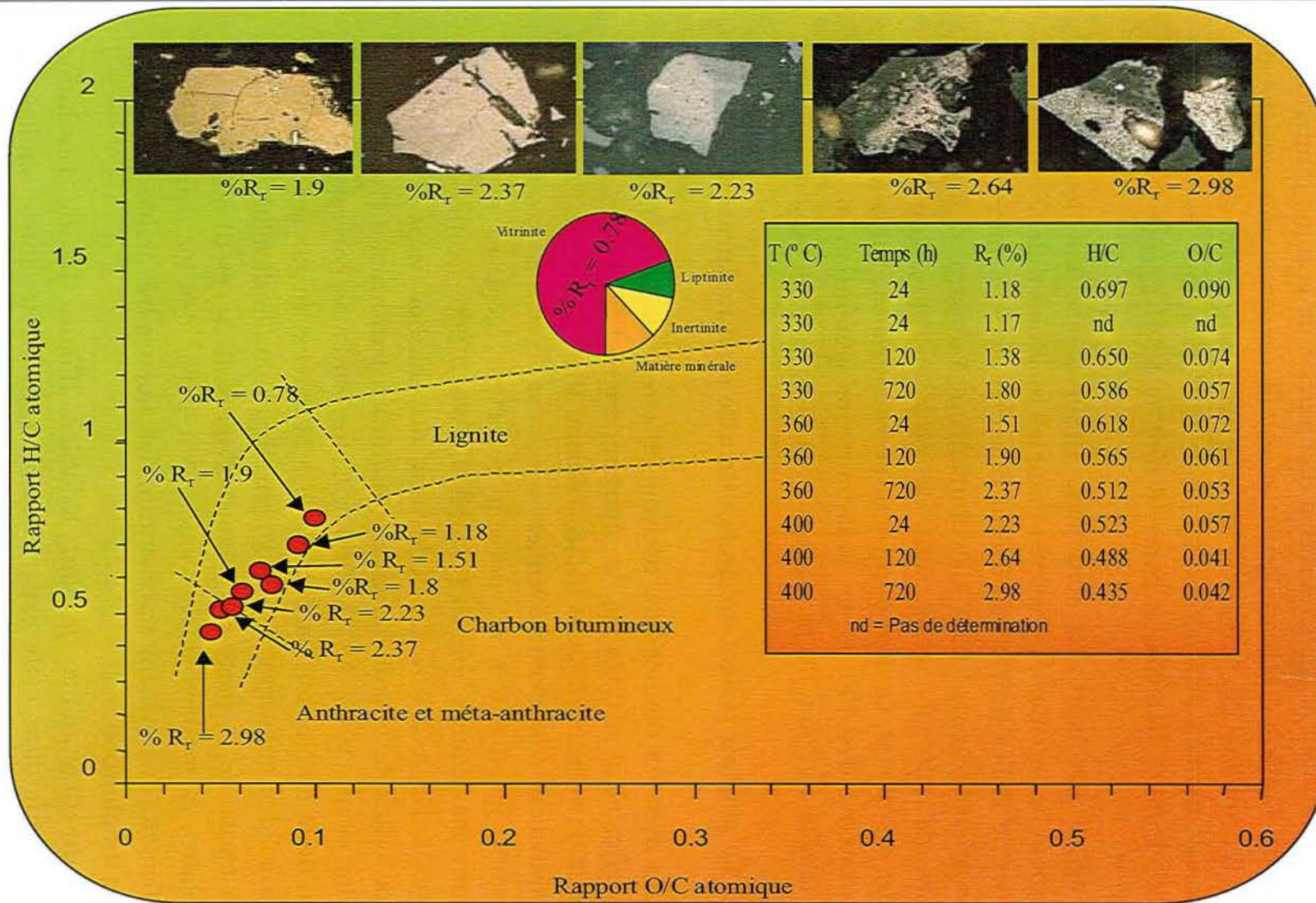


Figure III.36. Diagramme de van Krevelen (1993) pour les résidus solides après la maturation artificielle d'un échantillon de charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère des Asturies).

La tendance observée du pouvoir réflecteur de la vitrinite pour les résidus solides après la maturation artificielle peut être décrite par une courbe exponentielle de pente douce en ce qui concerne la température et le temps (Figure III.34a et III.34c). Cette tendance ne montre pas une pente raide pour l'intervalle de 300° C à 400° C décrite par d'autres auteurs (par exemple, Eglinton et al., 1988; Han et al., 2001) pour les charbons humiques.

Pour les résidus solides, le pourcentage du pouvoir réflecteur de la vitrinite augmente lentement de 1.17 % (24 heures) jusqu'à 1.80 % (720 heures) à 330° C; de 1.51 %  $R_r$  (24 heures) jusqu'à 2.97 %  $R_r$  (720 heures) à 360° C; et de 2.23 %  $R_r$  (24 heures) à 2.98 %  $R_r$  (720 heures) à 400° C (Figures 35c et 35d). Par conséquent, l'influence de la température est continue tandis que l'influence du temps tend vers la stabilité pendant l'expérience. L'augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite n'est pas raide comme pour d'autres études (par exemple, Eglinton et al., 1988; Han et al., 2001). Cependant, le pouvoir réflecteur de la vitrinite augmente avec l'augmentation de la température de manière similaire aux autres données reportées (Han et al., 2001). Les résultats de ce travail par rapport aux autres études de divers auteurs peuvent être expliqués par la pyrolyse confinée: Dans cette technique, l'évolution thermique naturelle des charbons peut être correctement simulée si la distribution de la composition élémentaire est considérée, en incluant la formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (Figure III.36).

Les valeurs du pouvoir réflecteur de la vitrinite des résidus solides sont plus grands que les valeurs du %  $R_r$  des charbons originaux. En tenant compte des données de Piedad-Sánchez et al. (2004a, b), pour la mine Pumarabule dans le nord du Bassin Carbonifère Central des Asturies, le %  $R_r$  du "Paquet María Luisa" est égal à 0.78, très similaire au début du craquage primaire (300° C; Monthioux et al., 1985; Landais et Gérard, 1996; Behar et al., 1997) des résidus solides; pour la mine Figaredo au sud de la mine Pumarabule et dans le centre du Bassin Carbonifère Central des Asturies, le %  $R_r$  des charbons du "Paquet María Luisa" va de 1.18 au 1.82, en indiquant une maturation dans le craquage secondaire (360° C; Monthioux et al., 1985; Landais et Gérard, 1996; Behar et al., 1997); et pour la mine San Antonio vers le sud du Bassin Carbonifère Central des Asturies, le %  $R_r$  des charbons du "Paquet María Luisa" va de 2.09 à 2.54, en signalant une maturation similaire aux résidus solides à 400° C, et en suggérant principalement un potentiel de génération de gaz (Monthioux et al., 1985; Landais et Gérard, 1996).

Les données de l'expérience indiquent que le charbon commence à générer de l'huile et du gaz au début de la maturation artificielle et uniquement du gaz à la fin. Dans ce cas, le craquage expérimental du charbon choisi dans le système confiné montre que le %  $R_r$  est un outil utile pour déterminer l'évolution de la maturation dans les charbons Asturiens et suggère une matière organique productrice du gaz (Monthioux et al., 1985; Behar et al., 1995; 1997).

La tendance de la matière volatile calculée pour les résidus solides décrit des courbes exponentielles inverses avec une asymptote douce (Figure III.35c et III.35d) avec l'augmentation du temps et de la température. Ces tendances de la pente montrent une influence de la température plus forte que le temps sur la génération et l'expulsion de gaz dans les résidus solides. A 24 heures, la matière volatile est élevée et la génération de gaz et l'expulsion sont faibles, mais à 720 heures, la matière volatile est faible et il y a une augmentation rapide de la génération de gaz et l'expulsion avec l'augmentation de la température, et relativement mineure, avec le temps. En général, la génération de gaz augmente avec l'augmentation de la température similaire aux autres données reportées (Han et al., 2001). Dans cette expérience, il ne fut pas possible de différencier les phases de génération des hydrocarbures comme d'autres auteurs qui ont utilisé un rang très étendu de température (par exemple, Eglinton et al., 1988; Rullkötter et Marzi, 1988; Han et al., 2001). Donc, la diminution de la matière volatile et le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans les résidus solides suggèrent un grand potentiel de génération de gaz pour les charbons de la mine Pumarabule en accord avec les données reportées par différents auteurs (par exemple, Monthioux et al., 1985; Behar et al., 1991, 1995, 1997; Han et al., 2001). Malgré les différences légères observées dans la pyrolyse confinée, les tendances généraux de H/C, O/C et %  $R_r$  sont très similaires à la maturation naturelle et elles le simulent bien (Teerman et Huang, 1991; Michels et Landais, 1994; Huang, 1996; Behar et al., 1997, 2003). Ainsi dans ce travail, le %  $R_r$  serait le meilleur paramètre de maturation pour les charbons Asturiens et la réponse distincte du pouvoir réflecteur de la vitrinite pourrait être expliquée par la présence de  $H_2O$  liquide générée par le charbon pendant l'expérience (Huang, 1996; Behar et al., 2003).

### III.8.5.3 Géochimie organique

#### III.8.5.3.1 Analyses chimiques

Piedad-Sánchez et al. (2004a, b) a reporté les résultats des analyses chimiques et de Rock-Eval pour le charbon original. Le charbon original montre une variable mais faible teneur en cendres (de 5 à 12.04 %<sub>db</sub>) et en matières volatiles (de 39.39 à 42.09 %<sub>daf</sub>), et les résidus solides conservent les mêmes caractéristiques.

Les rapports atomiques H/C et O/C (Figures III.25 et III.36), les indices IH et IO (Figure III.26a), les valeurs  $T_{max}$  (Figures III.26b et III.26c) et le %  $R_r$  (Figure III.26b) montrent la composition et la tendance de l'évolution suivi par le charbon pendant le procédé de la pyrolyse de même qu'un potentiel de génération de l'huile pour les charbons originaux étudiés (Durand et Monin, 1980; Teichmüller et Durand, 1983; Tissot et Welte, 1992; Piedad-Sánchez et al., 2004a, b). Cependant, en accord avec Sykes et Snowdon (2002), les valeurs de IH et de  $T_{max}$  indiquent un potentiel à huile et gaz jusqu'à seulement gaz (Figure III.26c) où les lignes horizontales en pointillées montrent les limites de l'IH proposées pour la classification du kérogène par Peters et Moldowan (1993). Donc, les résidus solides après la pyrolyse montrent une tendance similaire à l'évolution naturelle du kérogène de Type III reportée par Boudou (1981), et Landais et Gérard (1996), par exemple, la perte successive d'oxygène et d'hydrogène, et l'augmentation quasi linéaire du  $T_{max}$ . Ainsi la géochimie organique présente aussi une tendance similaire avec une évolution de la fenêtre de l'huile jusqu'à la fenêtre du gaz.

D'après Isaksen et al. (1998), Killops et al. (1998), Copard et al. (2000), et les données reportées par Piedad-Sánchez et al. (2004a, b), les données d'IH et de  $T_{max}$  suggéraient un petit potentiel de génération de l'huile à cause de l'influence des composés résiniques et une perte faible de CO<sub>2</sub> dans les charbons (Piedad-Sánchez et al., 2004b). Les données reportées par Monthieux et al. (1985), Landais et Gérard (1996), Han et al. (2001), et Behar et al. (2003), parmi d'autres, indiquent que la pyrolyse confinée reproduit la tendance naturelle. Donc, les résultats obtenus pour le pouvoir réflecteur de la vitrinite après la maturation artificielle corroboreraient le potentiel de génération de l'huile jusqu'au gaz suggéré par les autres paramètres pour l'évolution naturelle du charbon original de la mine Pumarabule.

Les valeurs obtenus pour les paramètres S1 et S2 (Figure III.26d) montrent que les charbons choisis appartient à un groupe de rang inférieur

comme les autres échantillons de la mine Pumarabule. En accord avec les données décrites par Sykes et Snowdon (2002), les paramètres S1 bas et S2 élevé des charbons originaux de la mine Pumarabule suggéreraient qu'ils gardent leur potentiel pétrolier à cause d'une transformation thermique faible.

### **III.8.5.3.2 Analyse moléculaire**

Le charbon original choisi est caractérisé par un taux d'extrait très faible (Piedad-Sánchez et al., 2004a, b), et les résidus solides après la maturation artificielle par un taux d'extrait faible à moyen (Tableau III.11).

Les résidus solides montrent une diminution légère dans la teneur des aliphatiques comme fonction du temps et la température, et une augmentation de la teneur des aromatiques et une diminution dans la teneur des polaires avec l'augmentation du temps et la température (Figures III.37 et III.38). Cette tendance est aussi observée sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite mesuré (Figures III.37 et III.38).

Le taux total d'extrait dans les charbons originaux est très bas, tandis que le taux total d'extrait pour les résidus solides montre à 330° C, une valeur élevée au début, ensuite une légère diminution, et finalement, une douce augmentation; à 360° C, une valeur très élevée au commencement, ensuite une diminution élevée, et à la fin, une très forte diminution; à 400° C, une valeur élevée au début, ensuite une rapide diminution (Figure III.38). Cette tendance observée pourrait être expliquée par l'influence majeure de la température plus que du temps (Huang, 1996) sur l'échantillon de charbon pendant la maturation artificielle, mis en évidence par le taux d'extrait qui suggérerait le potentiel élevé de génération d'hydrocarbures des charbons Asturiens. La prédominance originale de la vitrinite (Piedad-Sánchez et al., 2004a, b) est la cause de la faible quantité du taux d'extrait car la vitrinite du charbon original a généré principalement des hydrocarbures gazeux pendant l'évolution thermique (Taylor et al., 1998; Tissot et Welte, 1992).

Les résidus solides à partir du taux total d'extrait ont subi les deux types de mécanismes de transformation avec la température et le temps (Tableau III.11): une prédominance de décomposition rapide à 330° C avec la génération de matériel liquide et gazeux, et une prédominance de rapide condensation à 400° C avec l'augmentation de l'aromatisation (Derbyshire et al., 1989; Derbyshire, 1991; Taylor et al., 1998; Han et al., 2001). En plus, l'augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite dans les résidus solides

Tableau III.11. Données moléculaires de deux charbons originaux choisis et d'un charbon sélectionné après la maturation artificielle de la mine Pumarabule mine (Bassin Carbonifère Central des Asturies, Espagne).

Unité	Caudal - Nalón and La Justa - Aramil		Echantillon	1	3	7	20	4	8	2	5	9
Mine	Pumarabule		Jours	1	1	5	30	1	5	30	1	5
Paquet	María Luisa	Generalas	Température (°C)	330	330	330	330	360	360	360	400	400
Couche de charbon	Capa Burro	Capa Floja	Pression (bar)	700	700	700	700	700	700	700	700	700
Taux d'extrait (mg/g)	6.46	3.46	Taux d'extrait (mg/g)	62.41	53.84	66.06	58.06	77.47	48.98	9.69	33.47	3.91
% Aliphatiques	6.90	8.17	% Aliphatiques	6.32	5.52	5.89	10.29	8.42	10.91	14.09	6.78	1.78
% Aromatiques	18.39	23.50	% Aromatiques	18.02	16.09	17.46	21.44	16.80	20.49	42.61	24.87	53.25
% Polaires	74.71	68.33	% Polaires	75.66	78.39	76.66	68.27	74.79	68.60	43.30	68.34	44.97
CPI	1.31	1.05	CPI	1.12	1.12	1.09	1.07	1.09	1.09	1.12	1.13	N.D.
Pr/C <sub>17</sub>	3.91	1.92	Pr/C <sub>17</sub>	1.37	1.71	0.86	0.40	0.59	0.29	0.09	0.07	N.D.
Ph/C <sub>18</sub>	0.45	0.40	Ph/C <sub>18</sub>	0.25	0.27	0.18	0.13	0.15	0.11	0.04	0.04	N.D.
Pr/Ph	8.28	5.44	Pr/Ph	5.68	6.84	4.94	3.29	4.30	3.02	2.59	2.46	N.D.
A (%)	42.89	45.38	A (%)	37.44	35.23	39.48	41.10	46.19	52.77	47.54	65.24	N.D.
B (%)	38.05	31.30	B (%)	34.84	34.33	33.86	33.75	32.49	31.55	34.85	26.77	N.D.
C (%)	19.06	23.32	C (%)	27.72	30.44	26.67	25.14	21.32	15.69	17.61	7.99	N.D.
R dit	1.65	1.12	R dit	1.19	1.29	0.72	1.65	0.90	1.72	0.95	1.11	N.D.
RC <sub>31</sub>	0.59	0.59	RC <sub>31</sub>	0.56	0.55	0.56	0.57	0.56	0.45	0.54	0.51	N.D.
RC <sub>32</sub>	0.59	0.59	RC <sub>32</sub>	0.55	0.54	0.56	0.53	0.58	0.40	0.54	0.53	N.D.
Ho/St	10.91	36.27	Ho/St	9.97	9.27	14.80	2.95	13.88	56.19	9.80	N.D.	N.D.
%C <sub>27</sub>	16.05	17.97	%C <sub>27</sub>	13.62	13.24	21.93	34.57	34.72	0.00	17.82	N.D.	N.D.
%C <sub>28</sub>	35.40	30.10	%C <sub>28</sub>	41.44	41.47	37.30	27.14	29.93	35.69	30.60	N.D.	N.D.
%C <sub>29</sub>	48.55	51.93	%C <sub>29</sub>	44.93	45.29	40.77	38.29	35.35	64.31	51.58	N.D.	N.D.
R1	0.42	0.33	R1	0.42	0.41	0.45	0.56	0.43	0.00	0.43	N.D.	N.D.
R2	0.38	0.34	R2	0.38	0.36	0.41	0.31	0.40	0.00	0.39	N.D.	N.D.
R*	0.37	0.36	R*	0.38	0.36	0.44	0.44	0.42	0.36	0.43	N.D.	N.D.
MPI-1	0.66	0.60	MPI-1	0.61	0.62	0.65	0.89	0.65	0.89	1.19	0.85	0.88
% R <sub>r</sub> Original	0.78	0.82	% R <sub>r</sub> Original	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
			% R <sub>c</sub> Calculé									
			(après Radke et Welte, 1983)	0.77	0.77	1.91	1.76	1.91	1.76	1.58	1.79	1.77
			% R <sub>r</sub> Mesuré	1.18	1.17	1.38	1.80	1.51	1.90	2.37	2.23	2.64



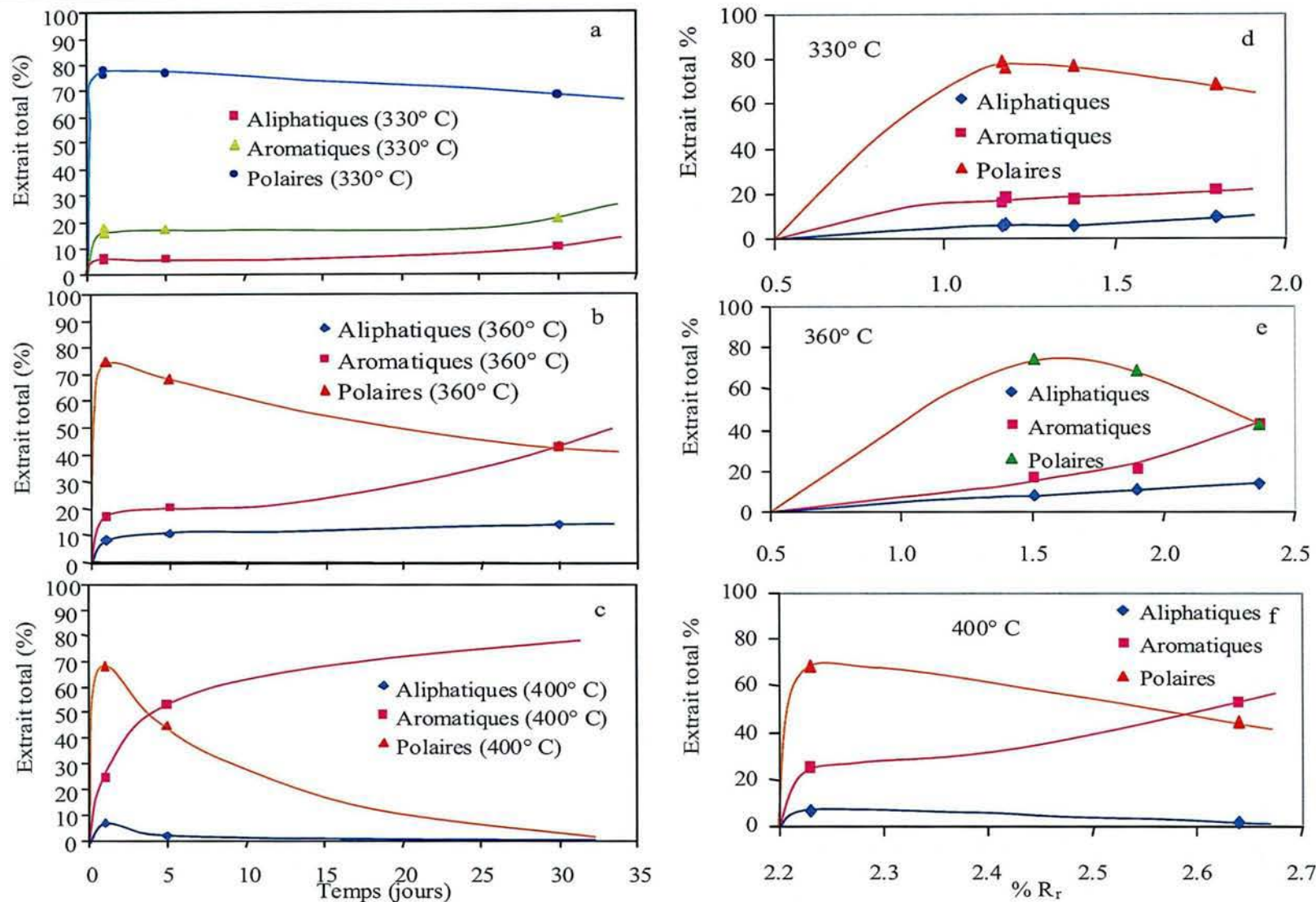


Figure III.37. Extrait total (%) en fonction du temps (a, b, et c) et en fonction du % R<sub>r</sub> (d, e, et f) pour les résidus solides après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

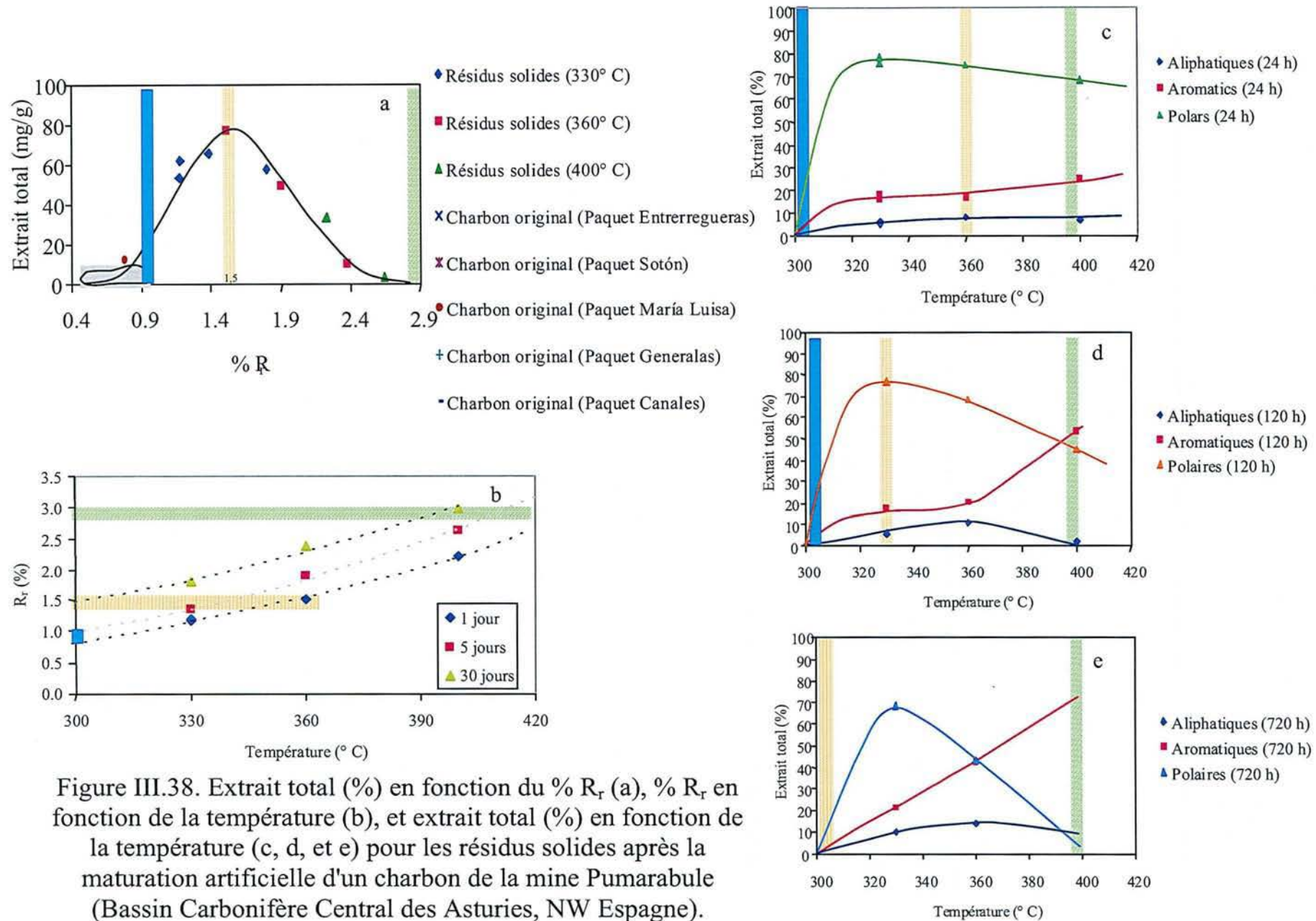


Figure III.38. Extrait total (%) en fonction du % R<sub>r</sub> (a), % R<sub>r</sub> en fonction de la température (b), et extrait total (%) en fonction de la température (c, d, et e) pour les résidus solides après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

reflète une décomposition et une condensation rapides avec l'augmentation de la température et du temps (Figures III.37 et III.38).

Dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies et dans d'autres bassins (Eglinton et al., 1988; Rullkötter et Marzi, 1988; Han et al., 2001), le pourcentage polaire est plus élevé que les pourcentages des aromatiques et aliphatiques dans la production totale d'extrait des résidus solides pour les échantillons de charbons les moins matures. Habituellement dans ces bassins, les résidus solides montrent une faible diminution dans la teneur des aliphatiques en fonction du temps et la température, et en conséquence une augmentation dans la teneur des aromatiques et une diminution de la teneur des polaires. Par conséquent, l'influence de l'augmentation de la température et le temps provoque une prédominance du mécanisme de condensation reflétée en une augmentation du pouvoir réflecteur de la vitrinite. En tenant compte de la composition originale du charbon étudié, les résidus solides indiqueraient principalement un potentiel fort de génération des hydrocarbures gazeux.

#### III.8.5.3.2.1 Aliphatiques

Les chromatogrammes  $m/z$  57 du charbon original choisi est unimodal (Figure III.39) avec les pics maximaux entre  $nC_{14}$  et  $nC_{22}$ . Les valeurs pour les rapports A, B, et C (Tableau III.11) montrent que les  $n$ -alcane  $C_{17}$  à  $C_{18}$  représentent 43% de tous les alcanes; les  $n$ -alcane  $C_{19}$  à  $C_{23}$ , 38%; et les  $n$ -alcane  $C_{24}$  à  $C_{31}$ , 19 % (Piedad-Sánchez et al., 2004b). D'ailleurs, les chromatogrammes  $m/z$  57 des résidus solides après la maturation artificielle sont aussi unimodaux (Figure III.39) avec les pics maximaux entre  $nC_{14}$  et  $nC_{22}$ . Les rapports A, B, et C (Tableau III.11) montrent que les  $n$ -alcane  $C_{17}$  à  $C_{18}$  représentent 35 à 65 % de tous les alcanes; les  $n$ -alcane  $C_{19}$  à  $C_{23}$ , 27 à 35 %; et les  $n$ -alcane  $C_{24}$  à  $C_{31}$ , 8 à 30 %. En général, les  $n$ -alcane  $C_{17}$  à  $C_{18}$  augmentent avec la température plus qu'avec le temps, tandis que les  $n$ -alcane  $C_{24}$  à  $C_{31}$  diminuent dans les résidus solides obtenus après la pyrolyse confinée.

Le CPI est égal à 1.31 (Tableau III.11), le rapport Pr/Ph à 8.28, le rapport Pr/ $nC_{17}$  à 3.91, et le rapport Ph/ $nC_{18}$  à 0.45 dans le charbon original (Piedad-Sánchez et al., 2004a). Par ailleurs, le CPI varie de 1.07 à 1.13 (Tableau III.11), le rapport Pr/Ph de 2.46 à 6.84, le rapport Pr/ $nC_{17}$  de 0.07 à 1.71, et le rapport Ph/ $nC_{18}$  de 0.04 à 0.27 dans les résidus solides. En général, les rapports Pr/Ph, Pr/ $nC_{17}$ , et Ph/ $nC_{18}$  montrent des valeurs

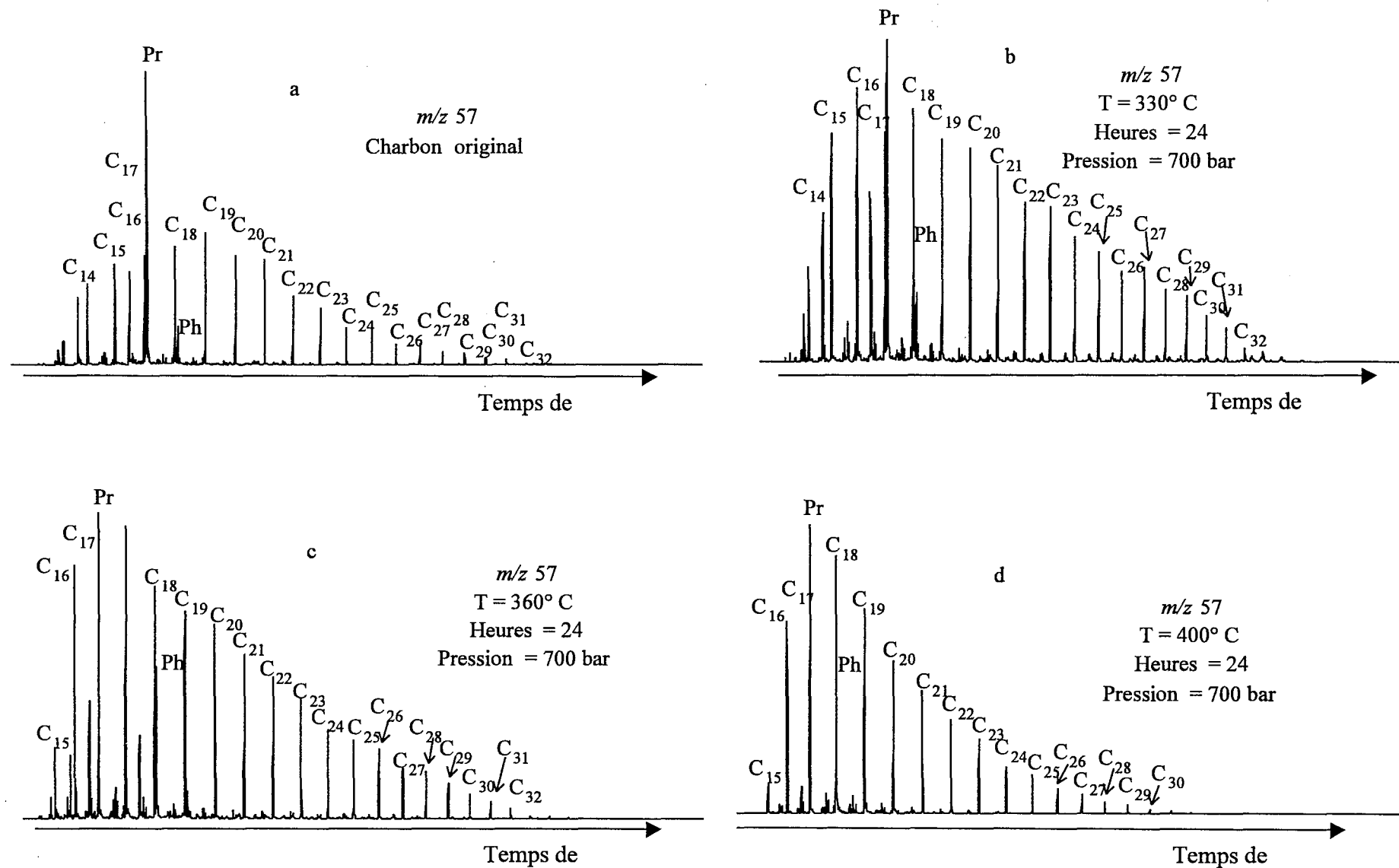


Figure III.39. Exemples des distributions typiques des *n*-alcane ( $m/z$  57) pour un charbon original (a) et les résidus solides (b, c, d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne). Assignment de pics dans le Tableau III.12.

Tableau III.12. Assignation des pics et nomenclature des données des biomarqueurs pour le Tableau III.11.

Diterpanes (m/z = 123)	Hopanes (m/z = 191)	Steranes (m/z = 217)	Aromatic Full	Aromatic (m/z = 178 and 192)
1) Labdane	1) 17β (H) 22, 29, 30-Trisnorhopane (C <sub>27</sub> )	1) 14α, 17α-cholestane (20S) - C <sub>27</sub>	1) Diméthyl-naphtalène	1) Phénanthrène
2) 19-Norisopimarane	2) 17α (H) 21β (H)-Norhopane (C <sub>29</sub> )	2) 14β, 17β-cholestane(20R) - C <sub>27</sub>	2) Triméthyl-naphtalène	2) 3-Méthyl Phénanthrène
3) Ent-Beyerane	3) 17α (H) 21β (H)-Hopane (C <sub>30</sub> )	3) 14β, 17β-cholestane (20S) - C <sub>27</sub>	3) Méthyl-dbenzofurane	3) 2-Méthyl Phénanthrène
4) Iso-Pimarane	4) 22S 17α (H) 21β (H)-Homohopane (C <sub>31</sub> )	4) 14α, 17α-cholestane (20R) - C <sub>27</sub>	4) Diméthyl-benzofurane	4) 9-Méthyl Phénanthrène
5) 16β-Phyllocladane	5) 22R 17α (H) 21β (H)-Homohopane (C <sub>31</sub> )	5) 24-Méthyl-14α, 17α-cholestane (20S) - C <sub>28</sub>	5) Phénanthrène	5) 1-Méthyl Phénanthrène
6) 16α-Kaurane	6) 22R 17α (H) 21β (H)-Bishomohopane (C <sub>32</sub> )	6) 24-Méthyl-14β, 17β-cholestane (20R) - C <sub>28</sub>	6) Méthyl Phénanthrène	
7) 16α-Phyllocladane	7) 22S 17α (H) 21β (H)-Bishomohopane (C <sub>32</sub> )	7) 24-Méthyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C <sub>28</sub>	7) Fluoranthène Pyrène	
		8) 24-Méthyl-14α, 17α-cholestane (20R) - C <sub>28</sub>	8) Diméthyl Phénanthrène	
		9) 24-Ethyl-14α-cholestane (20S) - C <sub>29</sub>	9) Méthyl Fluoranthène	
		10) 24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20R) - C <sub>29</sub>	10) Diméthyl Fluoranthène	
		11) 24-Ethyl-14β, 17β-cholestane (20S) - C <sub>29</sub>		
		12) 24-Ethyl-14α, 17β-cholestane (20R) - C <sub>29</sub>		

N.D = Pas de détermination

CPI = indice de préférence du carbone (Carbon preference index) =  $\frac{[(C_{27} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})] + [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]}{2}$

Pr = Pristane; Ph = Phytane; % C<sub>27</sub> =  $(C_{27} * 100)/(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ ; % C<sub>28</sub> =  $(C_{28} * 100)/(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ ; % C<sub>29</sub> =  $(C_{29} * 100)/(C_{27} + C_{29} + C_{31})$

A (%A) =  $\{S(C_{17}:C_{19})\} / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$ ; B (%B) =  $\{S(C_{20}:C_{22})\} / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$ ; C (%C) =  $\{S(C_{24}:C_{34})\} / \{S(C_{17}:C_{34})\} \text{ ratio} * 100$

Rdit = (19-Norisopimarane + Iso-Pimarane + 16α-Kaurane)/(Ent-Beyerane + 16β-Phyllocladane + 16α-Phyllocladane)

RC<sub>31</sub> =  $[22S\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Homohopane}\ (C_{31})] / \{[22S\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Homohopane}\ (C_{31})] + [22R\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Homohopane}\ (C_{31})]\}$

RC<sub>32</sub> =  $[22R\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Bishomohopane}\ (C_{32})] / \{[22R\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Bishomohopane}\ (C_{32})] + [22S\ 17\alpha\ (H)\ 21\beta\ (H)\text{-Bishomohopane}\ (C_{32})]\}$

Ho/St = Rapport Hopane/Sterane

RI =  $[24\text{-Ethyl-14}\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] / \{[24\text{-Ethyl-14}\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

RII =  $\{[24\text{-Ethyl-14}\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}]\} / \{[24\text{-Ethyl-14}\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}]\}$

R\* =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\} / \{[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

R<sup>+</sup> =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

R<sup>+</sup> =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

R<sup>+</sup> =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

R<sup>+</sup> =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

R<sup>+</sup> =  $[14\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [14\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{27}] + [24\text{-Méthyl-14}\alpha,\ 17\alpha\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Méthyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{28}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\alpha,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20S)\text{-}C_{29}] + [24\text{-Ethyl-14}\beta,\ 17\beta\text{-cholestane}\ (20R)\text{-}C_{29}]\}$

MP<sub>1</sub> = 1.5 \* (3-Méthyl-Phénanthrène + 2-Méthyl-Phénanthrène)/(Phénanthrène + 9-Méthyl-Phénanthrène + 1-Méthyl-Phénanthrène)

%R<sub>r</sub> = Pouvoir réflecteur de la vitinite

faibles avec l'augmentation de la température et du temps, tandis que le rapport CPI montre une stabilité relative pour les résidus solides.

La faible contribution des *n*-alcane C<sub>25</sub> reflète un effet thermique (Allan et Douglas, 1977; Radke et al., 1980; Littke et al., 1989a, b; Piedad-Sánchez et al., 2004b) dans le charbon original de la mine Pumarabule. Cet effet est observé dans les chromatogrammes *m/z* 57 des résidus solides et il suggérerait que la composition macérale n'a pas affecté le timing du début de la génération des hydrocarbures du charbon original car la trace thermique est conservée pendant la pyrolyse confinée malgré les différentes proportions des macéraux (collotelinite, collodetrinite, sporinite, resinite, etc.) renfermées dans chaque cellule d'or.

Les valeurs de CPI pour les charbons originaux (Piedad-Sánchez et al., 2004b) montrent une maturation similaire aux résidus solides mais dans ce cas, les valeurs de CPI sont plus faibles que dans les charbons originaux en révélant la disparition de la prédominance initial des *n*-alcane pairs dans le rang C<sub>24</sub> - C<sub>34</sub> (Monthieux, 1986; Landais et Gérard, 1996). Dans les échantillons du Bassin Carbonifère Central des Asturies (Piedad-Sánchez et al., 2004b) et du Bassin de la Ruhr décrit par Littke et al. (1989a, b), le rapport Pr/Ph présente un maximum dans un % R<sub>r</sub> égal à 0.9, ensuite il diminue pour les valeurs les plus élevés (Figure III.40a). Le rapport Pr/Ph élevé confirme l'origine continentale de l'échantillon de charbon et l'effet thermique qui augmente et ensuite, diminue ce rapport (Piedad-Sánchez et al., 2004a, b).

A partir des groupes de diterpanes (*m/z* 123) trouvés dans le charbon original (Figure III.41a) et dans les résidus solides (Figures III.41b, III.41c et III.41d), le rapport *R<sub>dit</sub>* a été calculé (Tableau III.11) en accord avec Fleck (2001). Le charbon original montre des valeurs de *R<sub>dit</sub>* égales à 1.65, tandis que les résidus solides montrent des valeurs entre 0.72 à 1.72. L'amplitude des pics des diterpanes diminue avec l'augmentation de la température et la détermination des diterpanes est impossible pour les températures égales à 400° C. Les valeurs *R<sub>dit</sub>* dans les résidus solides généralement diminuent quand la température et le temps augmentent. Les rapports élevés de *R<sub>dit</sub>* suggèrent la contribution des sources mélangés de matière organique terrestre (Fleck, 2001; Fleck et al., 2001) et la faible diminution de *R<sub>dit</sub>* indiquerait l'influence de la température (Piedad-Sánchez et al., 2004a, b).

Les hopanes (*m/z* 191) montrent une distribution unimodale tant pour le charbon original (Figure III.42a; Piedad-Sánchez et al., 2004b) que pour les résidus solides (Figures III.42b, III.42c et III.42d). L'amplitude des pics des hopanes diminuent avec l'augmentation de la température. Le rapport Ho/St

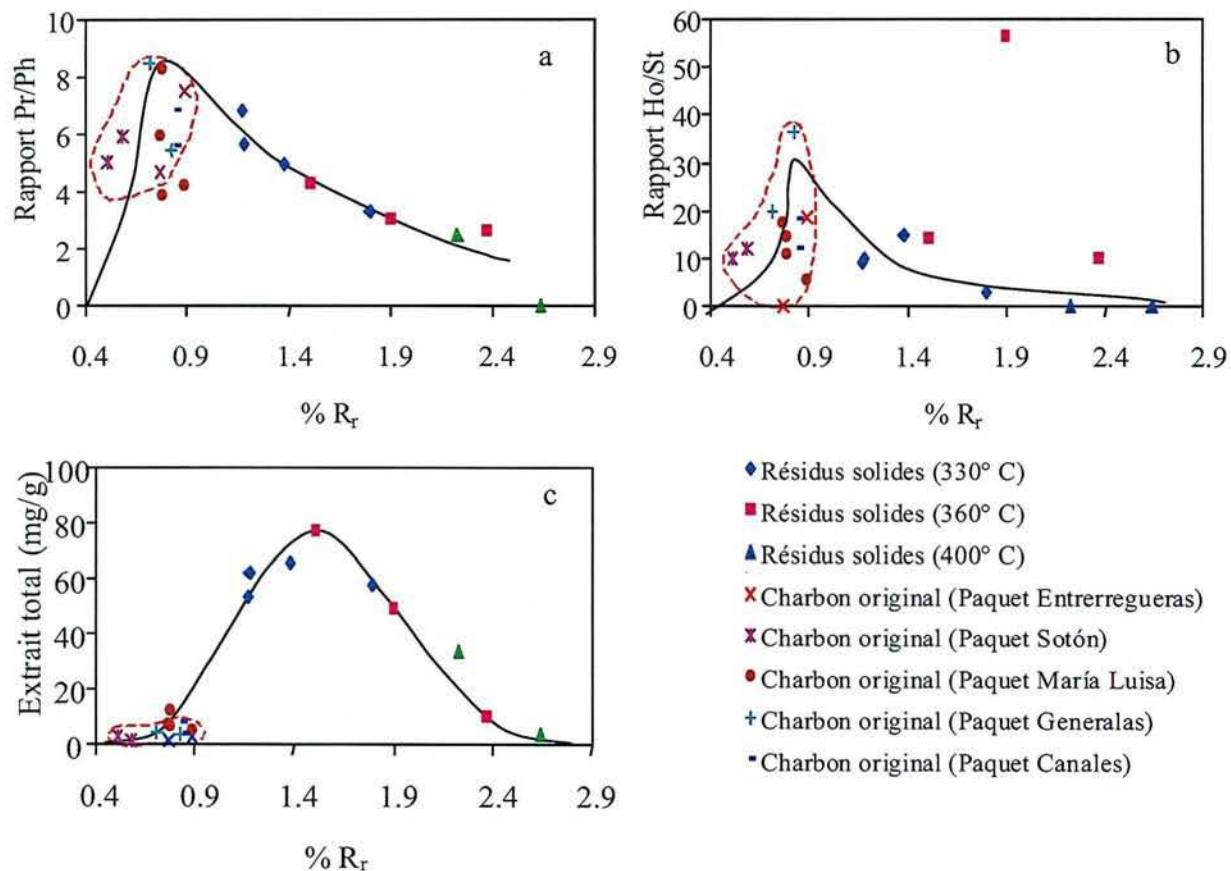


Figure III.40. a) Rapport Pr/Ph, b) Rapport Ho/St, et c) Taux d'extrait total en fonction du  $\% R_r$  mesuré pour les charbons originaux et les résidus solides après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

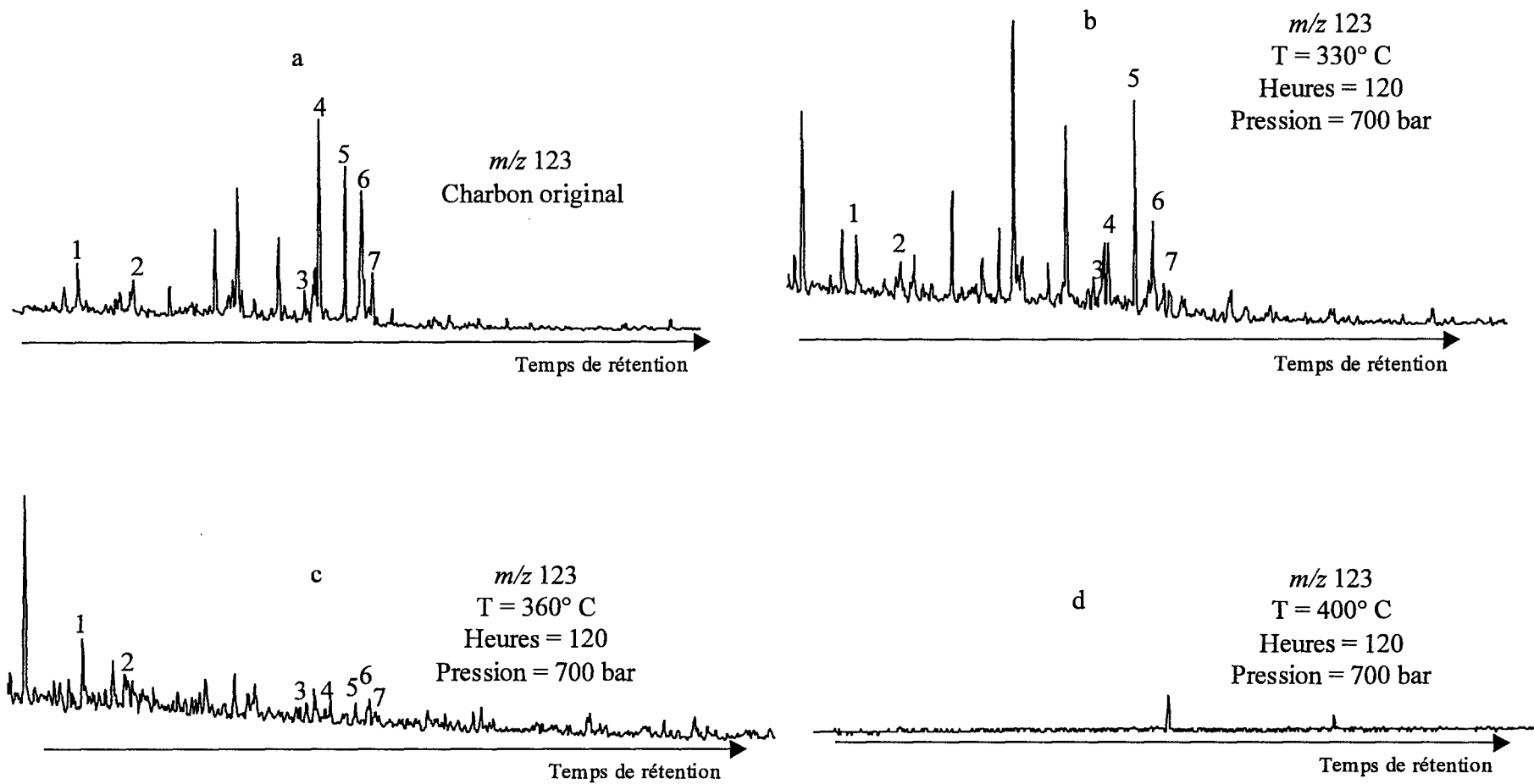


Figure III.41. Exemples des distributions typiques des diterpanes ( $m/z$  123) pour un charbon original (a) et les résidus solides (b, c, d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne). Assignation de pics dans le Tableau III.12.



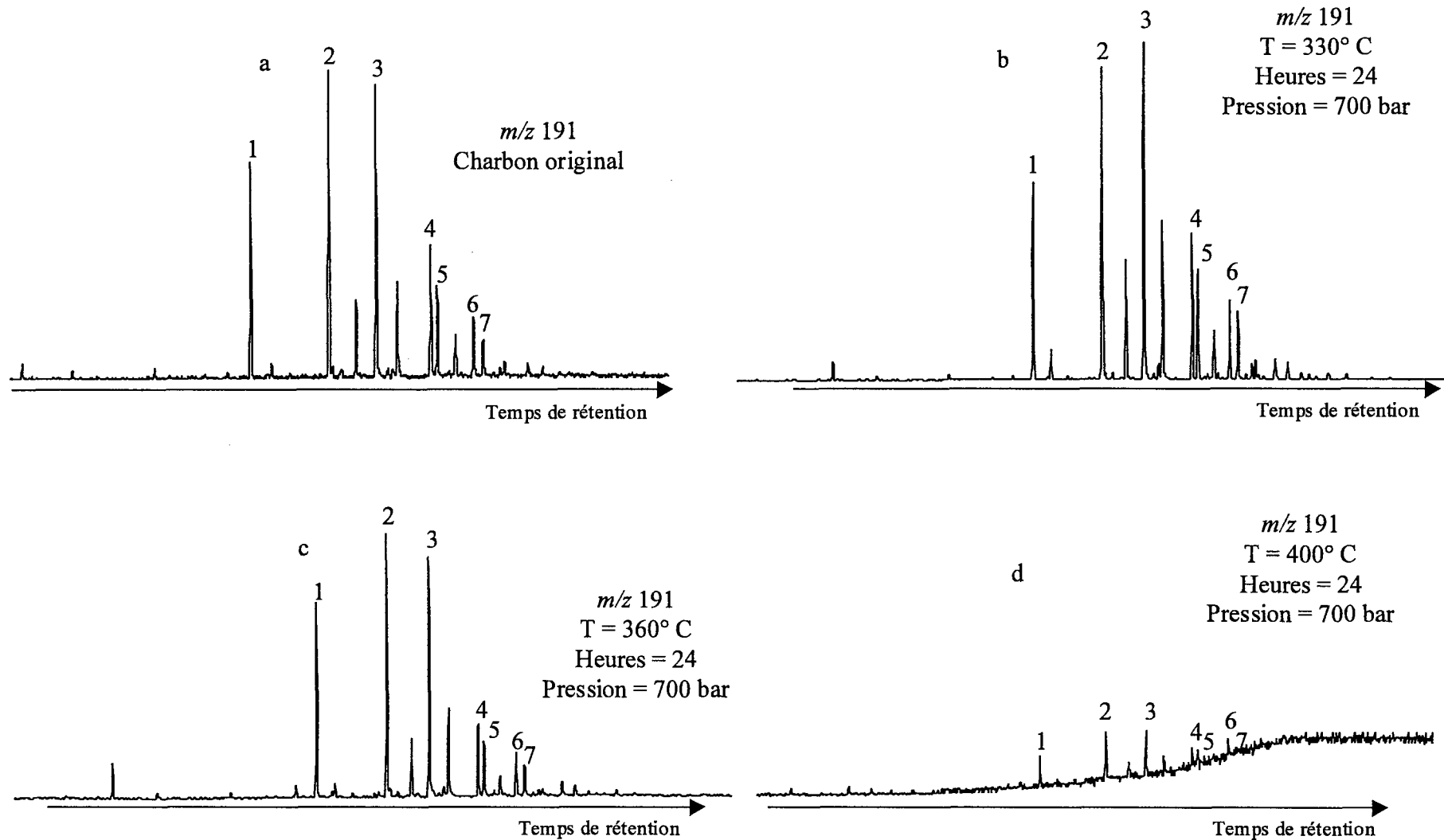


Figure III.42. Exemples des distributions typiques des hopanes ( $m/z$  191) pour un charbon original (a) et les résidus solides (b, c, d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne). Assignation de pics dans le Tableau III.12.

est égal à 10.91 dans le charbon original, et de 3 à 56 dans les résidus solides. En général pour les résidus solides, le rapport Ho/St augmente jusqu'à atteindre un maximum, et ensuite il diminue.

En général, la teneur en hopanes suggère la présence bactérienne dans la tourbière (Ourisson et al., 1979) et un paléoenvironnement de type oxygéné pour les échantillons de charbon (Piedad-Sánchez et al., 2004b). Le rapport hopane/sterane confirmerait la présence bactérienne pour tous les échantillons (Boreham et al., 1994; Bechtel et al., 2001) et une augmentation de la maturation pour les résidus solides par rapport à l'évolution thermique dans le charbon original en révélant une forte influence de la trace thermique précédente (Elie et al., 2000). Les rapports hopane/sterane pour les résidus solides augmentent jusqu'à un pouvoir réflecteur de la vitrinite  $R_r$  égal à 0.9, puis diminuent (Figure III.40b), ce qui suggère l'influence du temps et de la transformation chimique pendant la maturation artificielle. Cette transformation est aussi indiquée par les rapports hopane/sterane dans les charbons originaux du bassin (Figure III.40b).

Pour les groupes des steranes ( $m/z$  217), les pourcentages  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , et  $C_{29}$  et les rapports  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R^*$  ont été calculés pour les charbons originaux (Piedad-Sánchez et al., 2004b) et les résidus solides (Tableau III.11). Le charbon original présente un maximum à  $C_{29}$  (49 %), après  $C_{28}$  (35 %) (Figure III.43a) suivi par  $C_{27}$  (16 %) (Piedad-Sánchez et al., 2004b), tandis que les résidus solides montrent un groupe avec un maximum à  $C_{29}$  (35 à 64 %), après  $C_{28}$  (27 à 42 %), et suivi par  $C_{27}$  (0 à 35 %) (Figure III.43b, III.43c et III.43d). En général pour les résidus solides, les pourcentages de  $C_{29}$  et  $C_{28}$  diminuent et le  $C_{27}$  augmente quand la température et le temps augmentent. A 400° C, le groupe des steranes ne fut pas détecté.

En accord avec Huang et Meinschein (1976, 1979), la proportion relative des steranes  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  suggère des procédés microbiens et thermiques dans la maturation du charbon original (Piedad-Sánchez et al., 2004b). L'empreinte est conservée pendant le procédé de la maturation artificielle. Particulièrement pour les résidus solides, les pourcentages des steranes suggèrent une recombinaison moléculaire avec l'augmentation du temps et de la température. En tenant compte des données reportées par Elie et al. (2000), avec l'augmentation du temps et de la température, le groupe des steranes est relativement plus instable en provoquant une recombinaison maximale jusqu'à disparaître aux températures élevées.

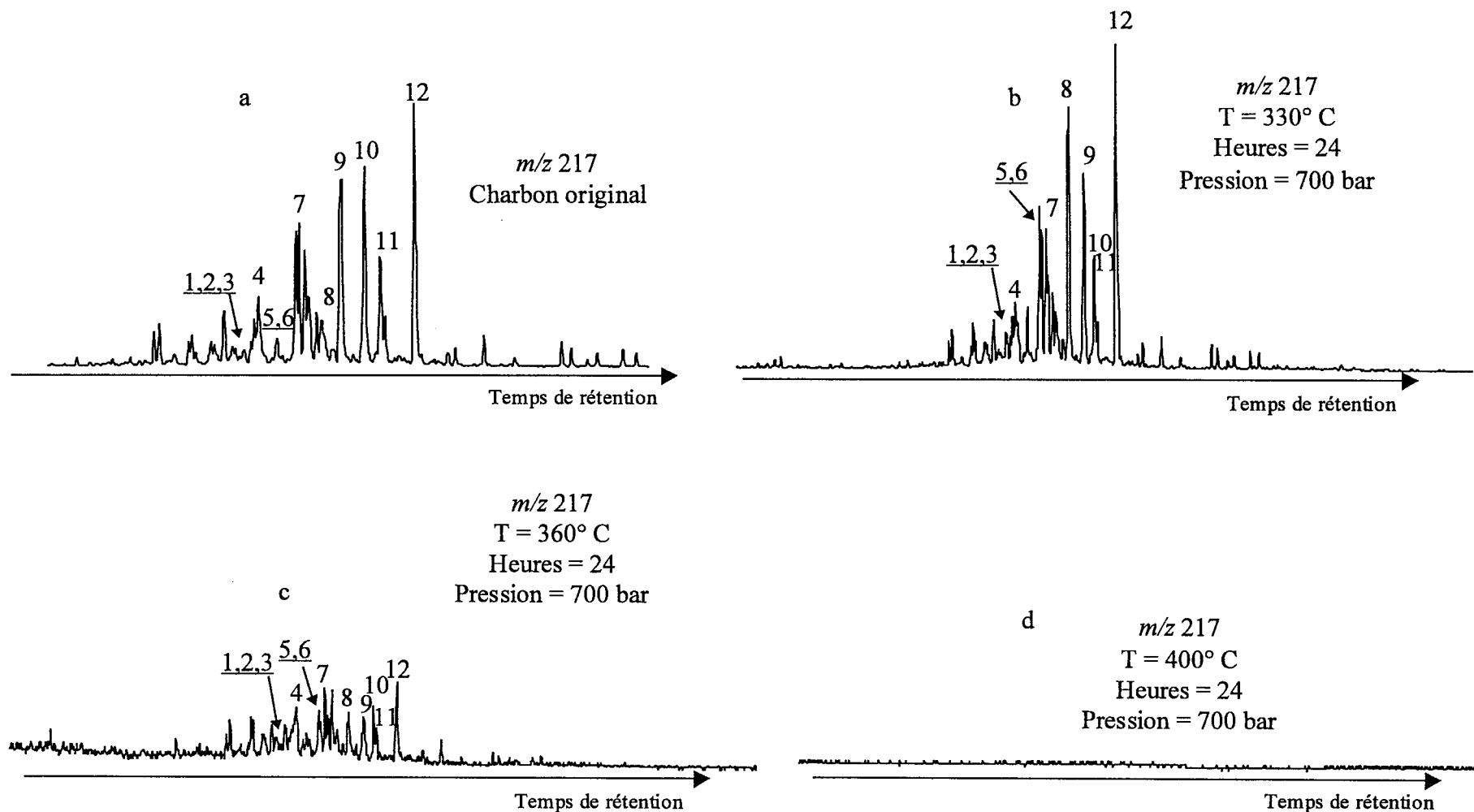


Figure III.43. Exemples des distributions typiques des steranes ( $m/z$  217) pour un charbon original (a) et les résidus solides (b, c, d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne). Assignation de pics dans le Tableau III.12.

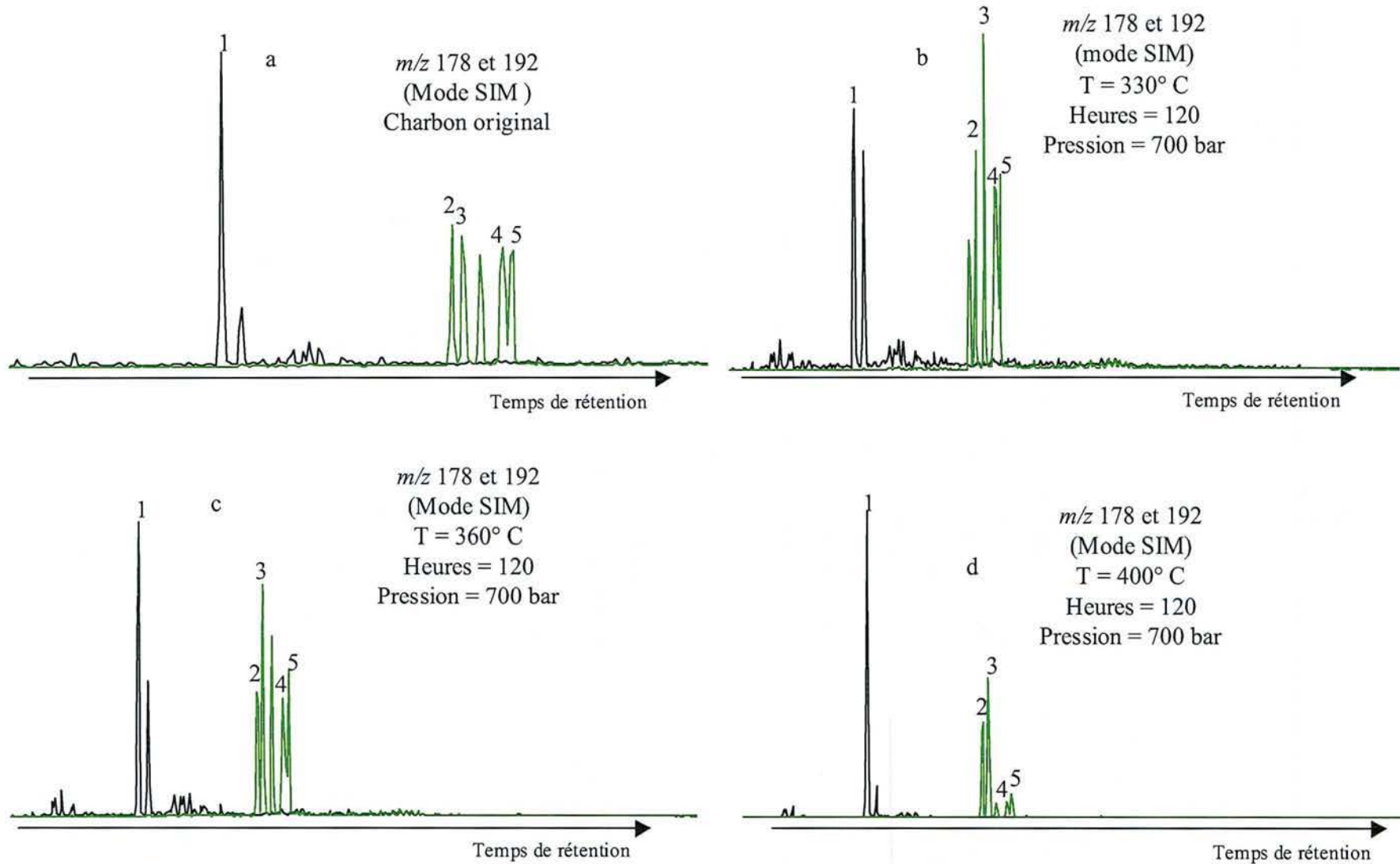


Figure III.44. Exemples des distributions typiques des aromatiques (SIM de  $m/z$  178 et 192) pour un charbon original (a) et les résidus solides (b, c, d) après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne). Assignment de pics dans le Tableau III.12.

### III.8.5.3.2.2 Aromatiques

Le phénanthrène, le méthyle-phénanthrène et le di-méthyle-phénanthrène ont été trouvés dans le charbon original (Figure III.44a; Piedad-Sánchez et al., 2004b), et dans les résidus solides (Figures III.44b, III.44c et III.44d). La présence du phénanthrène, le méthyl-phénanthrène et le di-méthyl-phénanthrène dans les résidus solides suggèrent la condensation des anneaux aromatiques en concordance avec le pouvoir réflecteur de la vitrinite.

L'indice méthyl-phénanthrène (MPI-1; Radke et al., 1982) a été calculé (Tableau III.11; Piedad-Sánchez et al., 2004b) pour ces échantillons. Les valeurs MPI-1 indiquent primordialement la fenêtre à huile pour le charbon original et une fenêtre à huile ou à gaz pour les résidus solides (Radke et Welte, 1983; Piedad-Sánchez et al., 2004b). Pour les résidus solides, le pouvoir réflecteur de la vitrinite calculé (Tableau III.11) fut déterminée en utilisant le rapport proposé par Radke et Welte (1983):

$$\% R_c = 0.60 (\text{MPI-1}) + 0.40 \text{ for } R_r < 1.35.$$

$$\% R_c = -0.60 (\text{MPI-1}) + 2.30 \text{ for } R_r > 1.35.$$

On a aussi calculé ce rapport pour les échantillons (Figure III.45a):

$$\% R_c = 0.63 (\text{MPI-1}) + 0.42$$

Les valeurs  $R_c$  indiquent une augmentation, et ensuite une diminution avec le temps et la température initiaux, et une diminution générale avec le temps et la température finaux (Figure III.45a). Les valeurs  $R_c$  sont légèrement plus petits que les valeurs  $R_r$  mesurés dans les résidus solides (Tableau III.11; Figure III.45b).

Les valeurs de MPI-1 du charbon original concordent avec les autres paramètres de la maturation (Piedad-Sánchez et al., 2004b), mais pour les résidus solides, ils sont clairement affectés par l'augmentation de la température et le temps (Figure III.45b), et ces valeurs ne suggèrent pas une influence par la catalyse minérale car les échantillons ont la même composition avec une teneur faible de matière minérale.

Les valeurs de  $\% R_c$  montrent l'influence de l'augmentation de la température et le temps (Figures III.45a et III.45b) mais aussi, ces valeurs sont affectées par les procédés de condensation pendant les mécanismes de coalification. Ainsi pour les résidus solides, les valeurs de  $\% R_c$  sont relativement faibles par rapport aux  $\% R_r$  mesurés pendant le craquage primaire (330° C), un  $\% R_c$  bas est relativement similaire au  $\% R_r$  mesuré pour le craquage secondaire (360° C), et le  $\% R_c$  est très faible au  $\% R_r$  mesuré dans la température finale de l'expérience (Figure III.45b). Cette

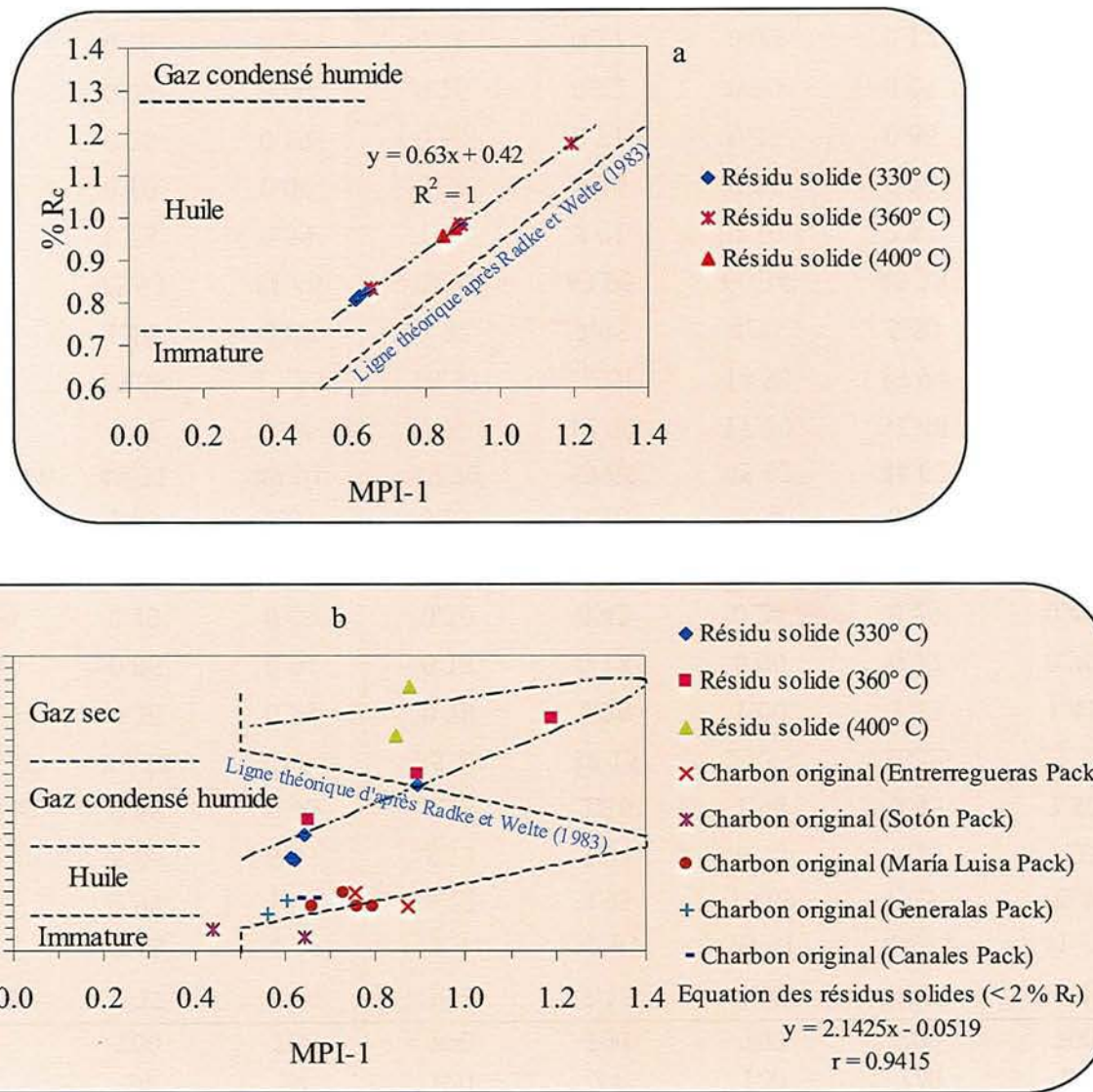


Figure III.45. a) %  $R_c$  calculé, et b) %  $R_t$  mesuré en fonction du MPI-1 pour les résidus solides après la maturation artificielle d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies, NW Espagne).

Tableau III.13. Détermination de la quantité des gaz dans les résidus solides en utilisant la TD-MDGC.

%R <sub>r</sub> Mesuré	1.18	1.17	1.38	1.51	1.9	2.37	2.23	2.98
Température (° C)	330	330	330	360	360	360	400	400
Temps (h)	24	24	120	24	120	720	24	720
Pression (bar)	700	700	700	700	700	700	700	700
CH <sub>4</sub> (mg/g charbon)	2.37	1.54	3.78	7.16	8.08	14.04	13.17	23.49
CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /ton)	7.48	4.86	11.94	22.61	25.51	44.33	41.59	74.17
CH <sub>4</sub> (mg/g COT)	2.97	1.93	4.72	8.95	10.09	17.56	16.46	29.36
CO <sub>2</sub> (mg/g charbon)	8.06	6.63	8.13	9.91	6.75	6.22	7.23	7.79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (mg/g charbon)	0.58	0.42	1.13	2.36	1.98	2.45	2.80	1.74
H <sub>2</sub> O (mg/g charbon)	36.68	39.84	35.28	38.15	27.53	20.25	27.15	19.96
C <sub>3</sub> (mg/g charbon)	0.36	0.29	0.78	1.20	1.00	1.13	1.41	0.19
iC <sub>4</sub> (mg/g charbon)	0.05	0.04	0.13	0.18	0.00	0.12	0.20	0.00
C <sub>4</sub> (mg/g charbon)	0.13	0.09	0.30	0.42	0.24	0.29	0.49	0.01
iC <sub>5</sub> (mg/g charbon)	0.03	0.02	0.08	0.13	0.00	0.04	0.13	0.00
C <sub>5</sub> (mg/g charbon)	0.05	0.03	0.09	0.16	0.04	0.08	0.18	0.00
Gaz total (mg/g charbon)	48.31	48.91	49.70	59.65	45.62	44.62	52.77	53.18
CH <sub>4</sub> (%)	4.91	3.16	7.60	12.00	17.70	31.48	24.95	44.17
CO <sub>2</sub> (%)	16.68	13.55	16.37	16.61	14.80	13.94	13.70	14.65
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	1.19	0.86	2.27	3.95	4.35	5.50	5.32	3.26
H <sub>2</sub> O (%)	75.93	81.46	70.99	63.95	60.34	45.38	51.45	37.53
C <sub>3</sub> (%)	0.75	0.59	1.57	2.01	2.19	2.53	2.67	0.36
iC <sub>4</sub> (%)	0.10	0.09	0.26	0.30	0.01	0.26	0.39	0.00
C <sub>4</sub> (%)	0.26	0.19	0.60	0.71	0.53	0.66	0.93	0.03
iC <sub>5</sub> (%)	0.07	0.04	0.16	0.22	0.00	0.09	0.25	0.00
C <sub>5</sub> (%)	0.10	0.07	0.18	0.27	0.09	0.17	0.35	0.00

tendance pourrait être expliquée par les réactions complexes de polycondensation dans les groupes aromatiques et dans divers groupes fonctionnels, qui dérivent tant de la structure du charbon que des hydrocarbures générés, et stockés dans la structure du charbon (Adler, 1977; Behar et al., 1995, 1997) avec l'augmentation de la température et du temps pendant la maturation artificielle. Par conséquent, le MPI-1 et le % R<sub>c</sub> doivent être utilisés avec précaution pour déterminer l'évolution de la maturation dans les charbons Asturiens.

En plus, le naphthalène, les méthyls-naphthalènes, les di-méthyls-naphthalènes, les tri-méthyls-naphthalènes, les méthyls-dibenzofurènes, le fluoranthène, le pyrène, le benzo[fluoranthène], le benzo[e]pyrène, et le benzo[a]pyrène furent trouvés dans les modes "Fullscan" et SIM pour les *m/z* 128, 142, 156, 170, 202, 252, 228 et 219 (Piedad-Sánchez et al., 2004b). Les quantités faibles de fluoranthène, pyrène, benzo[fluoranthène], benzo[e]pyrène, et benzo[a]pyrène suggèrent un climat humide pendant le dépôt du charbon original (Jiang et al., 1998), et ces hydrocarbures aromatiques polycycliques sont présents dans les résidus solides en signalant une stabilité avec l'augmentation du temps et la température.

### III.8.5.3.2.3 Les Gaz

Après la maturation artificielle, on a mesuré la quantité des gaz dans les résidus solides (Tableau III.13) en utilisant la TD-MDGC (Thermodesorption-Multidimensional Gas Chromatography). Les résultats signalent que les résidus solides contenaient des quantités significatives de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, iC<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, et iC<sub>5</sub>. Les résidus solides montrent une augmentation des quantités de gaz en concordance avec l'augmentation de la température et du temps, ainsi pour un % R<sub>r</sub> mesuré = 1.18, une température = 330° C et un temps = 24 heures, les résidus solides présentent une teneur de 4.91 % CH<sub>4</sub>; pour un % R<sub>r</sub> mesuré = 1.51, une température = 360° C et un temps = 24 heures, les résidus solides présentent une teneur de 12 % CH<sub>4</sub>; et pour un % R<sub>r</sub> mesuré = 2.23, une température = 400° C et un temps = 24 heures, les résidus solides indiquent une teneur de 24.95 % CH<sub>4</sub>.

### Bibliographie

Adler, E., 1977. Lignin chemistry - past, present and future. Wood Science Technology 11, 69-218.



- Águeda, J.A., Bahamonde, J.R., Barba, F.J., Barba, P., Colmenero, J.R., Fernández, L.P., Salvador, C.I., Vera, C., 1991. Depositional environments in Westphalian coal-bearing successions of the Cantabrian Mountains, northwest Spain. In: Bertrand, P. (Editeur), Coal: Formation, occurrence and related properties. Bulletin de la Société Géologique de France 162, 325-333.
- Allan, J., Douglas, A.G., 1977. Variations in the content and distribution of *n*-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1223-1230.
- Aller, J., 1986. La estructura del sector meridional de las unidades del Aramo y Cuenca Carbonífera Central. Servicio de Publicaciones. Consejería de Industria y Comercio. Principado de Asturias. Oviedo, Espagne, 180 p.
- Aller, J., Gallastegui, J., 1995. Analysis of kilometric scale superposed folding in the Central Coal Basin (Cantabrian zone, NW Spain). *Journal of Structural Geology* 17, 961-969.
- Alonso, J.L., Pulgar, J.A., 1995. La estructura de la Zona Cantábrica. In : Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA, Principado de Asturias, Espagne, pp. 103-112.
- A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials), 2001. Standard classification of coals by ranks D388. In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, Section 5: Petroleum products, lubricants and fossil fuels. Gaseous fuels, coal and coke. Philadelphia, PA., 6, 668 p.
- Barker, C.E., Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to vitrinite reflectance geothermometer. *Geology* 18, 1003-1006.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1986. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter. In: Bunterbarth, G., Stegena, L. (Editeurs), *Paleothermics*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, pp. 79-93.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures – A Comparison of Methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Editeurs), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter. Applications and limitations*. American Chemical Society. Symposium Series 570, Washington, U.S.A., pp. 216-229.
- Barba, P., Colmenero, J.R., 1994. Estratigrafía y sedimentología de la sucesión Westfaliense del borde sureste de la Cuenca Carbonífera Central (Zona Cantábrica, N de España). *Studia Geológica Salmanticensia* 29, 139-204.

- Bastida, F., Aller, J., 1995. Rasgos geológicos generales. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA. Principado de Asturias, Espagne, pp. 27-33.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Püttmann, W., 2001. Organic geochemical and stable carbon isotopic investigation of coals formed in low-lying and raised mires within the Eastern Alps (Austria). *Organic Geochemistry* 32, 1289-1310.
- Behar, F., Lewan, M.D., Lorant, F., Vandenbroucke, M., 2003. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. *Organic Geochemistry* 34, 575-600.
- Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 46, 151-181.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997. Thermal cracking kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321-339.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology* 126, 247-260.
- Boreham, C.J., Summons, R.E., Roksandic, Z., Dowling, L.M., Hutton, A.C., 1994. Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Tertiary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia. *Organic Geochemistry* 21, 685-712.
- Bostick, N., Cashman, S., McCulloh, T., Wadell, C., 1979. Gradients of vitrinite reflectance and present temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Oltz, D.F. (Editeur), *Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals*. Pacific Section, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Los Angeles, pp. 65-96.
- Boudou, J.P., 1981. Diagenèse organique de sédiments deltaïques (delta de la Mahakam - Indonésie). Thèse de Doctorat. Université d'Orléans. Orléans, France.
- Bowman, M.B.J., 1985. The sedimentology and palaeo-geographic setting of late Namurian-Westphalian A basin-fill successions in the San Emiliano and Cármenes areas of NW León, Cantabrian Mts., NW Spain. In: Lemos de Sousa, M.J., Wagner, R.H. (Editeurs.), *Papers on the Carboniferous of the Iberian Peninsula (Sedimentology, stratigraphy, palaeontology,*

- tectonics and geochronology). Anais Faculdade de Ciências. Universidade do Porto, Portugal, Suppl. 1983, 64, pp. 117-169.
- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotropic and raised paleomires. Bulletin de la Société Géologique de France 162, 283-298.
- Colmenero, J.R., Águeda, J.A., Bahamonde, J.R., Barba, F.J., Barba, P., Fernández, L.P., Salvador, C.I., 1993. Evolución de la cuenca de antepaís namuriense y westfaliense de la Zona Cantábrica, noroeste de España. XII International Congress of the Carboniferous and Permian Stratigraphy and Geology. Buenos Aires, Argentina, 2, pp. 175-190.
- Colmenero, J.R., Águeda, J.A., Fernández, L.P., Salvador, C.I., Bahamonde, J.R., Barba P., 1988. Fan-delta systems related to the Carboniferous evolution of the Cantabrian zone, northwestern Spain. In: Nemeček, W., Steel, R.J. (Editeurs), Fan delta: Sedimentology and tectonic setting. Blackie, Glasgow, pp. 267-285.
- Colmenero, J.R., Barba, P., 1985. Un tipo de ciclo deltaico en el Westfaliense superior de la Cuenca Carbonífera Central. Universidad de Oviedo, Trabajos de Geología 15, 29-36.
- Colmenero, J.R., Prado, J.G., 1993. Coal basins in the Cantabrian Mountains, northwestern Spain. International Journal of Coal Geology 23, 215-229.
- Corrales, I., Carballeira, J., Manjón, M., 1971. Los conglomerados del borde NW de la Cuenca Carbonífera Central de Asturias y la sucesión productiva inferior. Universidad de Oviedo, Trabajos de Geología 3, 75-86.
- Curiale, J., Morelos, J., Lambiasi, J., Mueller, W., 2000. Brunei Darussalam characteristics of selected petroleum and source rocks. Organic Geochemistry 31, 1475-1493.
- Derbyshire, F., 1991. Vitrinite structure: alterations with rank and processing. Fuel 70, 153-161.
- Derbyshire, F., Davis, A., Lin, R., 1989. Consideration of physicochemical phenomena in coal processing. Energy Fuels 3, 431-437.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. Advances in the study of the Sydney basin. 20 Newcastle Symposium Proceedings. University of Newcastle, Australia, pp. 19-22.
- Diessel, C.F.K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer, Berlin, 721 p.

- Diez, M.C., Cramer, F.H., 1979. Ilustración de mioesporas entre el Westfaliense y el Estefaniense (Carbonífero Superior) de Asturias, España. *Palinología* 1, 179-209.
- Disnar, J.R., 1986. Déterminations de paléotempératures maximales d'enfouissement de sédiments charbonneux à partir de données de pyrolyse. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II, Paris*, 303, 691-696.
- Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: Durand, B. (Editeur), *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Institut Français du Pétrole. Éditions Technip, Paris, France, pp. 113-142.
- Eglinton, T.I., Douglas, A.G., Rowland, S.J., 1988. Release of aliphatic, aromatic and sulphur compounds from Kimmeridge kerogen by hydrous pyrolysis: A quantitative study. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1987. Part II. Analytical geochemistry*. *Organic Geochemistry* 13, 655-663.
- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., 2000. Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: comparison of chemical changes in hydrocarbons. *Energy & Fuels* 14, 854-861.
- Espitalié., J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563-579.
- Espitalié., J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 755-784.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985c. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième Partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 41, 73-89.
- Farias, P., Marquínez, J., 1995. El relieve. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA. Principado de Asturias, Espagne, 163-172.
- Faure, P., 1999. Application des techniques de géochimie organique pétrolière à l'étude des problèmes environnementaux: Polluants organiques, inertage et stockage des déchets. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, France, 291 p.
- Fernández, L.P., 1995. El Carbonífero. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA, Principado de Asturias, Espagne, pp. 63-80.

- Fernández, L.P., Agueda, J.A., Colmenero, J.R., Salvador, C.I., Barba, P., 1988. A coal-bearing fan-delta complex in the Westphalian D of the Central Coal Basin, Cantabrian Mountains, northwestern Spain: implications for the recognition of the humid-type fan deltas. In: Nemeč, W., Steel, R.J. (Editeurs), *Fan deltas: Sedimentology and tectonic settings*. Blackie and Son, pp. 286-302.
- Fernández-Suárez, J., 1994. *Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal - Los Ancares*. Thèse de Doctorat. Universidad de Oviedo, Espagne.
- Fleck, S., 2001. *Corrélation entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements de dépôt*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. Nancy, France, 387 p.
- Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P., 2001. Palaeoenvironmental assessment of Westphalian fluvio-lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. *International Journal of Coal Geology* 48, 65-88.
- Frings, K.H., 2002. *Paläotemperatur-anomalien in spät-Variskischen Kohlebecken am Beispiel des Ciñera-Matallana Beckens, Kantabrisches Gebirge, NW Spanien*. Thèse de Doctorat. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Allemagne.
- Fuente-Alonso, P., Sáenz de Santa María Benedit, J.A., 1999. La tectónica y microtectónica de la Cuenca Carbonífera Central de Asturias. Vol. Homenaje a J. Truyols. Universidad de Oviedo, *Trabajos de Geología* 21, 121-140.
- García-Loygorri, A., 1974. Caractères généraux du Bassin Central des Asturies (Espagne). *Compte Rendu du VII Congrès International de Stratigraphie et de Geologie du Carbonifère 1971*. Krefeld, 3, pp. 111-127.
- García-Loygorri, A., Ortuño, G., Caride, C., Gervilla, M., Greber, C., Feys, R., 1971. El Carbonífero de la Cuenca Central Asturiana. Universidad de Oviedo, *Trabajos de Geología* 3, 101-150.
- García-Ramos, J.C., Gutiérrez-Claverol, M., 1995. La cobertura mesozoico - terciaria. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA, Principado de Asturias, Espagne, pp. 81-94.
- Gérard, L., Marcel, E., Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29, 137-182.

- Gmur, D., Kwiecińska, B.K. 2002. Facies analysis of coal seams from the Cracow Sandstone Series of the Upper Silesia Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology* 52, 29-44.
- Gutiérrez-Claverol, M., Luque-Cabal, C., 1995. Recursos Geológicos. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Editeurs), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA, Principado de Asturias, Espagne, pp. 187-202.
- Han, Z., Yang, Q., Pang, Z., 2001. Artificial maturation study of a humic coal and a torbanite. *International Journal of Coal Geology* 46, 133-143.
- Huang, W.L., 1996. Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index. *Organic Geochemistry* 24, 233-241.
- Huang, W.Y., Meinschein W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Huang, W.Y., Meinschein W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.
- International Organization for Standardization, 1981. ISO 589. Hard coal determination of total moisture. Switzerland. 6 p.
- International Organization for Standardization, 1985. ISO 7404-2. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 2: Preparation of coal samples. Switzerland. 8 p.
- International Organization for Standardization, 1994a. ISO 7404-3. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3: Method of determining maceral group composition. Switzerland. 6 p.
- International Organization for Standardization, 1994b. ISO 7404-5. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 5: Method of determining microscopically the reflectance vitrinite. Switzerland. 12 p.
- International Organization for Standardization, 1997. ISO 1171. Solid mineral fuels - Determination of ash. Switzerland. 4 p.
- International Organization for Standardization, 1998. ISO 562. Determination of volatile matter. Switzerland. 7 p.
- Izart, A., Stephenson, R., Vai, G.V., Vachard, D., Le Nindre, Y., Vaslet, D., Fauvel, P.J., Süß, P., Kossovaya, O., Chen, Z., Maslo, A., Stovba, S., 2003. Sequence stratigraphy and correlation of late Carboniferous and Permian in the CIS, Europe, Tethyan area, North Africa, Arabia, China,

- Gondwanaland and the USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196, 59-84.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. *Organic Geochemistry* 29, 1721-1735.
- Jongmans, W.I., Wagner, R.H., 1957. Apuntes para el estudio geológico de la zona hullera de Riosa (Cuenca Central de Asturias). *Estudios Geológicos* 33-36, 7-26.
- Julivert, M., 1967. La ventana del Río Monasterio y la terminación meridional del Manto de Ponga. Universidad de Oviedo, *Trabajos de Geología* 1, 59-76.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L., 1972. Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, Espagne, 113 p.
- Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Boudou, J.P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1-21.
- Landais, P., Gérard, L., 1996. Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal. *International Journal of Coal Geology* 30, 285-301.
- Landais, P., Gérard, L., Michels, R., 1991. Thermodesorption-multidimensional gas chromatography (TD-MDGC): a new tool for quantitative analysis of effluents generated during artificial maturation of organic matter. In: Manning, D.A.C. (Editeur), *Organic Geochemistry, Advances and applications in the natural environment*. Manchester University Press. Manchester, U.K., 309 p.
- Landais, P., Michels, R., Elie, M., 1994. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? In: Douglas, A.G., Telnæ, N., Hydro, N., Øygard, K., Statoil, G.V.G. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1993*. *Organic Geochemistry* 22, pp. 617-630.
- Landais, P., Michels, R., Poty, B., Monthioux, M., 1989. Pyrolysis of organic matter in cold -seal pressure autoclaves experimental approach and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 103-115.
- Landais, P., Monthioux, M., 1988. Closed system pyrolysis: an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Proceedings Techniques* 20, 123-132.

- Leyva, F., Granados, L.F., Solovieva, M.N., Laveine, J.P., Lys, M., Loboziak, S., Martínez-Díaz, C., Brousmiche, C., Candilier, A.M., García-Cortés, A., 1985. La estratigrafía del Carbonífero Medio en el área Los Tornos-Villoria-Colladona (Sector Oriental de la Cuenca Central). *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 231-248.
- Leyva, F., Sáenz de Santa-María, J.A., 1983. Las pudingas del Carbonífero de la Cuenca Central Asturiana. Características sedimentológicas y mecanismo de sedimentación. In: Martínez-Díaz, C. (Editeur), *Carbonífero y Pérmico de España*. X Congreso Internacional de Estratigrafía y Geología del Carbonífero. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid, Espagne, pp. 223-230.
- Littke, R., Horsfeld, B., Leythaeuser, D., 1989a. Hydrocarbon distribution in coals and in dispersed organic matter of different maceral compositions and maturities. *Geologische Rundschau* 78, 391-410.
- Littke, R., Leythaeuser, D., Radke, M., Schaefer, R.G., 1989b. Petroleum generation and migration in coal seams of the Carboniferous Ruhr Basin, northwest Germany. *Organic Geochemistry* 16, 247-258.
- Loredo, J., Luque, C., García-Iglesias, J., 1988. Conditions of formation of mercury deposits from the Cantabrian Zone (Spain). *Bulletin de Minéralogie* 111, 393-400.
- Loredo, J., Ordóñez, A., Gallego, J.R., Baldo, C., García-Iglesias, J., 1999. Geochemical characterisation of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 67, 377-390.
- Lotze, F., 1945. Zur Gliderung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen* 6, 78-92.
- Luque, C., Gervilla, M., Sáenz de Santa-María, J.A., Laveine, J.P., Loboziak, S., Martínez-Chacón, M.L., 1985. Características sedimentológicas y paleontológicas de los paquetes productivos en el corte de La Inverniza-El Cabo (Cuenca Central Asturiana). *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 281-302.
- Luque-Cabal, C., Gutiérrez-Peinador, V., 1992. Caracterización litológica y geotectónica de los techos de capas de carbón en la Cuenca Carbonífera Central. Simposio. III Congreso Geológico de España. VIII Congreso Latinoamericano de Geología, 2, pp. 71-276.
- Luque-Cabal, C., Sáenz de Santa-María, J.A., 1984. Los conglomerados brechoides de La Peña (Mieres, Asturias): Características estratigráficas.



- Actas del I Congreso Español de Geología. Segovia, Espagne, 1, pp. 187-197.
- Mansuy, L., 1995. Rôle du milieu réactionnel au cours de la maturation artificielle de la maturation organique. Application au prélèvement des effluents en cours de pyrolyse. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, France, 321 p.
- Marcos, A., Pulgar, J., 1982. An approach to the tectonostratigraphic evolution of the Cantabrian foreland and thrust belt, Hercynian Cordillera of NW Spain. *Neus Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen* 163, 256-260.
- Martínez-Díaz, C., 1969. Carbonífero marino de la zona de Riosa (Asturias, España). *Revista Española de Micropaleontología*. Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA) 1, 59-80.
- Martínez-Díaz, C., Granados, L.F., Leyva, F., Laveine, J.P., Solovieva, M.N., Reitlinger, E.A., Gervilla, M., Loboziak, S., Brousmiche, C., Candelier, A.M., Pendas, F., Horvath, V., 1985. Aportaciones a la cronoestratigrafía del Carbonífero Medio de Asturias y nuevos datos para un intento de correlación de las escalas marinas y continentales. *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 269-280.
- Martínez, F.J., Gil-Ibarguchi, J.I., 1983. El metamorfismo en el Macizo Ibérico. In: Comba, J.A. (Editeur), *Geología de España*. Libro Jubilar J.M. Ríos. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, Espagne, pp. 555-569.
- Martínez-García, E., 1981. Tectónica y mineralizaciones pérmicas en la Cordillera Cantábrica Oriental (Noroeste de España). *Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 2, 263-271.
- Menning, M., Weyer, D., Drozdowski, G., Ameron, H.W.J. van, Wendt, I., 2000. Time scale 2000: discussion and use of geological parameters as time indicators from central and Western Europe. *Geologisches Jahrbuch*, Hannover, A156, 3-44.
- Michels, R., Enjelvin-Raoult, N., Elie, M., Mansuy, L., Faure, P., Oudin, J.L., 2002. Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation. *Marine and Petroleum Geology* 19, 589-599.
- Michels, R., Landais, P., 1994. Artificial coalification: comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. *Fuel* 73, 1691-1696.

- Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. *Energy and Fuels* 8, 741-754.
- Michels, R., Landais, P., Torkelson, B.E., Philp, R.P., 1995. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1589-1604.
- Monthieux, M., 1986. Maturations naturelle et artificielle d'une série de charbons homogènes. Thèse d'Etat. Université d'Orléans. Orléans, France, 331 p.
- Monthieux, M., Landais, P., Monin, J.C., 1985. Comparison between natural and artificial series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry* 8, 275-292.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1985a. Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Advances in Organic Geochemistry* 10, 825-829.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1985b. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2141-2147.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Maxwell, J.R., Wheatley, R.E., 1979. The hopanoids, Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709-729.
- Pello, J., Corrales, I., 1971. Characteristics of the sedimentation of early Westphalian D rocks near north-western border of the Central Asturian Coalfield (Cordillera Cantábrica). *Universidad de Oviedo, Trabajos de Geología* 4, 365-372.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, New Jersey, 363 p.
- Piedad-Sánchez, N., Izart, A., Martinez, L., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., 2004a. Paleothermicity in the Central Coal Basin of the Cantabrian Mountains (Spain). *International Journal of Coal Geology* 58, 205-229.
- Piedad-Sánchez, N., Suárez-Ruiz, I., Martinez, L., Izart, A., Elie, M., Keravis, D., 2004b. Organic petrology and geochemistry of the Carboniferous coal seams from the Central Asturian Coal Basin (NW Spain). *International Journal of Coal Geology* 57, 211-242.
- Prado, J.G., Colmenero, J.R., 1992. Rango de los carbones de las cuencas de la Cordillera Cantábrica. III Congreso Geológico de España. VIII Congreso

- Latinoamericano de Geología. Simposios. Salamanca, Espagne, 2, pp. 277-283.
- Radke, M., 1985. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224-236.
- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., 1980. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1787-1800.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy, M., Albrecht, C., Cornford, C., De Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E., Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkötter, J., Speers, G. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiles and Sons. New York, pp. 504-512.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., 1982. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1831-1848.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Part II. Analytical geochemistry. *Organic Geochemistry* 13, 639-645.
- Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.A., Sotirov, A., Zhykaliak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for palaeoecology. *International Journal of Coal Geology* 55, 225-259.
- Sáenz de Santa-María, J.A., Luque, C., Gervilla, M., Laveine, J.P., Loboziak, S., Brousmiche, C., Coquel, R., Martínez-Díaz, C., 1985. Aportación al conocimiento estratigráfico y sedimentológico del Carbonífero productivo de la Cuenca Central Asturiana. *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 303-326.
- Sánchez de la Torre, L., Águeda, J., Colmenero, J.R, García-Ramos, J.C., González Lastra, J., 1983. Evolución sedimentaria y paleogeográfica del Carbonífero en la Cordillera Cantábrica. In: Martínez-Díaz, C. (Editeur), *Carbonífero y Pérmico de España*. X Congreso Internacional de Estratigrafía y Geología del Carbonífero. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, Espagen, pp. 133-150.
- Sánchez de la Torre, L., Águeda-Villar, J., Colmenero-Navarro, J.R, González-Lastra, J., Salvador-González, C., Martín-Llaneza, J., Barba-Regidor, P., 1985. Evolución sedimentaria del Carbonífero en la Cuenca

- Central de Asturias. Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983. Madrid, Espagne, 3, pp. 187-196.
- Sánchez de Posada, L., 1971. Una microfauna del Westfaliense C de Asturias. *Revista Española de Micropaleontología*, Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA) 3, 193-204.
- Sánchez de Posada, L.C., Martínez-Chacón, M.L., Méndez, C.A., Menéndez-Álvarez, J.R., Río, L.M., Rodríguez, S., Truyols, J., Villa, E., 1996. El Carbonífero marino del ámbito astur-leonés (Zona Cantábrica): Síntesis paleontológica. *Revista Española de Paleontología*, Extraordinary number, 82-96.
- Sánchez de Posada, L.C., Truyols-Santonja, J., 1983. El Carbonífero de la Región de Picos de Europa. In: Martínez-Díaz, C. (Editeur), *Carbonífero y Pérmico de España*. X Congreso Internacional de Estratigrafía y Geología del Carbonífero. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, Espagne, pp. 106-115.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (Editeur), *Biological markers in the sedimentary record*. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier Science Ltd., New York., 24, pp. 261-290.
- Stach, E., Mackowsky, M.T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's textbook of coal petrology*. Third revised and enlarged edition. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, pp. 319-329.
- Stainforth, J.G., Reinders, J.E.A., 1990. Primary migration of hydrocarbons by diffusion through organic matter networks, and its effect on oil and gas generation. In: Durand, B., Béhar, F. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1989*. *Organic Geochemistry* 16, 61-74.
- Suárez, O., 1995. Las rocas ígneas y el metamorfismo. In: Aramburu, C., Bastida, F. (Ed.), *Geología de Asturias*. Ediciones TREA. Principado de Asturias, Espagne, pp. 123-138.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 1559-1570.
- Sykes, R., Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1441-1455.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology: A New Handbook Incorporating Some Revised*

- Parts of Stach's Textbook of Coal Petrology with contributions of Glick, D.C., Davis, A., Smyth, M., Swain, D.J., Vanderbroucke, M., Espitalie, J. Gebruder Borntraeger. Berlin, Stuttgart, pp. 371-391.
- Teerman, S.C., Huang, R.J., 1991. Evaluation of the liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques. *Organic Geochemistry* 17, 749-764.
- Teichmüller, M., 1987. Recent advances in coalification studies and their applications to geology. In: *Coal and coal-bearing strata: recent advances*. Geological Society, Special Publication 32, 127-169.
- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology* 2, 197-230.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*. 2nd edition. Springer-Verlag, New York, 720 p.
- Truyols-Santonja, J., 1983. La Cuenca Carbonífera Central. In: Martínez-Díaz, C. (Editeur), *Carbonífero y Pérmico de España*. X Congreso Internacional de Estratigrafía y Geología del Carbonífero. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid, Espagne, pp. 60-81.
- UNE 32300, 1995. *Hulla y antracita. Petrografía. Preparación de muestras de carbón para análisis microscópico*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Espagne, 13 p.
- van Wagoner, J.C., Posamentier, H.W., Mitchum, R.H., Vail, P.R., Sarg, J.F., Loutit, T.S., Hardenbol, J., 1988. An overview of the fundamentals of sequence stratigraphy and key definitions. In: Wilgus, C.K. (Ed.), *Sea-level Changes - An integrated Approach*. Soc. Sediment. Geol. Special Publication 42, pp. 39-45.

## **IV. Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras (Coahuila, Mexique)**

## **IV. Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras (Coahuila - Mexique)**

Ce chapitre, malgré le manque d'études sur cette région, traite des connaissances géodynamiques du Bassin de Sabinas - Piedras Negras, et en plus, il rapporte la méthodologie particulière utilisée durant le développement de cette étude et les résultats obtenus par celle-ci. Dans ce cas spécifique, beaucoup de données sont confidentielles et appartiennent à la compagnie PEMEX.

### **IV.1 Situation géographique et géologique du Bassin de Sabinas - Piedras Negras**

La région de Sabinas - Piedras Negras est localisée dans la partie Nord du Mexique dans la région nommée Coahuila (Figure IV.1), entre les coordonnées suivantes:

- 30° Latitude Nord, 103° Longitude Ouest
- 30° Latitude Nord, 99° Longitude Ouest
- 25° 30' Latitude Nord, 103° Longitude Ouest
- et 25° 30' Latitude Nord, 99° Longitude Ouest

Géographiquement, elle est située entre le centre et le NE de la région de Coahuila et dans la partie centrale du "Haut Plateau Mexicain" ("Altiplano Mexicano") (Humphrey, 1956; Raisz, 1959; Robeck et al., 1960; Lugo-Hubp, 1990).

Deux types de bassins charbonniers sont situés dans cette région. Le premier est nommé "Région charbonnière de Sabinas" ("Region carbonífera de Sabinas"), et comprend les villes de Múzquiz, Nueva Rosita, Lampazos y Monclova, parmi d'autres. Le charbon de ce bassin a les propriétés nécessaires pour fabriquer du coke sidérurgique (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Brizuela, 1992). Le deuxième bassin est situé plus au nord de la région de Coahuila en bordure avec la frontière américaine du Texas. Cette région appelée "Région charbonnière d'Escondido" (ou "de Fuente - Río Escondido") est connue par son charbon utilisé presque en sa totalité pour la production de l'énergie électrique (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a, b; Brizuela, 1992).



Figure IV.1. Localisation géographique du Bassin Sabinas - Piedras Negras, Coahuila (NE Mexique).



Figure IV.2. Les provinces physiographiques de Mexique avec la Province de Sierras et Bassins localisée au NE du pays (d'après Lugo-Hubp, 1990).



## IV.2 Cadre géomorphologique

Les bassins de Sabinas - Piedras Negras sont situés dans le NE du Mexique avec un territoire approximatif de 144,000 km<sup>2</sup>. Ils forment une partie de la "Province de sierras et bassins" ("Basin and ranges" ou "Sierras y cuencas"; Figure IV.2; Humprey, 1956; Raisz, 1959; Robeck et al., 1960; Lugo-Hubp, 1990) dans la Province Géologique de Coahuila, spécifiquement dans la région nommée "Golfe de Sabinas" au Jurassique. Les bassins de Sabinas - Piedras Negras sont limités par les entités paléogéographiques positives suivantes: la "Péninsule du Burro", la "Péninsule de Tamaulipas", "l'île de Picachos", et "l'île de Coahuila"(Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Brizuela, 1992; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001). Les bassins les plus importants économiquement dans la région sont du Nord au Sud (Figure IV.3): Escondido (ou Fuente - Río Escondido), Sabinas, Monclova, Esperanzas, San Salvador, San Patricio, Las Adjuntas, Saltillo - Lampacitos, et El Gavilán. Les bassins La Popa et Parras qui ont une lithologie proche des précédents s'étendent au sud de la région (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001).

La région étudiée comprend des grandes plaines ("bolsones") où les bassins (quelques fois appelés subbassins) sont des structures synclinales séparées quelques fois par des sierras calcaires qui forment des structures anticlinales (Figure IV.4) comme limites (Robeck et al., 1960; Brizuela, 1992; Gray et al., 2001). Les traits du relief dans la région sont le résultat de l'érosion et de la météorisation sur les roches plissés en anticlinaux et synclinaux, et fracturés par les failles. Ces structures géologiques se sont formées à la suite du dépôt de sédiments pendant le Jurassique Supérieur et le Crétacé. Ensuite, elles se sont plissées avec une direction préférentielle NW - SE par les contraintes provoquées par l'Orogenèse Laramide (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a, b; Brizuela, 1992; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001).

Particulièrement, la déformation pendant l'Orogenèse Laramide dans le vieux "Golfe de Sabinas" a été causée par la compression des entités paléogéographiques anciennes qui ont formé des anticlinaux et des synclinaux allongés avec une direction préférentielle NW - SE, et avec des

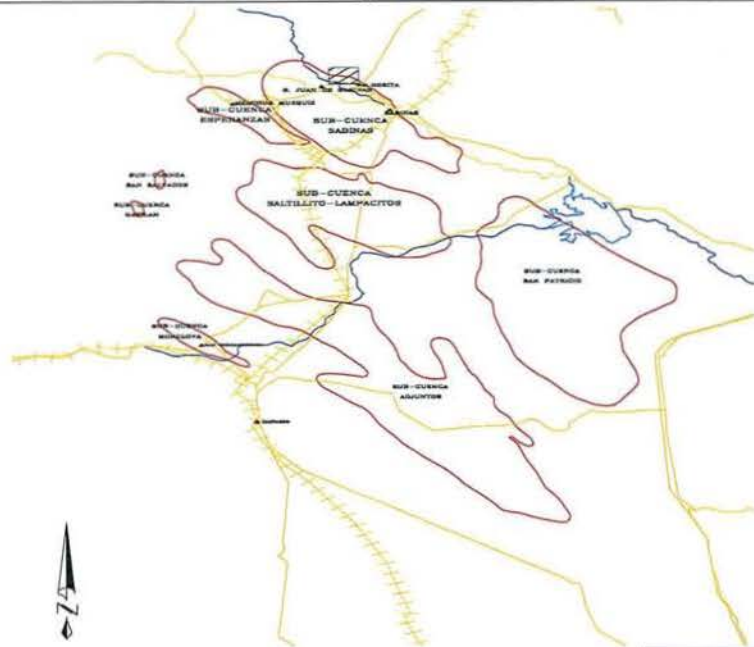
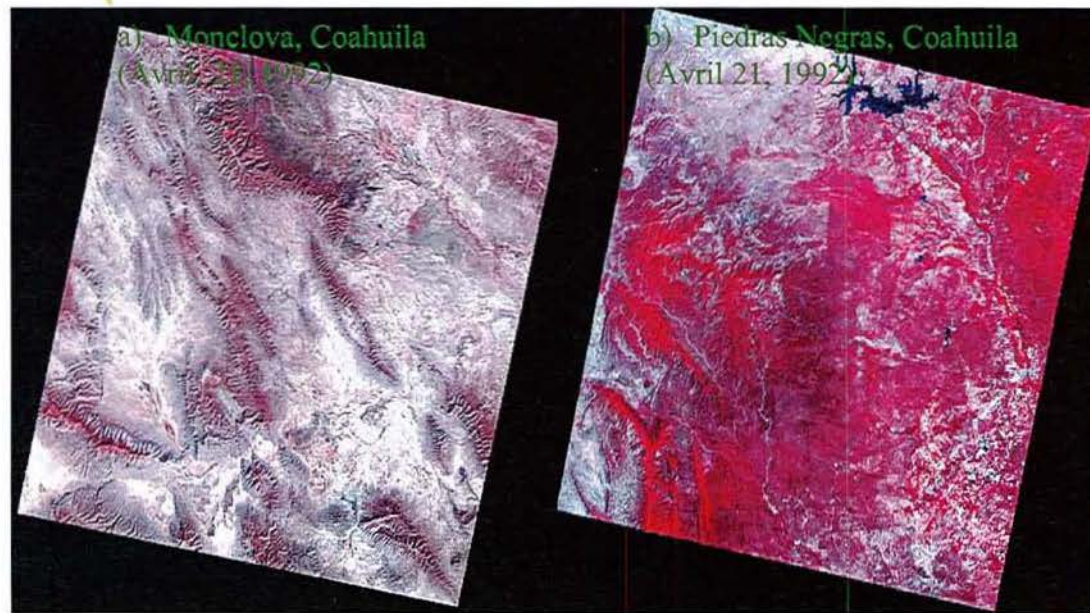


Figure IV.3. Quelques bassins dans la région charbonnière de Coahuila, Mexique: le carré signale la zone principale des mines de la compagnie MIMOSA.

Figure IV.4. Images TM-LANDSAT avec le relief typique du NE de Mexique pour: a) Région de Monclova (Bassin de Sabinas), et b) Région de Piedras Negras (Bassin de Piedras Negras) (Source: USGS, 1992).



pendages plus grands dans le flanc sud des bassins localisés au nord de la "Sierra de Hermanas" et le contraire dans les bassins localisés au sud de cette Sierra (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Santamaría-Orozco, 1990; Brizuela, 1992). Ces structures présentent des complications locales comme des plis couchés, des plis subalternes dans les calcaires de stratification mince et la perte d'épaisseur des formations avec argiles. Ces roches sont aussi traversées par du gypse et des corps éruptifs. Les plus jeunes roches plissées sont de la fin du Crétacé et sur elles repose en discordance le conglomérat Sabinas, considéré comme du Pliocène, c'est pour cela qu'on suppose que le plissement s'est passé pendant cet intervalle de temps (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990).

Le bassin de Sabinas est le plus étudié à cause de l'intense exploitation du charbon (Figure IV.5). Le bassin de Sabinas a son flanc sud plus escarpé à cause de l'anticlinal de Las Rusias qui le délimite. Son flanc nord a le plongement le plus doux de tous les bassins à cause de l'anticlinal de Los Peyotes (Flores-Galicia, 1985; Santamaría-Orozco, 1990). Du côté nord - est du bassin, le pendage du toit du charbon est plus petit que 4°; dans les côtés ouest et sud - ouest, le pendage augmente jusqu'à 6° à Santa María, 8° à Palaú, 15° à Rancherías et il atteint un maximum de 55° dans la mine 10 "El Coyote". A partir d'ici, le plongement recommence à diminuer jusqu'à 25° là où les laves de la colline "Cacanapo Grande" cachent l'affleurement. Dans le côté oriental du bassin, au sud - est d'El Hondo, les couches sont presque horizontales. Dans El Hondo, le pendage est de 3° (Robeck et al., 1960; Brizuela, 1992). Dans ce bassin avec des pendages doux, il y a des structures subordonnées d'arc, de dépression et de dôme. A la limite sud - est du bassin, l'arc El Jabalí est le plus proéminent. Il est perpendiculaire à la structure générale du bassin. Dans toutes les mines, on peut apprécier les changements locaux du plongement du toit du charbon (Robeck et al., 1960; Brizuela, 1992).

En général, la séquence sédimentaire de la région est constituée de roches silicoclastiques, carbonatées et évaporitiques, avec une épaisseur de 6 à 7 kilomètres et un âge qui va du Jurassique jusqu'au Néogène (Flores-Galicia, 1985; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001).

Ces unités montrent des variations de faciès en direction est - ouest (le sens de la régression) et nord - sud (l'orientation du dépôt). Les variations de faciès affectent le type de roche et l'épaisseur des formations. Les unités sont diachroniques: Elles sont très anciennes vers l'ouest (Flores-Galicia, 1985;

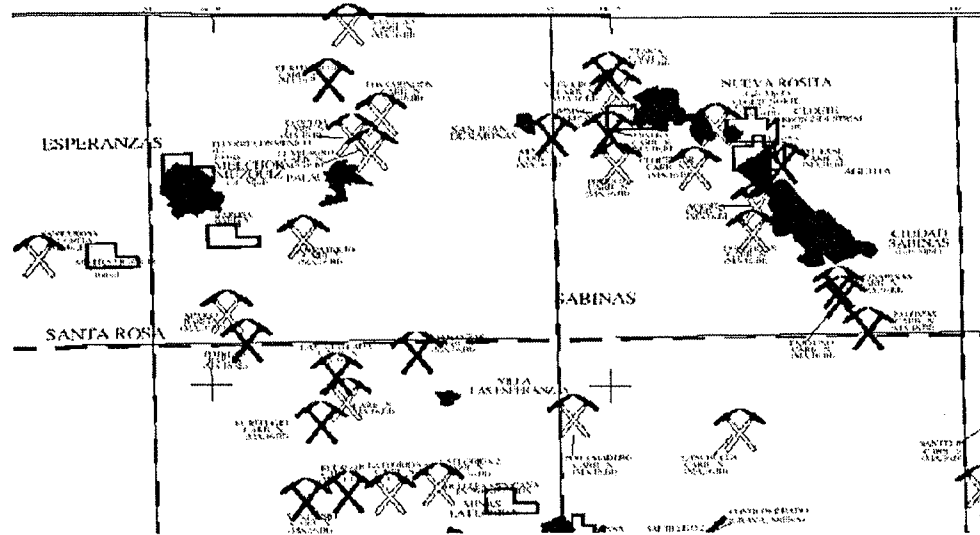


Figure IV.5. Exemples de mines de charbon dans la région du Bassin de Sabinas, Coahuila.

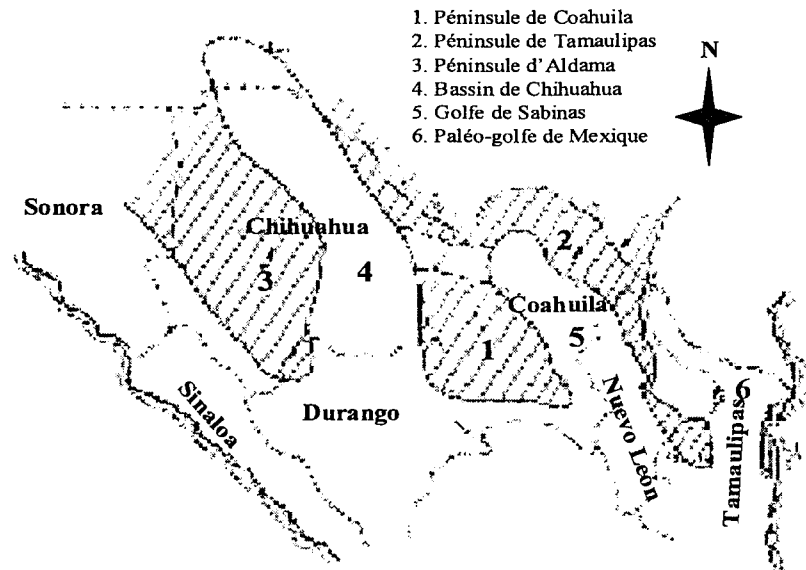


Figure IV.6. Paléogéographie durant le Jurassique Supérieur dans le nord du Mexique (d'après Flores-Espinoza, 1989).

Verdugo et Ariciaga, 1985a; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

### **IV.3 Cadre tectonique**

Le NE du Mexique se subdivise en deux entités paléotectoniques principales qui ont influés sur la distribution et les types des dépôts sédimentaires pendant le Mésozoïque: La Péninsule de Coahuila et la Péninsule de Tamaulipas (Figure IV.6; Humphrey, 1956; Flores-Espinoza, 1989; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001). Ces entités ont eu aussi de l'influence sur les styles de déformation des roches sédimentaires du Mésozoïque et du Cénozoïque (Flores-Espinoza, 1989; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001).

La Péninsule et plate - forme de Coahuila a été définie comme une extension au S du Continent Nord Américain pendant l'époque pré - Aptienne (Kellum et al., 1936; Kellum, 1944; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001). Les sierras qui appartiennent à ces entités sont caractérisées par des structures anticlinales en forme de dômes, allongées et normalement faillées (Figure IV.7). Cette province est nommée Plateau du Nord ("Meseta del Norte"). Ce style structural contraste de manière marquée avec la Sierra Mère Orientale ("Sierra Madre Oriental") au sud et avec la province de "Sierras et bassins" de Coahuila au nord. De nombreuses évidences supportent l'existence de cette région pendant le Jurassique Supérieur et le Crétacé Inférieur (Bose, 1923; Bose et Cavins, 1927, Burckhardt, 1930; Humphrey, 1956; Imlay, 1936, 1937, 1938, 1940, 1944; Kellum, 1944). Les puits de prospection de PEMEX dans la région montrent qu'un chenal (canal) a existé entre le Golfe de Sabinas et la dépression de Chihuahua (González, 1976, 1984; Flores-Espinoza, 1989; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001). Aujourd'hui, on parle de l'île de Coahuila et du Canal comme le Canal de Sabinas ou le Canal du Crétacé (López-Ramos, 1985; Flores-Espinoza, 1989).

La Sierra Mère Orientale est une chaîne montagneuse construite de roches sédimentaires déformées qui ont été déposées pendant le Mésozoïque (Figure IV.8). Elle est composée principalement de roches carbonatées du Crétacé Inférieur et de roches carbonatées, évaporitiques et terrigènes du Jurassique Supérieur. Ces roches ont été déformées pendant l'Orogenèse

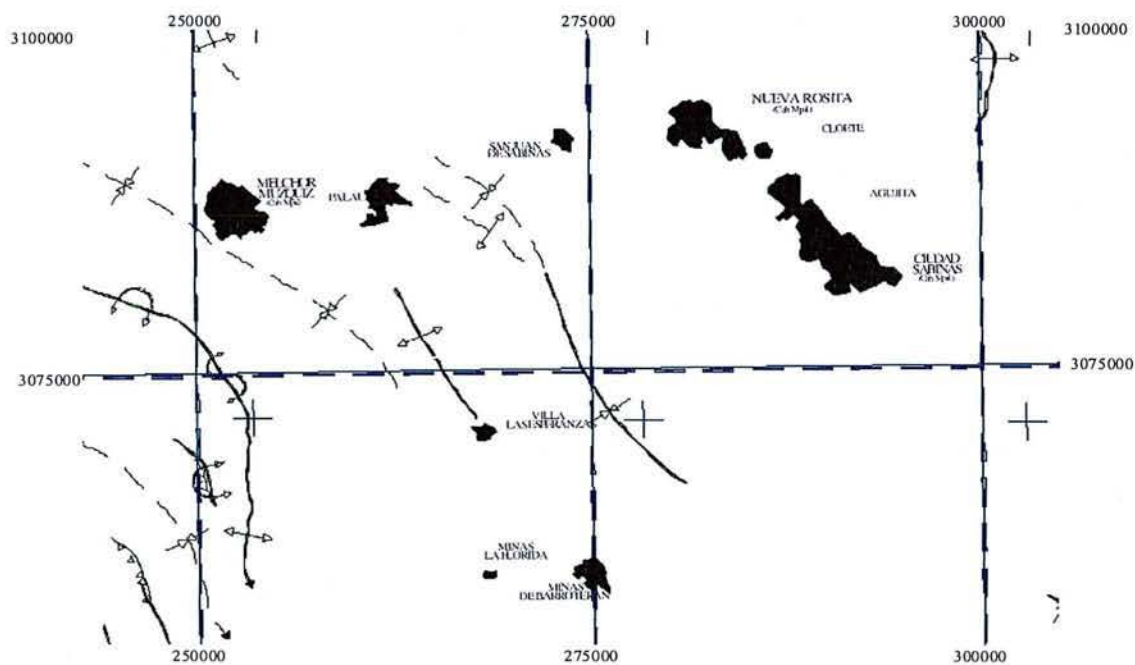


Figure IV.7. Exemple d'anticlinaux et de synclinaux dans la région charbonnière du Bassin de Sabinas-Piedras Negras (d'après Flores-Espinoza, 1989).

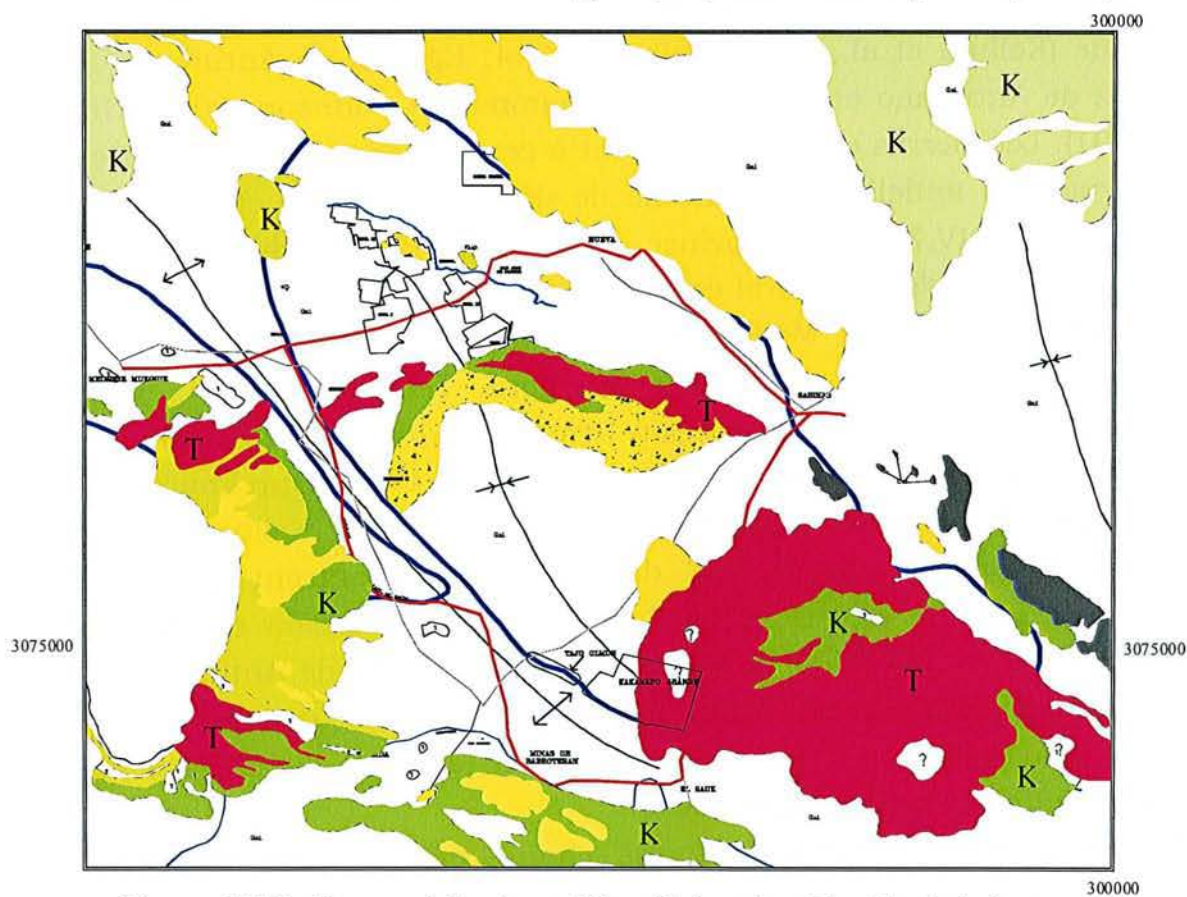


Figure IV.8. Carte géologique (K = Crétacé et T = Tertiaire) et quelques structures de la Sierra Mère Orientale dans le Bassin de Sabinas, Coahuila (d'après Flores-Espinoza, 1989).

Laramide en une série d'anticlinaux formant de hauts reliefs et de synclinaux formant des vallées profondes (Flores-Espinoza, 1989; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Gray et al., 2001).

La province de "Sierras et Bassins" de Coahuila est englobée par la Péninsule de Tamaulipas au Nord et à l'Est, et par la plate - forme de Coahuila au sud (Figure IV.6). Elle représente la zone de dépôt d'un énorme corps sédimentaire en l'entité paléogéographique nommée Golfe de Sabinas. Il y a une incertitude au sujet du degré d'influence de ce golfe pendant la sédimentation pendant le Crétacé Supérieur, puisque les roches du Crétacé Supérieur étaient partagées en une série de bassins inter - montagneux pendant l'Orogenèse Laramide. Les sierras, qui séparent ces bassins, sont des anticlinaux de direction SE-NW qui, en quelques lieux, sont ouverts en leur partie centrale en formant une dépression naturelle appelée "Potrero". Les "potreros" sont isolés, de forme irrégulière et séparés par les synclinaux qui forment des vallées vastes nommées "bolsones" (Flores-Espinoza, 1989). La déformation structurale de cette province est modérée en comparaison à la Sierra Mère Orientale. La province reflète l'effet amortissant de la plate-forme de Coahuila pendant l'Orogenèse Laramide (Humphrey, 1956).

Le bassin de Parras a été défini par Bose (1923), Imlay (1937) et Kellum et al. (1936) comme une subprovince structurale au Sud de la province de la Péninsule de Coahuila. La région est décrite comme une zone avec des plis sinueux avec une tendance E - SE, avec des plis en pente forte dans les flancs situés au nord et couchés en quelques places.

La Péninsule de Tamaulipas est l'entité paléotectonique au Nord du Golfe de Sabinas (Figure IV.6). Elle est exprimée en surface par la "Sierra du Burro" - "Arc Salado", "Sierra Picachos" et "Sierra de Tamaulipas". Cette zone est caractérisée par un plissement et un déplacement modérés. Aujourd'hui, la Péninsule de Tamaulipas est reconnue comme une entité composée d'une série d'îles, appelée "Archipel de Tamaulipas" (González, 1976).

Le Bassin de Burgos constitue une région à l'extrême nord - est du Mexique. Il s'est développé sous forme d'un rift sur la marge occidentale du Golfe du Mexique. Le Bassin de Burgos d'âge Tertiaire comprend une plate - forme mésozoïque étendue et constitue un avant-pays pendant l'Orogenèse Laramide. L'activité tectonique du Bassin de Burgos a commencé à la fin du Crétacé, quand se sont manifestés les premiers mouvements de l'Orogenèse Laramide. Au Tertiaire, la tectonique prépondérante a été guidée par des mouvements verticaux ou des basculements qui ont favorisé le développement de failles normales de direction N - S et de grande amplitude

régionale. Aussi, l'émersion du continent s'est poursuivie graduellement en induisant un retrait des lignes côtières vers l'est, et en favorisant ainsi un dépôt terrigène dans le Bassin de Burgos (Santiago et al., 1984; Echánove - Echánove, 1986).

### **IV.3.1 Géologie historique**

Les travaux géologiques pionniers dans la région ont été présentés par Bose (1923), Burckhardt (1930), Imlay (1936, 1937, 1938, 1940, 1944), Kellum et al. (1936), Kellum (1944), Alvarez (1949), Humphrey (1956), Mixon et al. (1959), Guzmán et De Cserna (1963), Krutak (1965, 1967), Smith (1970), Bloxson (1972), Charleston (1973), Laudon (1975), Zwanziger (1976), Bebout et Loucks (1977), Young (1983), Márquez (1979), Cuevas (1984), González (1984), Eguiluz de A. et Aranda (1984), López-Ramos (1985), Linares et Montiel (1987), Salvador (1987, 1991) et Flores-Espinoza (1989) parmi tous les autres auteurs.

L'histoire géologique du NE du Mexique est liée à l'origine du Golfe du Mexique qui a commencé de se former au Trias Supérieur quand la plaque Nord Américaine a commencé à se séparer des plaques Africaine et Sud Américaine (Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001). La séparation des plaques a provoqué la formation de "grabens" et "horsts" qui a déterminé la distribution des mers et des terres émergées pendant le Mésozoïque.

En général, le Paléozoïque dans le NE du Mexique est représenté faiblement. Les roches de ce type comprennent de roches granitiques et granodioritiques et métasédiments (schistes et ardoises). A partir du Jurassique Supérieur (Figure IV.9), une transgression étendue a commencé dans le NE du Mexique, continuant sans interruption jusqu'au Crétacé Supérieur. L'eau a coulé vers les dépressions délimitées par les entités positives, c'est-à-dire que les mers graduellement ont transgressé les zones cratoniques des grandes dépressions (Gill et Cobban, 1966; Weimer, 1983; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Pendant l'Oxfordien - Kimméridgien Inférieur, le dépôt des terrigènes ont commencé (Formation La Gloria) le long des entités positives (Archipel de Tamaulipas, îles de Coahuila et La Mula, Péninsule de Peyotes, etc.) et dans l'ouest, la sédimentation a favorisé le dépôt d'une séquence carbonatée et évaporitique (Formations Minas Viejas, Novillo, Olvido et Zuloaga) dans les zones marines peu profondes (Golfe de Sabinas). La présence de bancs



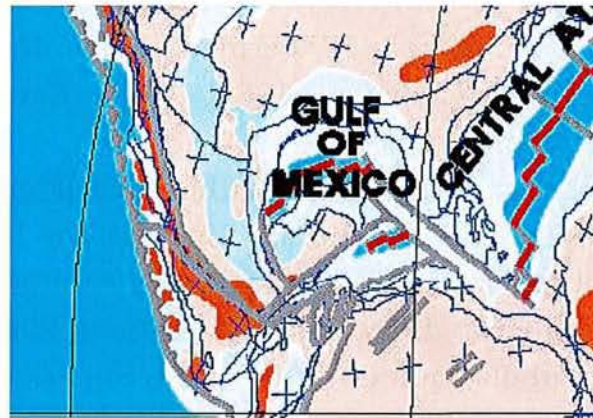


Figure IV.9. Golfe du Mexique du Bathonien Supérieur au Tithonien Moyen (d'après Golonka, 2000).



Figure IV.10. Golfe du Mexique du Tithonien Supérieur au Valanginien Inférieur (d'après Golonka, 2000).



Figure IV.11. Golfe du Mexique du Valanginien Supérieur à l'Aptien Inférieur (d'après Golonka, 2000).

oolithiques entre Saltillo et Monterrey a causé la circulation restreinte de l'eau dans le Golfe de Sabinas en permettant le dépôt des évaporites (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Pendant le Kimméridgien Supérieur - Tithonique (Figures IV.9 et IV.10), l'Archipel de Tamaulipas fut complètement inondé par l'eau. Les terrigènes grossiers ont été déposés sur les bords des zones émergées et les terrigènes fins dans une partie du Golfe de Sabinas (Formations Pimienta, Novillo et La Casita). La séquence lithologique du Jurassique Supérieur dans la région a une épaisseur moyenne de 600 m et une déformation modérée favorisant le développement de pièges structuraux et stratigraphiques (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Les sédiments pendant le Crétacé Inférieur (Figure IV.10) dans le NE du Mexique sont arrivés au travers de golfes et de baies (par exemple, le Canal de Sabinas et la Dépression de Chihuahua). Donc, les entités positives ont fonctionné comme des îles et des péninsules qui ont contrôlé la dynamique sédimentaire pendant le reste du Mésozoïque et qui ont influencé le style de déformation d'origine laramienne. Cependant, la sédimentation pendant le Crétacé Supérieur contraste notablement avec celle du Crétacé Inférieur. Le changement dans la sédimentation est marqué par les roches du Groupe Washita qui représentent la vaste transgression du Crétacé (Molenaar, 1983; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Au début du Crétacé Inférieur, une séquence épaisse carbonatée a commencé à se déposer comme la subsidence du NE du Mexique est continue. La Péninsule El Burro - Peyotes, les îles de Coahuila et La Mula étaient émergées et bordées par du matériel clastique (Formation San Marcos). Dans le Golfe de Sabinas, la sédimentation était principalement composée d'argilites et de calcaires (Formations Menchaca et Barril Viejo). Au sud, le dépôt d'argilites et de calcaires était prédominant (Formation Taraises). Plus au sud, le dépôt de calcaires avec chert fut favorisé (Formation Tamaulipas Inférieur) (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

De l'Hauterivien à l'Aptien Inférieur (Figure IV.11), des périodes de relative stabilité ont dominé la région. L'île de La Mula fut inondée par la mer et sur celle-ci, des argilites et de silts se sont déposés (Formation La Mula), et ensuite, des calcaires se sont déposés (Formation Padilla). La Péninsule de Peyotes et l'île de Coahuila étaient émergées et bordées par des terrigènes,

des silts et des argilites (Formations Patula et La Mula). Dans la région de Laredo, l'environnement de plate - forme a prévalu et il a favorisé le dépôt d'une séquence calcaire - argileuse (Formation Taraises). Dans le Golfe de Sabinas et au sud de l'île de Coahuila, un dépôt étendu de calcaires, de pélites, d'argilites et d'évaporites s'est déposé (Formation La Virgen) à l'arrière d'une barrière récifale (Formation Cupido) qui s'est étendue à Nuevo Laredo, Monterrey et Torreón (Márquez et al., 1976). La séquence carbonatée majeure fut déposée sur l'Archipel de Tamaulipas qui était immergé à ce moment-là, mais a continué à influencer le dynamique sédimentaire. Au sud - est de l'alignement récifal Cupido, des calcaires d'eaux profondes se sont déposés (Formation Tamaulipas Inférieur) (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Pendant l'Aptien Supérieur, à cause d'une réactivation des zones continentales, tout le NE du Mexique fut recouvert par les mers et un horizon de calcaires et de pélites s'est déposé (Formations La Peña et Otates) (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

A partir de l'Albien Inférieur au Cénomanién (Figure IV.12), le rythme de la subsidence a diminué et un récif s'est développé aux bords de l'ancienne île de Coahuila (Formations Aurora et Monclova) et un alignement récifal à l'ouest de Ciudad Acuña et Nuevo Laredo sur l'ancienne Péninsule El Burro - Peyotes (Groupes Trinity, Fredericksburg et Edwards). Dans la zone nord de Laredo, une séquence calcaire dans la partie inférieure, sablo- argileuse dans la partie moyenne et calcaire dans la partie supérieure, s'est déposée (Groupe Washita), reflétant une sédimentation cyclique transgressive - régressive - transgressive de faciès de mer ouverte. Le reste du NE du Mexique fut couvert par une plate - forme calcaire: dans le Golfe de Sabinas, par des calcaires d'eaux plus profondes avec des nodules de chert (Tamaulipas Supérieur) et des calcaires avec de bandes de chert (Formation Cuesta del Cura) (Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

Pendant le Turonien, dans un cadre régressif, toute la région était couverte par les mers, mais le dépôt de calcaires a diminué. Une séquence argileuse avec quelques carbonates s'est déposée dans la partie nord de la zone (Formation Eagle Ford), dans la partie sud, une série de calcaires et de pélites (Formation Indidura), et vers l'est, une séquence carbonatée (Formation Agua Nueva) (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

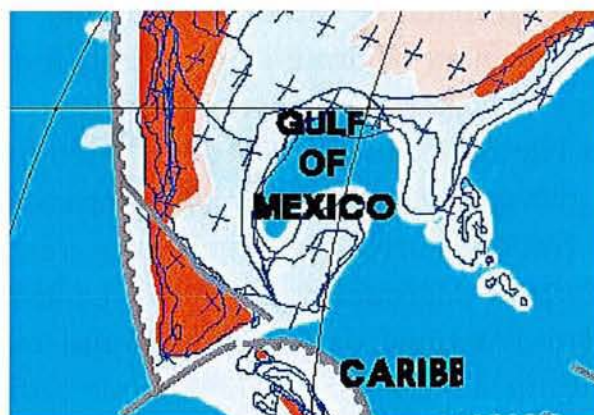


Figure IV.12. Golfe du Mexique de l'Aptien Supérieur au Cénomanien Moyen (d'après Golonka, 2000).



Figure IV.13. Golfe du Mexique du Cénomanien Supérieur au Campanien Inférieur (d'après Golonka, 2000).



Figure IV.14. Golfe du Mexique du Campanien Moyen au Paléogène Inférieur (d'après Golonka, 2000).

Du Coniacien au Santonien (Figure IV.13), les caractéristiques régressives ont diminué et la majeure partie nord du NE du Mexique a été couverte de calcaires et de pélites d'eaux peu profondes (Formation Austin), tandis que la partie sud a été couverte de grès et de pélites (Formation Caracol). Vers l'est de la région, une épaisse séquence de carbonates et de pélites avec des horizons de bentonite a été déposée (Formation San Felipe) (Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Du Campanien au Maastrichtien (Figure IV.14), le mouvement régressif est continu avec des périodes de réactivation et d'oscillation du fond marin. Les sédiments terrigènes ont notoirement augmenté à cause de grands apports clastiques fins et d'argiles qui proviennent des parties occidentale et centrale du pays (Groupe Taylor et Groupe Navarro). Le soulèvement régional est continu et les changements de place des dépôts pendant le Campanien - Maastrichtien ont produit le déplacement de la ligne côtière vers l'est, de manière que la séquence deltaïque du Bassin de Ojinaga, Chihuahua, est plus ancienne (Campanien) que la séquence des bassins de Parras et Sabinas, Coahuila (Campanien - Maastrichtien). Dans la zone de Laredo, le mouvement ascendant a favorisé le développement d'une séquence de plate-forme (Formation Upson), ensuite, de corps sableux de caractéristiques fluvio - deltaïques (Formation San Miguel), et finalement, un complexe deltaïque (Formation Olmos). Le cycle sédimentaire est formé par le dépôt d'une série argilo-sableuse d'environnement marin (Formation Escondido). Dans la province de Burgos, la sédimentation était de mer ouverte et d'eaux profondes (Formation Méndez) (González, 1976; Echánove-Echánove, 1986; Salvador 1987, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

Au Tertiaire Inférieur, la séquence mésozoïque déposée dans le NE du Mexique fut déformée par l'Orogenèse Laramide (Sierra Mère Orientale, Golfe de Sabinas, Burro - Picachos) et les mers cénozoïques ont reculé vers l'est en laissant derrière elles, une séquence épaisse de grès, de pélites et d'argilites. A cause de cela, la sédimentation était essentiellement d'origine marine peu profonde et de caractère cyclique transgressive - régressive (Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

Le Bassin Tertiaire de Burgos (Figure IV.15) fut formé après l'Orogenèse Laramide et il est considéré comme la continuation de la baie du Río Grande (Etats Unis). Le Bassin de Burgos a commencé à se remplir avec des terrigènes des Groupes Midway et Wilcox qui ont été déposés dans un système complexe de barrières et deltas, résultant des séquences épaisses

d'argiles et de sables. Les mouvements tectoniques ont provoqué une tectonique de type gravitationnel avec des failles normales échelonnées vers l'est. Pendant le Pliocène, le Pléistocène et le Holocène, des mouvements importants n'ont pas été détectés (Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

#### **IV.4 Lithologie et stratigraphie du Bassin de Sabinas - Piedras Negras**

La lithologie générale présente dans le bassin de Sabinas - Piedras Negras est la suivante (Figures IV.16 et IV.17):

**Gneiss Novillo** (Protérozoïque). Il a été décrit par Heim (1940) avec sa localité type, et unique affleurement, dans le Canyon d'El Novillo, Vallée du Huizachal, Cd. Victoria, Tamaulipas. La formation est constituée de gneiss qui comprend des roches riches en grenat de composition gabbroïque - anorthosique et granitique. Les gneiss sont associés avec des amphibolites, des métaquartzites, des gneiss riches en quartz et feldspaths, des roches silicate - talcs et des marbres. La formation a un faciès métamorphique de granulite. Elle représente la séquence du socle de l'Orogenèse Grenville, et à cause de cela, une partie de la croûte de l'ancien continent nommé Gondwana. (Goldhammer et Johnson, 2001; Lopez et al., 2001).

**Socle.** Il est constitué par un ensemble de roches ignées acides intrusives (granites et granodiorites) et de métasédiments (ardoises et schistes de degré faible de métamorphisme) qui forment le socle paléozoïque (Araujo-Mendieta et Arenas-Partida, 1986). L'absence du Permien et l'apparition de roches calcaires carbonifères dans quelques puits pétroliers de la région signalent qu'un récif a existé pendant le Paléozoïque Supérieur (Araujo-Mendieta et Arenas-Partida, 1986; Goldhammer et Johnson, 2001; Haenggi, 2001)

**Pré - Jurassique** (Permo-Trias?). Il est représenté par une série de grès, d'argilites, de pélites et de conglomérats rougeâtres d'origine continentale sus-jacent au socle paléozoïque (Figure IV.18). L'ensemble hétérogène de roches est considéré comme appartenant au Palatinien ou Palsadien (Trias, Echánove-Echánove, 1986): Cet ensemble du NE du Mexique est génétiquement lié avec l'origine du Golfe de Mexique dont la formation a commencé pendant le Trias quand la Plaque Nord - Américaine, en voyageant au NE, s'est séparée des Plaques Africaine et Sud - américaine (Tavera-Amézcuca, 1960; Araujo-Mendieta et Arenas-Partida, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

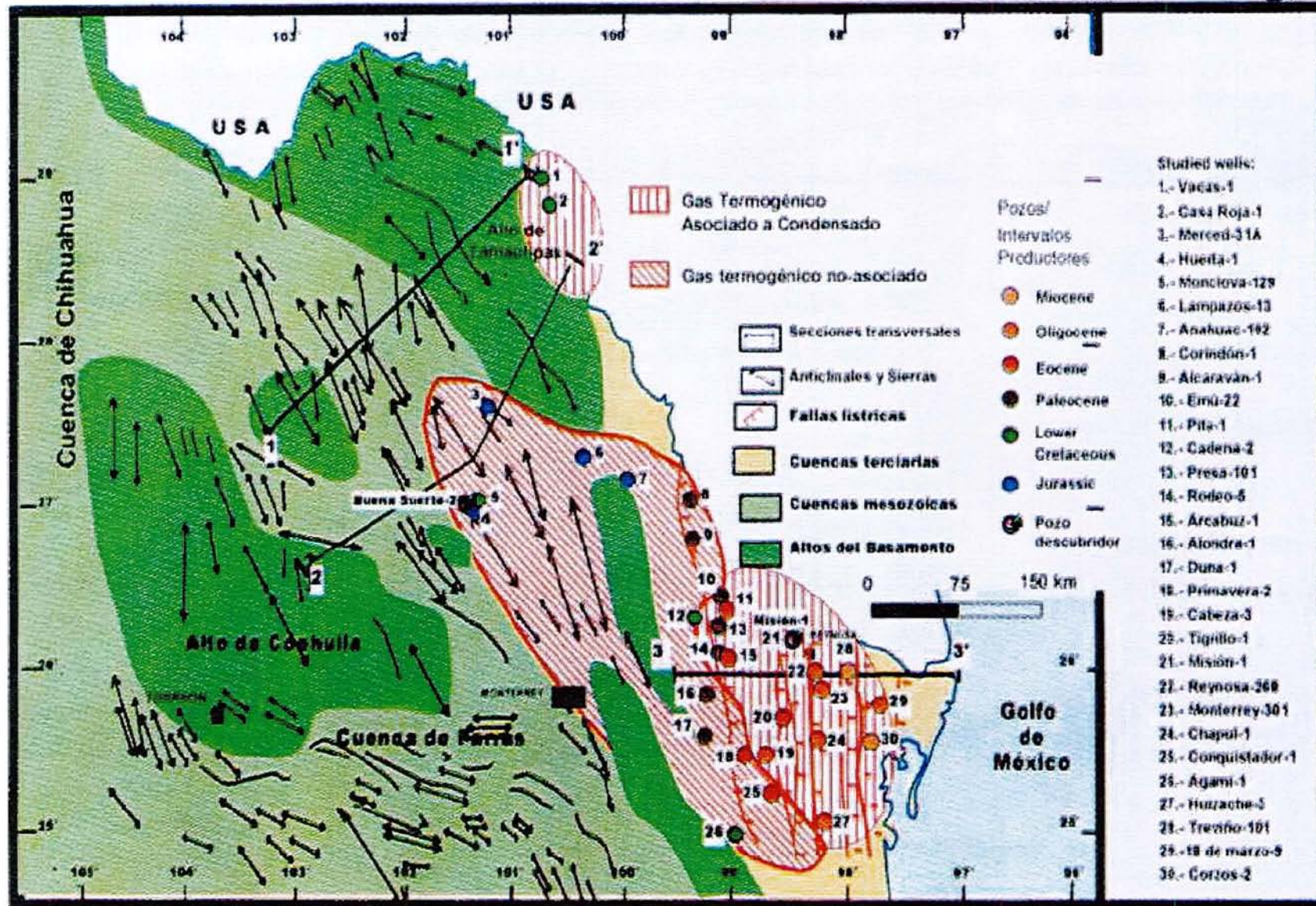


Figure IV.15. Les Bassins de Sabinas- Piedras Negras, Parras et Burgos dans le NE Mexique (d'après Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

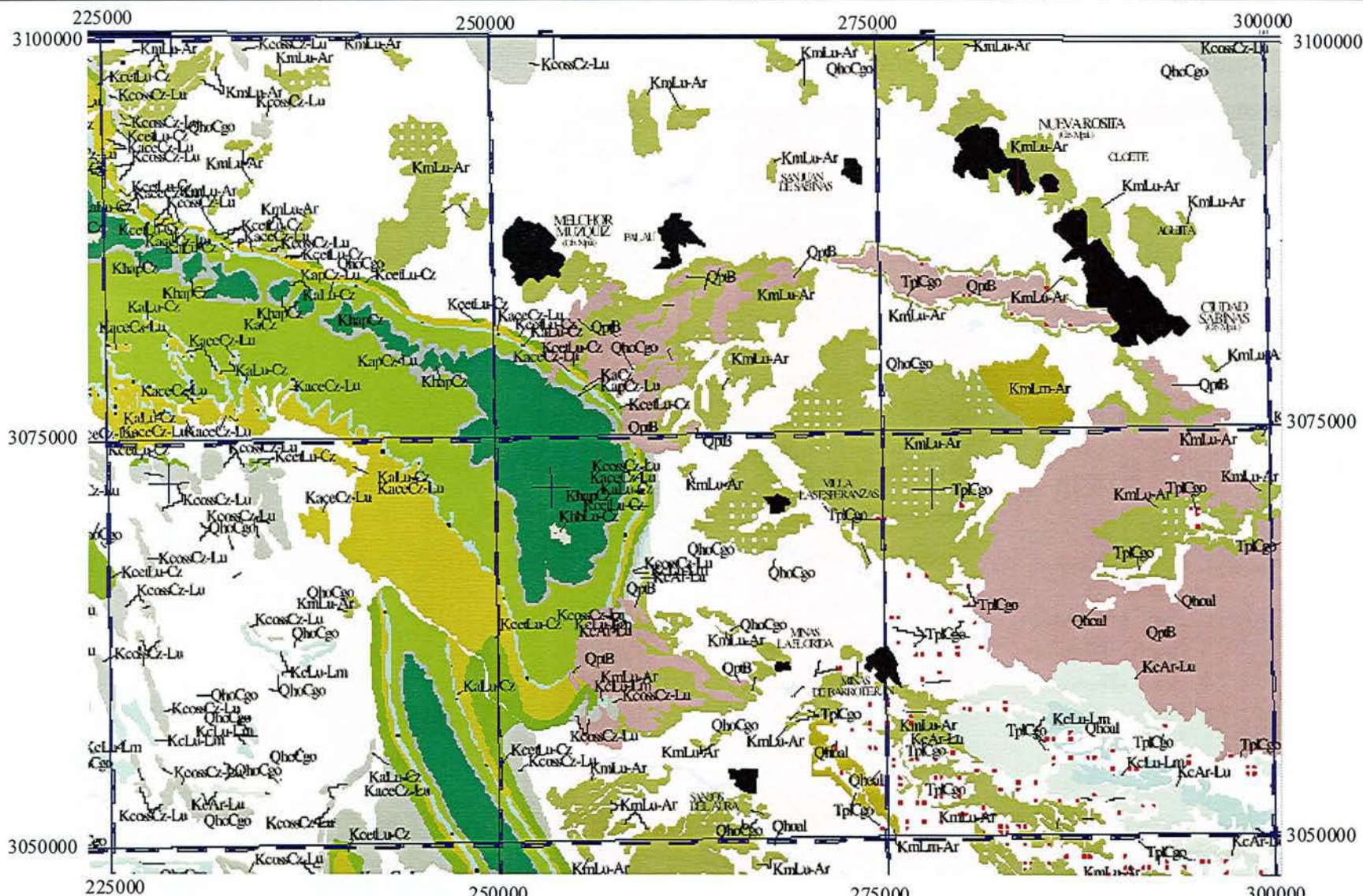


Figure IV.16. Carte géologique pour la région de Sabinas, Coahuila selon le Consejo de Recursos Minerales, Mexique (échelle 1:250000): K = Crétacé, T= Tertiaire, Q = Quaternaire, Ar = grès, Cz = calcaire, Cgo = conglomérat, Lu = argilite, B = basalte.



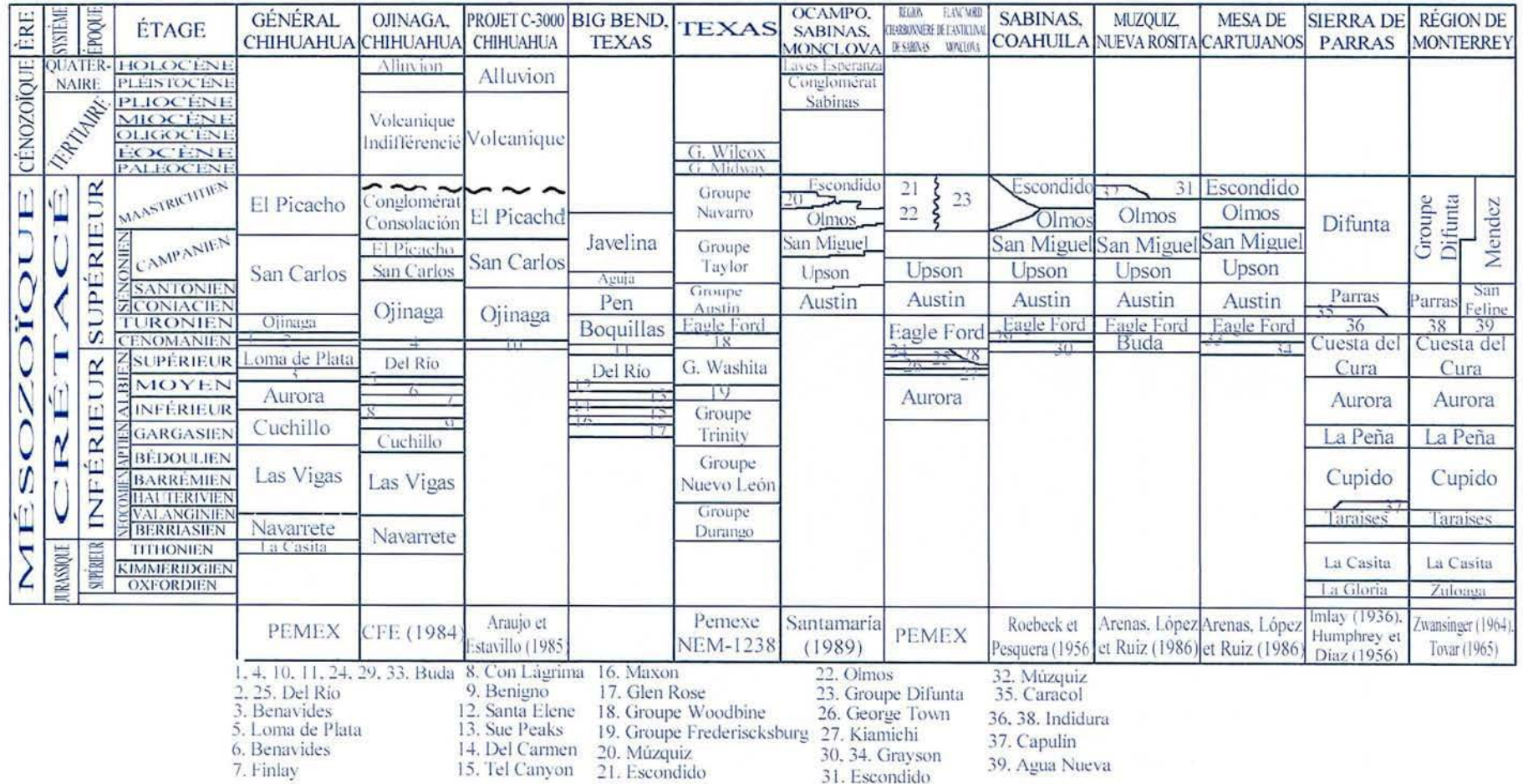


Figure IV.17. Colonnes stratigraphiques pour la région nord du Mexique.

		Période	Groupes	Evénements			
Mésozoïque	Cénozoïque	Tertiaire	Paléogène	Lutétien	Midway Wilcox		Bassin d'avant-pays
				Danien			
	Crétacé	Supérieur	Maastrichtien	Navarro	Monclova		refroidissement et subsidence
			Campanien	Taylor			
			Santonien	Parras			
			Coniacien	Upson			
			Turonien	Austin			
			Eagle Ford				
		Inférieur	Cénomanién	Buda	Récif Cupido		
				Del Río			
				George Town			
			Albien	Kiamichi			
				Tamaulipas Sup.			
				La Peña			
		Néocomien	Aptien	Gargasien	Récif Cupido		
				Bédoulien			
			Hauterivién	La Virgen			
				La Mula			
				La Padilla			
				Barrémien			
Valanginien	Barril Viejo						
Bérriasien	Menchaca						
Jurassique	Tithonien	Taraises	Récif Cupido				
		La Casita					
		Olvido					
		La Gloria					
Kimméridgien	Oxfordien/Callovien						
		Pré-Oxfordien	Conglomérat			Rift	

Figure IV.18. Colonne stratigraphique pour le Bassin de Sabinas selon Eguiluz de Antuñano (2001).

## Jurassique Supérieur

**Conglomérat** (Callovien?). C'est un conglomérat basal polygénique de couleur gris à noir avec des lithoclastes de quartz et feldspath, des roches volcanique, des grès et de siltite (Figure IV.18). Comme la séquence précédente, il est peut-être lié à l'origine du Golfe de Mexique (Tavera-Amézcua, 1960; Araujo-Mendieta et Arenas-Partida, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Eguiluz de Antuñano et al., 2001;).

**Formation Metate** (Oxfordien Inférieur). Elle est une séquence de strates d'évaporites et calcaires intercalés (Echánove-Echánove, 1986; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Novillo** (Oxfordien Moyen). Elle a été décrite par Heim (1940) avec sa localité type, et unique affleurement, dans le Canyon d'El Novillo, Vallée du Huizachal, Cd. Victoria, Tamaulipas. La formation est composée de calcaires et de marnes grises, avec quelques strates avec des fossiles (Tavera-Amézcua, 1960; Echánove-Echánove, 1986; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Zuloaga** (Oxfordien Supérieur). Elle a été définie par Imlay (1938) avec sa localité type dans la Sierra de Sombrerito, Melchor Ocampo, Coahuila (Figure IV.17). La formation est formée de calcaires argileux gris avec des nodules de chert et des fossiles. Quelques horizons présentent d'abondants gastéropodes (*Nerinea sp.*), à cause de cela, la formation est nommée "Calcaire à Nerinea". (Tavera-Amézcua, 1960; Padilla y Sánchez, 1978; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**La Gloria** (Oxfordien Supérieur - Kimméridgien Inférieur). Elle a été définie par Imlay (1936) avec sa localité type dans le Rancho La Gloria, Sierra de Parras, Coahuila (Figures IV.17 et IV.18). La formation consiste, avec une épaisseur minimale de 300 m en Sierra de Parras, de calcaires gris avec des intercalations de grès ocre. La formation n'a pas de fossile (Tavera-Amézcua, 1960; Tardy, 1972; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001)

**Formation Olvido** (Oxfordien Supérieur - Kimméridgien Inférieur). Elle a été définie par Heim (1940) avec sa localité type dans le Rancho El Olvido, SE du Vallée de El Huizachal, Cd. Victoria, Tamaulipas (Figure IV.18). Elle est constituée par des intercalations de grès, de calcaires gris, de couches de halite, gypse et anhydrite, de dolomies, de siltites rougeâtres et de pélites rougeâtres, et avec la présence de quelques fossiles. Les changements de

faciès dans cette formation indiquent des conditions différentes de dépôt: Le premier faciès de terrigènes représente une progradation de sédiments continentaux; le deuxième faciès de terrigènes et d'évaporites a été déposé dans un environnement de sebkha continental; le troisième faciès de calcaires et d'évaporites a été formé dans une plaine côtière et évaporitique; le quatrième faciès de calcaires représente l'influence de l'eau marine dans une zone infratidale; le cinquième faciès salin indique le commencement de la transgression à la fin du Jurassique Supérieur, produit par le développement des sebkhas; et le sixième faciès de calcarénites montre que les corps irréguliers sableux sont des dépôts d'une barrière de sables vers les sebkhas (Tavera-Amézcuca, 1960; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation La Casita** (Kimméridgien - Portlandien {ou Tithonien ou Tithonique}). Elle a été décrite par Imlay (1936) avec sa localité type dans le Canyon de La Casita, Sierra de Parras, entre les villes de Saltillo et General Cepeda, Coahuila (Figures IV.17 et IV.18). La formation consiste de grès gris (Figure IV.19), de pélites grisâtres, d'argilites grises et de calcaires grises, avec des intercalations de quelques couches de gypse et charbon. La présence de quelques horizons avec des concrétions calcaires, d'ammonites et de poissons bien préservés a été reportée dans celle-ci. Cette formation par sa teneur abondante en terrigènes est considérée d'origine d'eaux peu profondes, dans un environnement partiellement lacustre (Robeck et al., 1960; Tavera-Amézcuca, 1960; Tardy, 1972; Echánove-Echánove, 1986; González-García et Holguín-Quiñones, 1992, 2001; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

## **Crétacé Inférieur**

**Formation Menchaca (Berriasien - Valanginien).** Elle a été définie par Kane (in Imlay, 1940) avec sa localité type dans le Potrero de Menchaca, Cuatro Ciénegas, Coahuila (Figure IV.18). Avec une épaisseur de 240 à 520 m, elle consiste de calcaires gris et de pélites ocres en intercalations. Dans la base de la formation existent des intercalations de siltites ocres. Elle présente une abondance de fossiles (ammonites et pélécy-podes), de concrétions calcaires et d'oxydes de fer. Par ses caractéristiques lithologiques, les sédiments de cette formation ont été déposés dans un

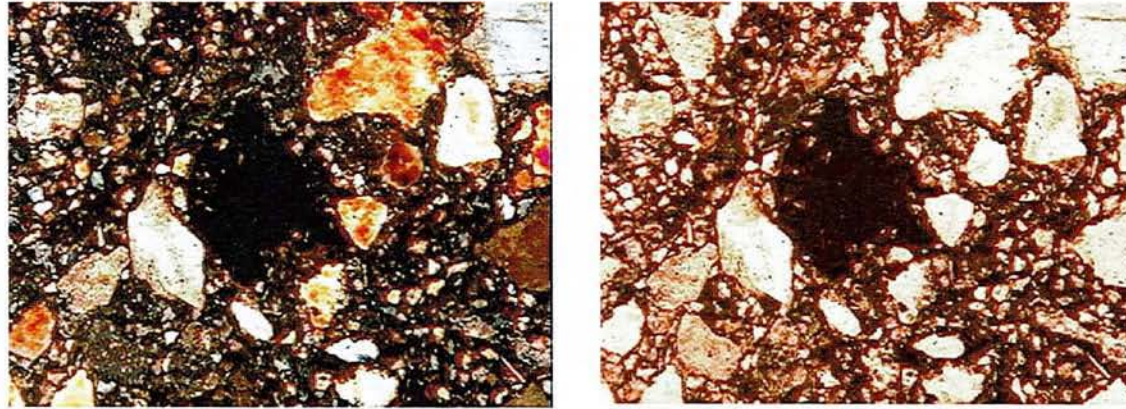


Figure IV.19. Deux lames pétrographiques typiques (grès) de la Formation La Casita avec de la pyrite et d'abondante matière organique (100X, données de PEMEX).

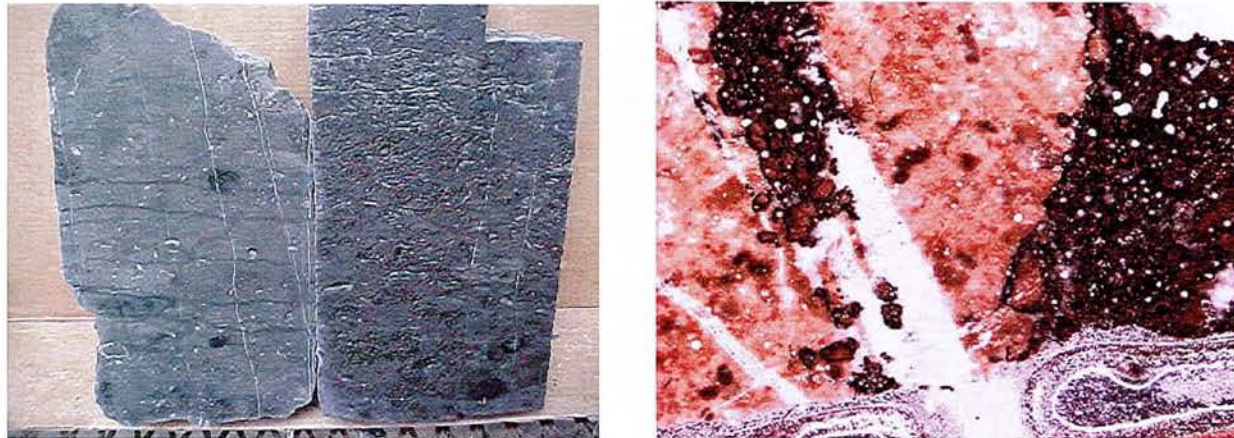


Figure IV.20. Partie d'une carotte de la Formation La Virgen avec la fracture remplie de calcite (a), et une lame de la même carotte qui montre un calcaire (wackstone) avec de l'huile résiduelle dans les fractures (b) (125X, données de PEMEX).

environnement planctonique profond de basse énergie (Robeck et al., 1956, 1960; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Barril Viejo** (Hauterivien Inférieur). Elle a été proposée par Kane (in Imlay, 1940) avec sa localité type dans le Potrero de Barril Viejo, Cuatro Ciénegas, Coahuila (Figure IV.18). D'une épaisseur de 160 à 410 m, elle consiste de deux membres: le premier est formé d'intercalations d'argilites, de siltites et de pélites verdâtres, de marnes et de calcaires grises, et le deuxième est constitué de pélites et quelques calcaires argileuses ocres. Les fossiles trouvés dans la formations sont des pélécytopodes, des gastéropodes, des échinodermes et quelques coraux et ammonites. La sédimentation de cette formation a été réalisée dans un environnement marin peu profond et relativement tranquille (De la Fuente, 1960; Robeck et al., 1956, 1960; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Taraises** (Valanginien - Hauterivien Inférieur). Elle a été décrite par Imlay (1936) avec sa localité type dans la Sierra de Parras, Coahuila (Figures IV.17 et IV.18). La formation est constituée d'une séquence de calcaires argileux avec intercalations de pélites et d'argilites. Elle contient d'abondants ammonites et foraminifères (Tavera-Amézcuca, 1960; Gamper, 1977; Tardy, 1972; Padilla y Sánchez, 1978; López-Ramos, 1983; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Patula** (Hauterivien Supérieur). Elle affleure typiquement dans la Sierra de La Gavia, Coahuila avec une épaisseur de 1,020 m. La formation est constituée d'une séquence de strates d'arkoses verdâtres avec quelques intercalations de conglomérats, de grès, et d'argilites de couleur rougeâtre à verdâtre (De la Fuente, 1960; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Padilla** (Hauterivien Supérieur - Barrémien Inférieur). Elle a été décrite par Kane (in Imlay, 1940) avec sa localité type dans le Potrero de Padilla, Sierra du Chapulín, Cuatro Ciénegas, Coahuila (Figure IV.18). La formation est divisée en deux membres: le premier, Membre Agua Chiquita, est formé de calcaires gris avec de dolomies et quelques fantômes de mollusques et intraclastes; le deuxième, Membre Oballos, est constitué de dolomies foncées avec des intercalations d'argilites et de pélites avec des foraminifères et des ostracodes. Son épaisseur va de 120 m jusqu'à 1,200 m et la formation représente un environnement de plate - forme marine de haute énergie avec un dépôt de sédiments carbonatés (Robeck et al., 1956, 1960; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation La Mula** (Barrémien Inférieur - Barrémien Supérieur). Elle a été proposée par Kane (in Imlay, 1940) avec sa localité type dans le Potrero La Mula, Anticlinal de La Mula, Cuatro Ciénegas, Coahuila (Figure IV.18). Avec une épaisseur de 200 à 350 m, la formation est constituée de deux membres: le premier est une séquence d'argilites et de pélites de couleur café, rouge, verte et jaune avec quelques calcaires, et le deuxième est une série de strates de calcaires claires et quelques pélites. A cause de cela, le membre inférieur a été déposé dans un environnement marin d'eaux peu profondes avec l'apport de terrigènes du continent, ensuite, dans le deuxième membre, l'apport de terrigènes a diminué et a provoqué le dépôt de calcaires (Robeck et al., 1956, 1960; De la Fuente, 1960; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation La Virgen** (Hauterivien Supérieur - Barrémien Supérieur). Elle a été décrite par Kane (in Imlay, 1940) avec sa localité type dans le Potrero de La Virgen, Cuatro Ciénegas, Coahuila (Figure IV.18). La formation est divisée en cinq membres: Le premier, M1, plus ancien, est formé par des intercalations de strates de gypse et de calcaires gris; le deuxième, M2, est constitué de strates de gypse, de calcaires gris et de siltites ocres; le troisième, M3, est principalement construit de couches de calcaires gris (Figure IV.20); le quatrième, M4, présente de calcaires gris, de pélites et de gypse; et le cinquième, M5, montre de calcaires gris, de siltites et de gypse. Les sédiments de cette formation ont été déposés dans des lagunes avec une circulation restreinte des eaux (Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; González-García et Holguín-Quiñones, 1992, 2001; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

**Formation Tamaulipas Inférieur** (Berriasien Moyen - Aptien Inférieur). Elle a été définie par Belt (1925) et Muir (1936) avec sa localité type dans le Canyon La Borrega, Ciudad Victoria, Tamaulipas. La formation est constituée de calcaires gris avec des nodules de chert et des stylolithes. Les microfossiles représentatifs sont des calpionelles et des foraminifères, et les macrofossiles sont des gastéropodes, des rudistes et des ostracodes. La formation représente un faciès franchement pélagique (Longoria, 1975; Gamper, 1977; Araujo-Mendieta, 1978; López-Ramos, 1983; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Cupido** (Aptien Inférieur). Elle a été proposée par Imlay (1937). Elle appartient aux "Séries de Coahuila" du Nord de Mexique et Sud de Texas (Figures IV.17 et IV.18). La formation présente des calcaires gris avec des cherts noirs et des nodules d'hématite et quelques marnes et

argilites avec des fossiles vers sa base, et des calcaires et quelques dolomies grises avec des rudistes et stylolithes vers sa partie supérieure. Son épaisseur va de 120 jusqu'à 550 m. La formation représente un environnement néritique bathyal avec un faciès récifal, un faciès de plate-forme et un faciès de bassin. (De la Fuente, 1960; Robeck et al., 1956, 1960; Tavera-Amézcua, 1960; Longoria, 1975; López-Ramos, 1983; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

## Crétacé Moyen

**Formation La Peña** (Aptien Supérieur). Elle a été définie par Imlay (1936) avec sa localité type dans la Hacienda de La Peña, Sierra de Taraises, Coahuila. Elle appartient aux "Séries Comanche" du N de Mexique et S de Texas (Figures IV.17 et IV.18). La formation est constituée par des strates de calcaires argileux et charbonneux noirs et quelques intercalations d'argilites calcaires, et la présence de nodules de chert et fossiles (ammonites). Son épaisseur varie de 40 jusqu'à 140 m. A cause de sa distribution vaste dans le NE du Mexique, cette formation est un horizon index de référence stratigraphique. Son environnement de dépôt est infranéritique (Robeck et al., 1956, 1960; De la Fuente, 1960; Tavera-Amézcua, 1960; Longoria, 1975; Padilla y Sánchez, 1978; López-Ramos, 1983; Echánove-Echánove, 1986; González-García et Holguín-Quiñones, 1992, 2001; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

**Formation Aurora** (Albien Inférieur - Albien Moyen). Elle a été définie par Burrows (1910) avec sa localité type dans la Mine La Aurora, Sierra de Cuchillo Parado, Coahuila. Elle appartient aux "Séries de Coahuila" du Nord de Mexique et Sud de Texas (Figure IV.17). La formation est conformée de calcaires et de dolomies grises, avec des nodules d'hématite, de chert noir, de rudistes et quelques fossiles. Sa partie supérieure montre quelques intercalations argileuses qui suggèrent des mouvements tectoniques à la fin de son dépôt. Son épaisseur est de 320 jusqu'à 450 m. La formation a été déposée dans un environnement littoral avec des faciès calcaires de basse énergie (Robeck et al., 1956, 1960; De la Fuente, 1960; Tavera-Amézcua, 1960; Tardy, 1972; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Tamaulipas Supérieur** (Albien Inférieur - Albien Moyen). Elle a été définie par Belt (1955) et Muir (1936) avec sa localité type dans le Canyon La Borrega, Ciudad Victoria, Tamaulipas (Figure IV.18). La



formation est formée de calcaires gris avec des nodules de chert. La faune représentative est formée de quelques foraminifères et mollusques. La formation a été déposée dans un environnement néritique (Tardy, 1972; Longoria, 1975; Gamper, 1977; Araujo-Mendieta, 1978; López-Ramos, 1983; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Groupe Trinity.** Il a été originalement décrit par Hill (1887) avec la lithologie typique en le fleuve Trinity, Texas (Figure IV.17). Il appartient aux "Séries Comanche" du Nord de Mexique et Sud de Texas. En Texas, le Groupe est formé par les Formations Travis Peak, Glen Rose et Paluxy (Hill, 1891; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Ashworth, 1983). Dans le N - NE du Mexique, en quelques zones et principalement dans le sous-sol, le groupe est seulement représenté par la Formation Glen Rose (Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Glen Rose** (Aptien Supérieur - Albien Inférieur). Elle a été définie par Hill (1891) avec sa localité type dans Glen Rose, Somervell County, Texas (Figure IV.17). La formation est formée de calcaires fossilifères, d'argilites bleues, de dolomies et de marnes. Elle contient deux niveaux d'évaporites, et en plus, des nodules de chert et quelques structures récifales. Cette formation représente un faciès principalement récifal (Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Ashworth, 1983; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Groupe Fredericksburg.** Au Texas, il est formé par les Formations Walnut, Comanche Peak, Groupe Edwards (Formations Salmon Peak, McKnight et West Nueces) et Kiamichi (Figure IV.17). La Formation Stuart City est importante au Texas dans quelques zones (Lozo et Smith, 1964; Rose, 1972). Il appartient aux "Séries Comanche" du Nord de Mexique et Sud de Texas. Pour le N - NE du Mexique, le groupe est seulement représenté en quelques endroits par le Groupe Edwards et la Formation Kiamichi (Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Stuart City** (Albien Inférieur). Elle a été définie par Winter (1962) avec sa localité type dans Stuart City, Texas. La formation est constituée exclusivement de roches récifales qui ont formé une barrière récifale dans le Sud de Texas (Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Nelson, 1973; Bebout et Loucks, 1974; Ashworth, 1983; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Groupe Edwards** (Albien Inférieur). Elle a été définie par Hill et Vaughn (1898), Lozo et Smith (1964) et Rose (1972) avec sa localité type dans Edwards Plateau, Austin, Texas. Il est divisée en trois formations: Salmon

Peak, McKnight and West Nueces. Au Mexique, il est très difficile de trouver la séquence complète de ce groupe, c'est pour cela que toute la séquence qui appartient au groupe est malheureusement nommée "Formation Edwards", mais en quelques puits du N - NE de Mexique, il est possible de distinguer la Formation McKnight (membre moyen du Groupe Edwards en Texas). Pour le N - NE de Mexique, la Formation Edwards est constituée de calcaires clairs et d'intercalations de calcaires avec des nodules de chert et de marnes. La formation est fossilifère avec des ammonites, des rudistes et des foraminifères. Le paléoenvironnement de cette formation a été un dépôt intertidal marin d'eaux peu profondes (Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Nelson, 1973; Ashworth, 1983; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation McKnight** (Albien Inférieur). Elle a été définie par Hill et Vaughn (1898) et Lozo et Smith (1964) et Rose (1972) avec sa localité type en Edwards Plateau, Austin, Texas. (Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Nelson, 1973). La formation est composée de strates minces de calcaires argileux, d'argilites et quelques strates d'anhydrite avec quelques fossiles. Cette formation constitue le membre moyen du Groupe Edwards de Texas et peut atteindre une épaisseur de 400 m (Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Kiamichi** (Albien Moyen). Elle a été définie par Hill (1891), Lozo et Smith (1964) et Rose (1972) avec sa localité type dans le Río Kiamichi, Port Towson, Oklahoma (Figures IV.17 et IV.18). La formation est constituée de calcaires argileux ocres avec des intercalations d'argilites et de pélites calcaires grises. Elle présente des nodules d'hématite et de chert noir, avec quelques ammonites. Les sédiments argileux de cette formation sont le résultat de l'apport de terrigènes provenant du continent (De la Fuente, 1960; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Nelson, 1973; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Groupe Washita.** Il a été décrit par Humphrey (1956) et il est formé par les Formations Georgetown, Del Río et Buda. Il appartient aux "Séries Comanche" du Nord de Mexique et Sud de Texas (Figure IV.17). Le groupe est considéré comme un paléoenvironnement néritique avec un développement faible de faciès périrécifaux (De la Fuente, 1960; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Eguiluz de Antuñano, 2001). Normalement, dans le N - NE de Mexique, le Groupe Washita peut être facilement divisé en les trois formations.

**Formation Georgetown** (Albien Supérieur). Elle est formée de calcaires gris avec de l'hématite et des veines de calcite, des nodules de chert noir et des

horizons de rudistes (Figures IV.16 et IV.17; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Del Río** (Albien Supérieur). Elle est construite d'argilites et de pélites grises et verdâtres avec des nodules de chert, d'ammonites et de calcaires verdâtres (Figures IV.17 et IV.18; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Buda** (Cénomanién). Elle est formée de calcaires gris avec des ammonites et sans chert (Figures IV.17 et IV.18; Robeck et al., 1960; Meyerhoff, 1967; Young, 1972; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Calcaire Monclova** (Cénomanién). Dans l'ancien Golfe de Sabinas, elle est représentée par une séquence de calcaires récifaux gris de grande épaisseur (Figure IV.18). C'est l'équivalent du Groupe Washita dans cette région (Eguiluz de Antuñano, 2001).

## Crétacé Supérieur

**Formation Eagle Ford** (Cénomanién Supérieur - Turonien). Elle a été décrite par Hill (1923) avec sa localité type dans Eagle Ford County, Dallas (Figures IV.17 et IV.18). Elle appartient aux "Séries du Golfe" du Nord de Mexique et Sud de Texas. La formation est formée de calcaires noirs avec des intercalations d'argilites rougeâtres. Elle contient des nodules de pyrite avec des fractures remplies de quartz et de calcite et d'abondants fossiles (par exemple, *Inoceramus labiatus*). (Robeck et al., 1956, 1960; De la Fuente, 1960; Maxwell, 1968; Echánove-Echánove, 1986; Lehman, 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001; Román-Ramos et Holguín-Quiñones, 2001).

**Formation Austin** (Coniacien - Santonien). Elle a été nommée par Shumard (1860) avec sa localité type dans Austin County, Texas (Figures IV.17 et IV.18). Elle appartient aux "Séries du Golfe" du Nord de Mexique et Sud de Texas. La formation est divisée en sept unités: La première unité est formée de craies et de marnes vertes; la deuxième consiste d'argilites calcaires grises; la troisième est formée d'argilites claires; la quatrième est construite de calcaires argileuses ocres; la cinquième a des calcaires noires; la sixième est formée de calcaires argileux ocres; et la septième est constituée de pélites argileuses et de calcaires. La formation est riche en fossiles et indique un environnement marin néritique pendant son dépôt. (Robeck et al., 1956; 1960; De la Fuente, 1960; Maxwell, 1968; Echánove-Echánove, 1986; Lehman, 1991; Robinson-Roberts et Kirschbaum, 1995;

Collins, 1997; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001).

**Formation Parras** (Campanien Inférieur). Elle est nommée "Argilite Parras" et a été proposée par Imlay (1936) avec sa localité type dans Parras, Coahuila (Figures IV.17 et IV.18). La formation contient des argilites noires qui, avec la météorisation, se transforment en un couleur ocre. Les foraminifères sont les fossiles que l'on trouve le plus (par exemple, *Globotruncana fornicata*, *Globotruncana stuartiformis*, *Globotruncana elevata*, *Globotruncana rosseta*, etc.) (De la Fuente, 1960; Padilla y Sánchez, 1978; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Groupe Taylor.** En Texas, il est conformé par les Formations Ozan Marl, Sprinkle Clay, Wolfe City Sand, Annona Chalk, Pecan Gap Chalk, Marlbrook Marl, Bergstrom Marl, Anacacho Limestone, San Miguel Sandstone, Upson Clay. Il appartient aux "Séries du Golfe" du Nord de Mexique et Sud de Texas (Sohl et al., 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001). Dans le N - NE du Mexique (Figures IV.17 et IV.18), on peut distinguer les Formations San Miguel et Upson, cependant dans quelques régions, la distinction entre les deux formations est très difficile. C'est à cause de cela que on nommera malheureusement Formation Taylor toute la séquence qui englobe les précédentes formations. Aussi, quand la distinction lithologique entre le Groupe Taylor et le Groupe Navarro est presque impossible dans le N - NE du Mexique, on trouvera la mal nommée Formation Taylor - Navarro.

**Formation Upson** (Santonien Supérieur - Campanien Inférieur). Elle a été définie par Dumble (1892) avec sa localité type dans la Upson's Postal Office, Maverick County, Texas (Figures IV.17 et IV.18). La formation, avec une épaisseur de 300 m, est formée de siltites calcaires grises et, en sa partie supérieure, de pélites calcaires, de calcaires et de calcaires argileux. Les conditions de dépôt ont été de mers peu profondes avec une sédimentation calcaire - argileuse et calcaire - sableuse (Robeck et al., 1960; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation San Miguel** (Campanien Moyen - Campanien Supérieur). Elle a été décrite par Dumble (1892) et Adkins (1932). C'est la première formation (Figure IV.17) qui est constituée essentiellement de quartzites de couleur gris clair à vert, de granulométrie moyenne et d'une épaisseur moyenne de 260 m. Elle est divisée en cinq membres: le premier est formé de pélites et de concrétions fossilifères; le deuxième est constitué de couches minces de siltites; le troisième est formé de siltites calcaires qui se transforment en pélites au sommet; le quatrième est de siltites massifs;

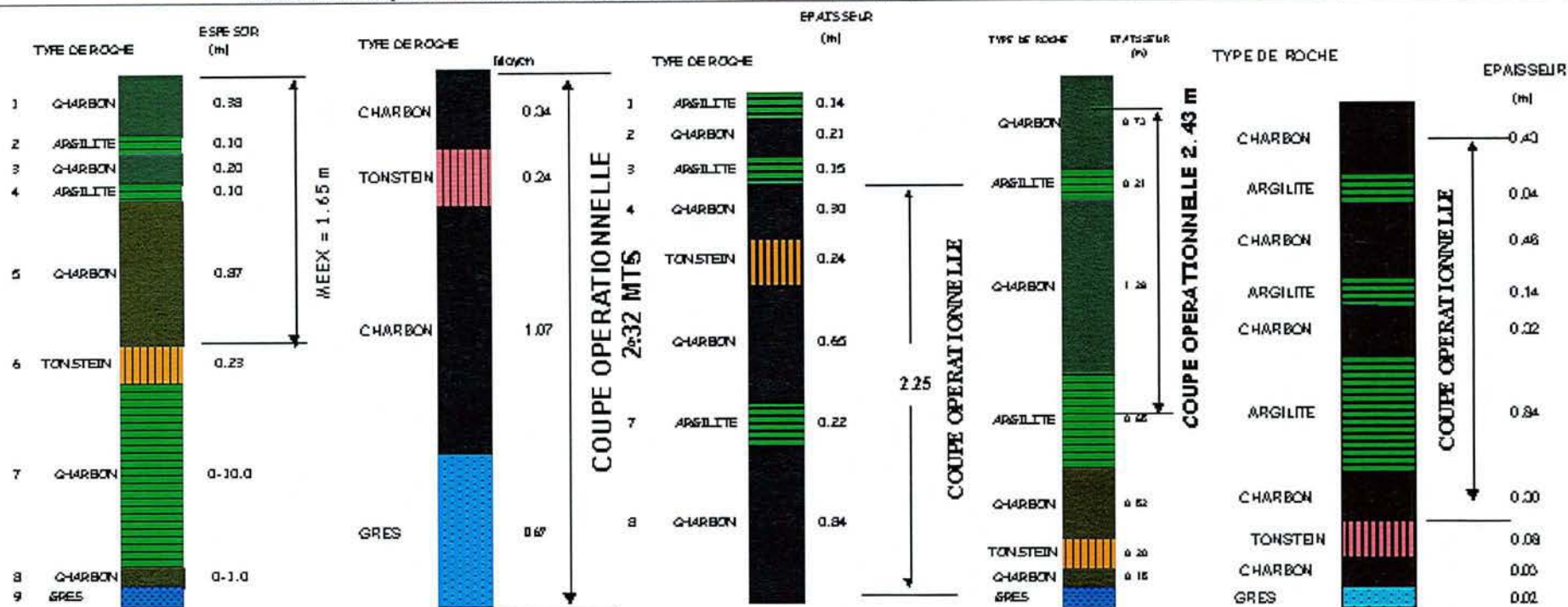
et le cinquième est constitué de grès grises avec un grès très clair qui sert comme horizon guide dans les mines du charbon. Ses environnements de formation sont de transition: infratidal inférieur et moyen, barrières côtières, intertidal et plaines côtières (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Echánove-Echánove, 1986; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Taylor** (Campanien). La formation consiste de calcaires argileux, de craie, de marnes et de grès calcaires (Figures IV.17 et IV.18). En général, elle représente un environnement transitionnel de l'infratidal jusqu'à la plaine côtière (De la Fuente, 1960; Maxwell, 1968; Echánove-Echánove, 1986; Lehman, 1991; Sohl et al., 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Groupe Navarro.** Au Texas, il comprend les Formations Neylandville Marl, Nacatoch Sand, Corsicana Clay, Kemp Clays, Olmos Coal et Escondido Limestone (Figures IV.17 et IV.18). Il appartient aux "Séries du Golfe" du Nord de Mexique et Sud de Texas (Sohl et al., 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001). Dans le N - NE du Mexique, le groupe est représenté par les Formations Olmos et Escondido. Toutefois, en certaines zones du N - NE du Mexique, quand il est très difficile de distinguer la lithologie entre les formations précédentes, on parlera malheureusement de la Formation Navarro ou de la Formation Taylor - Navarro.

**Formation Olmos** (Maastrichtien Inférieur - Maastrichtien Moyen). Elle a été définie par Dumble (1892) et Stephenson (1927) avec sa localité type dans Country Station, Eagle Ford, Texas (Figure IV.17). Nommée aussi la "Formation du charbon", elle est située entre la Formation San Miguel et la Formation Escondido et elle est constituée par deux membres: le premier est constitué de strates de grès, de pélites bitumineuses et de strates de charbon à la base; et le deuxième, de pélites, de siltites et de grès avec de changements de faciès continus. Les strates de charbon ont des épaisseurs variables qui peuvent aller de quelques cm à 20 m (Figure IV.21). Entre les deux strates les plus importantes de charbon, il y a une strate de cendres volcaniques (Tonstein) qui permet de situer du point de vue lithologique les formations les plus importantes du bassin. La formation contient quelques fossiles (ammonites, gastéropodes et bois). Son origine passe par deux périodes de formation:

- 1) Elle se dépose dans une ambiance palustre où la flore a été abondante pour permettre la formation de dépôts de tourbe avec des épaisseurs et qualités variées.



MINE VI

MINE II

MINE III

MINE IV

ESMERALDA

## CARACTÉRISTIQUES DU CHARBON DE MIMOSA

	MINE VI	MINE II	MINE III	MINE IV	ESMERALDA
	MEEEX	CORTE OPER.	CORTE OPER.	CORTE OPER.	CORTE OPER.
ÉPAISSEUR M	1.65	1.80	2.32	2.25	2.37
CENDRES %	35.46	37.10	56.29	34.85	54.23
RÉCUPÉRATION %	66.00	61.31	38.47	68.71	41.71

Figure IV.21. Caractéristiques des couches de charbon dans la Formation Olmos dans la région de Sabinas, Coahuila (données de MIMOSA).

2) Ensuite, la mer a avancé sur les continents et les conditions néritiques et littorales ont prévalu pendant le reste du dépôt de cette formation. Elle s'est déposée dans des environnements continentaux et transitionnels: intertidal supérieur, lagunes marginales, marécages et marais, et plaines alluviales (Robeck et al., 1960; Tardy, 1972; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Echánove-Echánove, 1986; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Cevallos-Ferriz et Weber, 1992; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Formation Escondido** (Maastrichtien Supérieur). Elle a été nommée par Dumble (1892), Vaughan (1920) et Adkins (1932) avec sa localité type dans Río Escondido, Piedras Negras, Coahuila (Figure IV.17). Avec une épaisseur moyenne de 600 - 650 m, elle est essentiellement constituée de pélites et de strates interstratifiées plus ou moins importantes de grès grises, de siltites ocres et de calcaire gris impures. Sa lithologie est similaire à celle de la Formation Olmos mais avec des fossiles et une couleur rouge foncé. Cette formation s'est déposée dans des environnements transitionnels et continentaux: intertidal moyen, supratidal supérieur, lagunes, plate-forme calcaire restreinte, et plaines alluviales (Robeck et al., 1960; Flores-Galicia, 1985; Verdugo et Ariciaga, 1985a; Echánove-Echánove, 1986; Flores-Espinoza, 1989; Santamaría-Orozco, 1990; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Membre Muzquiz** (Maastrichtien Supérieur): Robeck et al. (1956, 1960) ont situé les couches rouges continentales (siltites, pélites et grès) dans la Formation Muzquiz (Figure IV.17), mais comme elle "interpénètre" les roches de la Formation Escondido, c'est mieux de le décrire comme un membre ou une "langue" de la Formation Escondido avec une épaisseur moyen de 50 m (McBride et Caffey, 1979; Flores-Espinoza, 1989). Ce membre représente les faciès continentaux développés en fin du Crétacé et à la fin du dépôt des sédiments marins dans la région de Sabinas - Piedras Negras (McBride et Caffey, 1979; Flores-Espinoza, 1989).

**Formation Navarro** (Maastrichtien). La formation est constituée de marnes ocres et d'argilites charbonneuses (Figures IV.17 et IV.18). Elle est typiquement représentative d'une plate - forme restreinte (De la Fuente, 1960; Maxwell, 1968; Echánove-Echánove, 1986; Lehman, 1991; Sohl et al., 1991; Eguiluz de Antuñano, 2001)

**Formation Méndez** (Campanien - Maastrichtien). Elle a été définie par Jeffreys (1910; in Muir, 1936) avec sa localité type dans l'Estación Méndez, Ferrocarril San Luis Potosí - Tampico (Figure IV.17). La formation est constituée d'argilites, d'argilites calcaires et de marnes noires. Elle est

très riche en microfossiles (principalement, foraminifères) (Tavera-Amézcuca, 1960; Gamper, 1977; Padilla y Sánchez, 1978; Echánove-Echánove, 1986; Eguiluz de Antuñano, 2001; Goldhammer et Johnson, 2001)

## **Tertiaire**

**Groupe Midway** (Paléocène Inférieur - Paléocène Moyen). Il a été originalement décrit par Harris (1896) avec la localité type dans Midway Landing du fleuve Alabama, Wilcox County, Alabama (Figures IV.17 et IV.18). Aux Etats-Unis, il est divisé en deux membres: Membre Inférieur ou Formation Clayton et Membre Supérieur ou Formation Porters Creek. Dans le N - NE du Mexique, du fait de la difficulté de distinguer les différents membres du groupe, on englobe toute la séquence en la mal nommée Formation Midway. La formation dans la région est composée d'intercalations de pélites, d'argilites et de grès de couleur ocre d'origine marin avec la présence de foraminifères benthiques. L'environnement dominant fut néritique moyen à externe (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Groupe Wilcox** (Paléocène Moyen - Eocène Inférieur). La référence originelle est de Crider et Johnson (1906) et Crider (1906) avec la lithologie type dans Wilcox County, Texas (Figures IV.17 et IV.18). Au Texas, Etats-Unis, il est divisé en trois formations: Hooper, Simsboro et Calvert Bluff. Dans le N - NE du Mexique, à cause de la difficulté de différencier les différentes formations, toute la séquence est mal nommée Formation Wilcox. La formation est constituée de pélites argileuses avec quelques strates sableuses. La présence de foraminifères benthiques est normale et le dépôt de la formation marque un période de stabilité tectonique et de subsidence lente en une étage régressive dans un environnement de plate - forme externe (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976; Eguiluz de Antuñano, 2001).

**Groupe Mount Selman** (Eocène Inférieur - Eocène Moyen). Au Texas, Etats-Unis, le Groupe Mount Selman est formé par les Formations Reklaw, Queen City et Weches. Dans quelques zones du N - NE du Mexique, par suite de la difficulté pour diviser toute la séquence lithologique dans les formations respectives, malheureusement le groupe est assemblé et mal nommé Formation Mount Selman (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976).



**Formation Reklaw** (Eocène Inférieur). Elle est constituée de roches argilo-sableuses, grises à jaunes, avec des foraminifères benthiques et la présence de corps sableux dans la partie supérieure de la colonne lithologique. Vers l'est, la formation s'épaissit à cause de la nature du dépôt. La formation s'est déposée pendant un laps de stabilité tectonique et elle représente un cycle de caractère transgressif et un environnement peu profond de plate - forme néritique moyenne à externe (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976).

**Formation Queen City** (Eocène Moyen). Elle est composée principalement de grès avec quelques strates argileuses verdâtres à rougeâtres, de calcaires crèmes avec des foraminifères benthiques. Elle est équivalente en âge à la Formation Recklaw et seulement elle est distinguée par son environnement de dépôt: faciès saumâtre à faciès de mer ouverte. La formation fut déposée dans un environnement néritique et elle a un caractère régressif (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976).

**Formation Weches** (Eocène Moyen). Elle est formée par une séquence argileuse de couleur gris à rose, avec des foraminifères benthiques. La formation représente l'avancée majeure de la mer pendant l'Eocène et elle a un caractère transgressif (López-Vázquez, 1951; Echánove-Echánove, 1976, 1986; Rodríguez-Lozano, 1976).

**Conglomérat Sabinas - Reynosa** (Miocène - Pliocène). Il a été défini par Humphrey (1956) avec sa localité type dans Sabinas, Coahuila (Figure IV.17). Avec une épaisseur allant jusqu'à 30 m, il est situé au - dessous d'une discordance avec les Formations Austin, Upson, San Miguel, Olmos et Escondido. Il est composé de fragments de calcaires, de fragments de grès et de caliche (Robeck et al., 1956, 1960; De la Fuente, 1960; Flores-Galicia, 1985 ; Verdugo et Ariciaga, 1985a).

**Calcaire San Buena** (Pliocène). C'est un travertin avec une épaisseur variable de 6 à 42 m, posé sur le Conglomérat Sabinas et situé en discordance avec les unités du Crétacé Supérieur. Ce calcaire est dispersé dans la Subbassin de Las Adjuntas. Il est un calcaire très poreux, avec des couleurs très clairs, d'origine d'eaux peu profondes où l'on remarque que l'érosion a été très intense. Dans quelques lieux, il est sus-jacent au Conglomérat Sabinas - Reynosa en concordance. Parfois, dans quelques affleurements, il est en contact avec les argilites altérées de la Formation Eagle Ford (Flores-Galicia, 1985).

## Quaternaire

**Lave Esperanzas** (Pléistocène). Elle a été décrite par Müllerried (1942) avec sa localité type dans Esperanzas, Coahuila. Elle est formée de coulées de lave basaltique très proches du village Esperanzas et couronnent toute la colonne sédimentaire dans la région étudiée. La lave basaltique est sous-jacente au Conglomérat Sabinas - Reynosa et elle est sortie peut-être par des fractures (Robeck et al., 1956, 1960; Eguluz de Antuñano, 2001).

### IV.5 L'échantillonnage

Les échantillons de roche mère ont été sélectionnés à partir des cuttings des anciens puits forés dans la région pendant la décennie de 1970 par le département d'Exploration - Production de la compagnie Pétroles Mexicains (PEMEX, Petróleos de México). Les échantillons étaient stockés dans le Laboratoire de Pétrographie de PEMEX, localisés dans la ville de Reynosa, Tamaulipas (NE Mexique).

Ces cuttings ont été repositionnés suivant leur formation lithologique et donc suivant la profondeur. Les échantillons sélectionnés sont des roches mères déposées entre le Jurassique Supérieur et le Tertiaire. Les roches mères identifiées les plus importantes sont:

- Formation Eagle Ford (Crétacé Supérieur)
- Formation Olmos (Crétacé Supérieur)
- Formation La Virgen (Crétacé Inférieur)
- Formation La Peña (Crétacé Inférieur)
- Formation La Casita (Jurassique Supérieur).

Les échantillons de la Formation Olmos proviennent principalement des mines de charbon exploitées par la compagnie Minerales de Monclova, S.A. (MIMOSA), localisées dans la région de Sabinas - Nueva Rosita, Coahuila (NE Mexique).

La compagnie PEMEX a mis à notre disposition les échantillons et les données géochimiques et pétrographiques de 50 puits. Nous n'avons utilisé que les données les plus fiables (20% de ces données) et nous avons réalisé à partir des échantillons fournis les analyses géochimiques et pétrographiques complémentaires afin de confirmer les données les moins fiables.

## **IV.6 Procédé analytique**

### **IV.6.1 Pétrographie organique**

Tous les échantillons ont été préparés suivant la norme internationale UNE 32 300 (1995) qui est une version modifiée de la norme ISO 7404-2 (1985). La caractérisation optique a été réalisée par l'analyse macérale et la mesure de la réflectance de la vitrinite. Les deux types de détermination ont été réalisés avec un microscope MPV-Combi Leitz utilisant une lumière blanche réfléchie.

Les objectifs d'observation et de mesure en d'immersion à huile (32x et 50x) sont ceux décrits dans les normes internationales ISO 7404-3 (1994a) et ISO 7404-5 (1994b). Une analyse qualitative en fluorescence en utilisant une lumière violet - bleu (pic à 365 nm) a été réalisée avec un microscope MPV2-Leitz équipé avec un ensemble de filtres (UG1, BG12) et un objectif à huile (50x). La source de la lumière utilisée est une lampe de mercure à haute pression stabilisée.

Pour la caractérisation pétrographique des matières organiques, nous avons utilisé les nouvelles classifications internationales des macéraux qui sont maintenant admises pour le groupe de la vitrinite (ICCP, 1998) et le groupe de l'inertinite (ICCP, 2001).

### **IV.6.2 Le pouvoir réflecteur de la vitrinite**

Pour la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite, la nature des échantillons n'a parfois permis l'analyse que de trente particules. Dans le reste des échantillons nous avons réalisé l'analyse d'une centaine de particules de vitrinite en utilisant le procédé décrit par Baker (1996). Les lectures du pouvoir réflecteur de la vitrinite furent prises dans une grille régulière à travers la surface de l'échantillon préparé. Chaque lecture successive tient compte d'une surface choisie de la particule de vitrinite la plus proche possible de la grille. Spécifiquement et en accord avec le procédé de Taylor et al (1998), pour la mesure des pouvoirs réflecteurs minimum et maximum sous lumière polarisée, le polariseur est placé à 45°, et pour chaque surface choisie pour la mesure, la platine est tournée à main avec une vitesse douce qui permet de trouver les valeurs générés pendant la rotation à 360°. Pendant la rotation, le système montre deux valeurs minima et deux valeurs maxima. Le système utilisé enregistre automatiquement la valeur la plus élevée obtenue pendant la rotation comme le pouvoir

réflecteur maximum et la valeur la plus faible comme le pouvoir réflecteurs minimum. Ces valeurs sont aussi confirmés par l'histogramme obtenu à la fin de la mesure.

Une attention particulière a été portée sur la mesure de la bireflectance des bitumes afin d'obtenir l'écart entre les pouvoirs réflecteurs minimum et maximum.

L'interprétation de la formation de gaz et du dépôt de bitumes et pyrobitumes (Jacob, 1989) lors de la migration a été faite en considérant le craquage secondaire. L'interprétation de ces résultats à été complétée avec l'observation en fluorescence des bitumes.

## **IV.7 Résultats de l'étude de la matière organique dans le Bassin Sabinas - Piedras Negras**

### **IV.7.1 Les formations génératrices**

En général, trois intervalles de roches mères furent identifiés dans le Bassin Sabinas-Piedras Negras (Tableau IV.1) en accord avec les données proportionnées par PEMEX. La roche mère la plus importante appartient à la Formation La Casita (Figure IV.22; Kimméridgien - Tithonien) grâce à sa teneur élevée en carbone organique total (COT) avec de valeurs entre 0.5 et 3 %, et à sa maturité élevée ( $R_r > 2\%$ ). Les autres formations sont La Peña (Figure IV.23; Aptien Tardif; 0.4 à 2.9 % COT), et Eagle Ford (Figure IV.24; Turonien; 0.6 à 2.5 % COT). Ces trois formations contenaient essentiellement de la matière organique terrestre mélangée avec de la matière organique marine en faible proportion. Localement, d'autres formations (Olmos (Figure IV.25), et principalement, La Virgen (Figure IV.26)) peuvent avoir une teneur significative de matière organique (jusqu'à 3.6 % COT) et donc, elles sont aussi considérées comme des roches mères potentielles.

Par ailleurs, dans le Bassin Sabinas -Piedras Negras, diverses roches réservoir furent identifiées. Les Formations La Gloria (Jurassique Tardif), La Casita (Jurassic Tardif), Padilla (Hauterivien), La Virgen (Barremien), George Town (Albien), et Austin (Campanien) par leur caractéristiques peuvent être considérées comme de roches de réservoir.

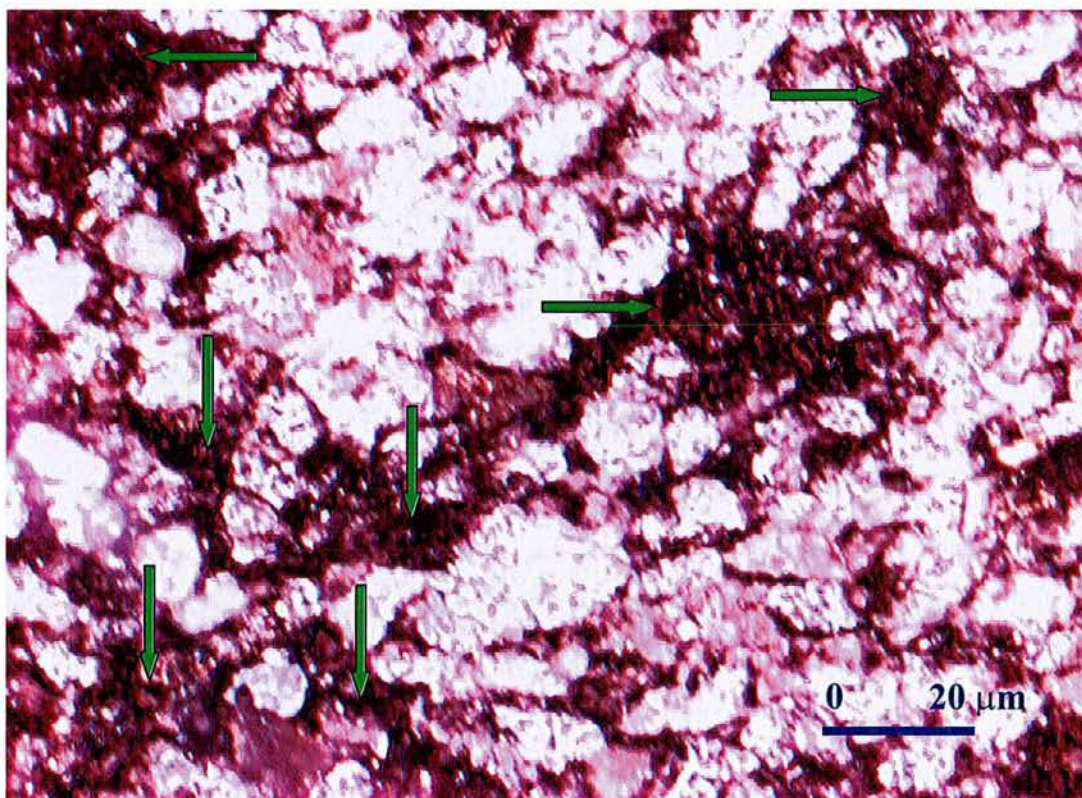


Figure IV.22. Présence d'huile dans les fractures d'une dolomie (Formation La Casita).

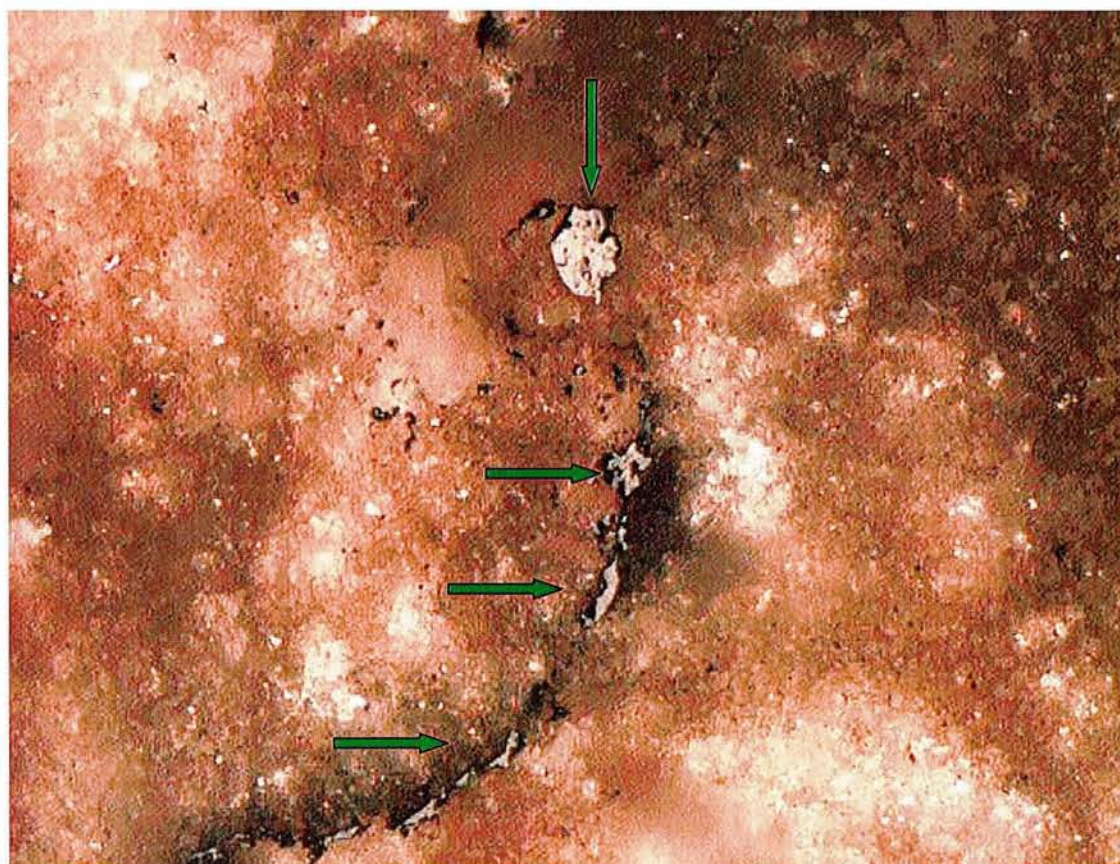


Figure IV.23. Fracture remplie de pyrobitume (Formation La Peña).

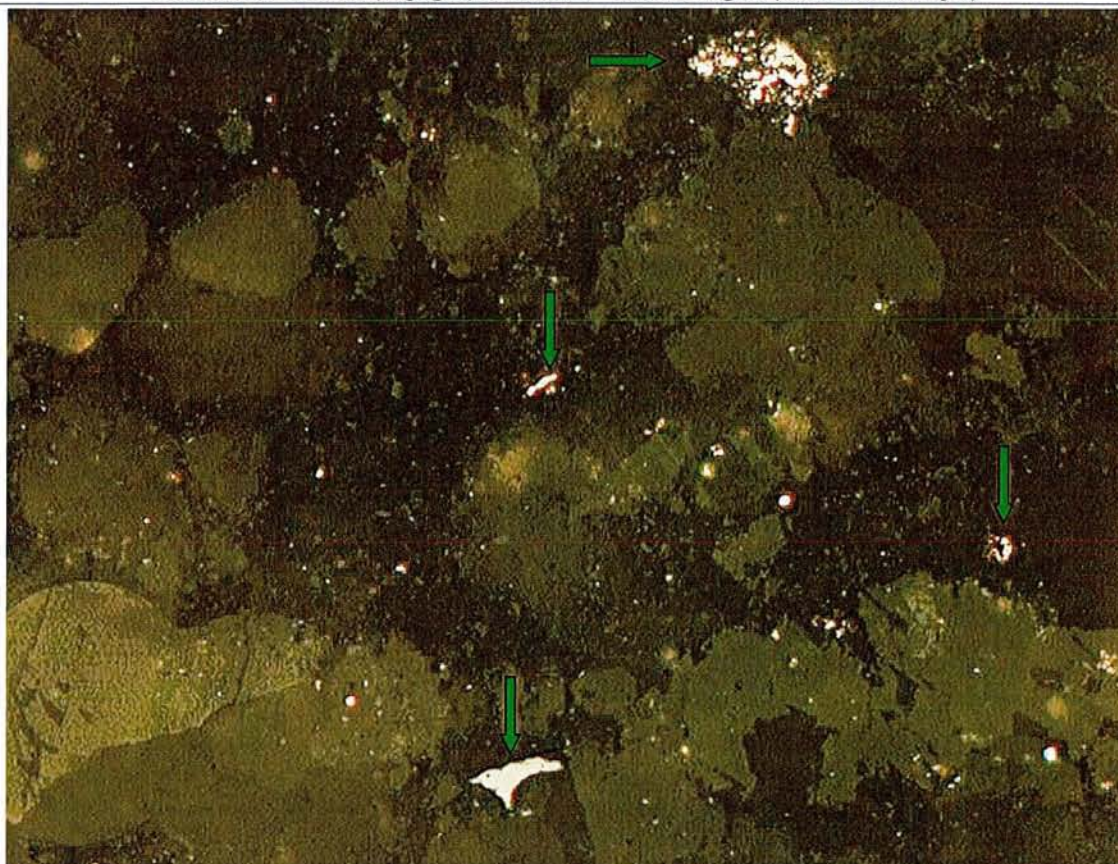


Figure IV. 24. Matière organique disséminée et inertinite dans les fractures avec de la matière minérale (Formation Eagle Ford).

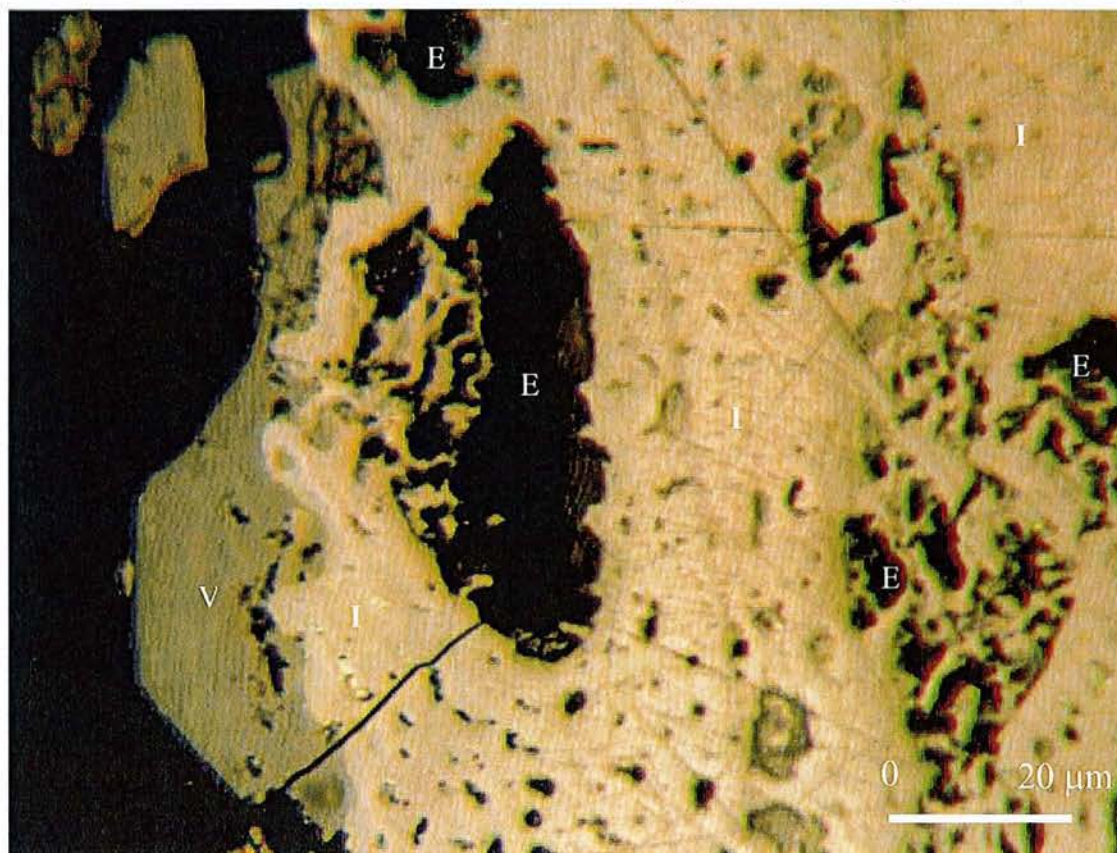


Figure IV. 25. Vitrinite (V) et inertinite (I) avec exsudatinite (E) dans les pores (Formation Olmos).



Figure IV.26. Matière organique disséminée dans les fractures avec différentes valeurs de  $R_r$  (%) (Formation La Virgen).

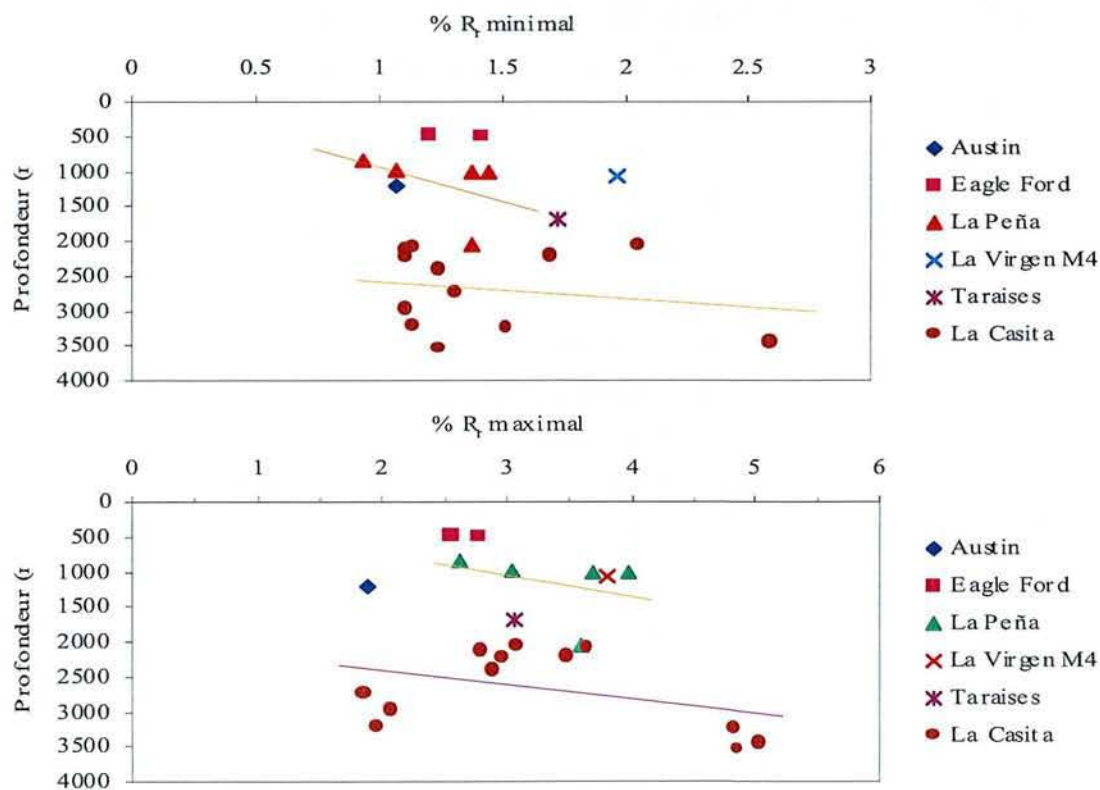


Figure IV.27. Evolution thermique de l'anisotropie de la matière organique dans les roches du Bassin de Sabinas - Piedras Negras.

### IV.7.2 Pétrographie organique et géochimie

Les analyses réalisées pour les échantillons choisis du Bassin de Sabinas - Piedras Negras ont complété les données fournis par PEMEX (par exemple, les Figures IV.22 à IV.26). Les résultats montrent quelques problèmes d'interprétation par rapport aux données de PEMEX:

- 1) Il y a des mesures qui ont été interprétées comme de la vitrinite alors qu'il s'agit de bitumes et pyrobitumes (Jacob, 1989) ou inertinite.
- 2) Il y a des mesures de particules très petites, oxydées ou très poreuses qui ne sont pas fiables.

En général, toutes les valeurs de %  $R_r$  sont très élevées par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature aux différentes profondeurs. Quantitativement les pyrobitumes (Jacob, 1989) ont montré différentes intensités et anisotropie (Figure IV.27).

En général, la Formation Olmos (Crétacé Supérieur - Maastrichtien Inférieur et Moyen) présente une fracturation importante et de nombreuses traces de vacuoles de dévolatilisation du gaz (Figure IV.25). Le %  $R_r$  pour ces échantillons varie entre 0.7 et 1.2 % (fenêtre à huile) avec une composition macérale principalement représentée par la vitrinite. L'inertinite est fréquente et la liptinite est toujours présente mais avec une teneur très faible (0 à 0.6 %). Même si dans ce charbon l'origine de la matière organique est clairement du type III, l'exudatinité de la liptinite peut être d'une autre origine si elle est migrée. En effet, dans le même échantillon, la matière organique présente la maturité propre d'une fenêtre à huile et par contre la porosité est caractéristique de la fenêtre à gaz.

⇒ La Formation Eagle Ford (Crétacé Supérieur - Turonien) présente une lithologie composée essentiellement de calcaires avec des argiles fossilifères. Au microscope, les bitumes peuvent être facilement observés et différenciés en deux familles suivant leur morphologie (Figure IV.24).

Quelques fois des taches d'imprégnation d'huile sont visibles au microscope. Ces phénomènes s'accompagnent d'une fracturation régulière toujours remplie de bitumes et/ou pyrobitumes. Le pouvoir réflecteur de la vitrinite varie entre 0.67 à 1.29 % et la quantité de vitrinite est faible. Cette formation montre des différences importantes par rapport à la formation Olmos car même si l'inertinite et les bitumes sont toujours présents il n'y a pas d'exudatinité.



On peut dire d'une manière générale que la matière organique de type III est dominante dans les échantillons étudiés avec une très faible teneur en matière organique du type II.

La Formation La Peña (Crétacé Supérieur - Aptien Supérieur) présente une lithologie prédominante de calcaires et d'argiles fossilifères. Les lames des échantillons montrent différents types de texture des pyrobitumes (Figure IV.23).

Des taches d'imprégnation d'huile peuvent être trouvées. La fracturation est fréquente et remplie de pyrobitumes.

Le pouvoir réflecteur de la vitrinite évolue entre 0.7 à 1.6 % en marquant clairement la rentrée dans la fenêtre à gaz sec. La quantité de vitrinite est faible et la présence de pyrobitumes dans les fractures fréquente. Les teneurs en bitume solides accompagnés d'inertinite sont plus importantes. Les échantillons observés montrent une prédominance de matière organique de type III et une teneur en matière organique de type II toujours faible.

La Formation La Virgen (Hauterivien Supérieur - Barrémien Supérieur) présente une lithologie avec une dominance des évaporites et des calcaires. La vitrinite est peu fréquente et la fracturation observée est régulière et pas toujours remplie de bitumes (Figure IV.26).

Parfois deux phases de bitumes témoignent d'une migration pulsée et on observe des traces de dévolatilisation dans certains échantillons. Ici la teneur en matière organique de type III est importante et celle de la matière organique de type II très faible.

La Formation La Casita (Jurassique Supérieur - Kimméridgien - Portlandien ou Tithonien ou Tithonique) est principalement composée d'une lithologie d'argiles avec des grès et des calcaires sableux. Au microscope les échantillons montrent, comme toutes les autres roches mères, différentes phases de bitumes (Figure IV.22). L'huile et les taches d'imprégnation d'huile y sont régulièrement présentes, malgré les traces de dévolatilisation qui marquent la formation du gaz.

On observe aussi la présence sporadique d'algues partiellement dégradées. Ici la fracturation est faible, par contre l'oxydation est importante. Paradoxalement, le pouvoir réflecteur de cette formation varie de 0.9 à 2.6 %. L'interprétation n'est pas facile car la présence de bitumes dans beaucoup d'échantillons contraste avec le manque de vitrinite. L'inertinite apparaît sporadiquement et les algues sont les seules liptinites observées. Les échantillons de cette formation montrent, comme dans les autres formations, une teneur plus importante de matière organique de type III et une faible teneur de matière organique de type II.

On a analysé toutes les données géochimiques de la compagnie PEMEX mises à notre disposition, et en plus, on a réalisé des analyses complémentaires. Les résultats obtenus montrent des valeurs de  $T_{max}$  inférieures à 400° C (Figures IV.28a-d). On peut aussi remarquer que les IH sont très faibles (Figures IV.28a et IV.28b) d'autre part les échantillons sont situés à de profondeurs faibles (Figures IV.28c et IV.28d). Ces observations montrent un problème technique car il est admis que tous les kérogènes ont un  $T_{max}$  supérieur à 400° C et d'IH élevé (Tissot et Welte, 1992).

La corrélation typique entre  $T_{max}$  et %  $R_r$  (Teichmüller et Durand; 1983) ne se vérifie pas dans le cas du Bassin de Sabinas - Piedras Negras pour les roches mères les plus importantes (Figure IV.29).

Finalement, les données de la composition isotopique pour la région de Sabinas indiquent que le phénomène de la migration est le plus difficile à interpréter dans ce bassin car la composition isotopique varie fortement. Par exemple, la Figure IV.30a montre une maturation élevée pour quelques échantillons (IH entre 205 et 400 mg HC/g COT) mais d'autres échantillons présentent un IH très faible difficile à interpréter. La Figure IV.30b suggère deux familles d'hydrocarbures liées à la génération des hydrocarbures aussi bien par le craquage primaire que par le craquage secondaire. Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras se comporte autant comme un système ouvert qu'un système fermé (Lorant et al., 1998). La Figure IV.30c démontre une origine thermogénique pour un groupe d'échantillons mais il y a un groupe difficile à interpréter avec des valeurs  $\delta^{13}C(CH_4)$  très élevées (Gutsalo et Plotnikov, 1981; Kotarba, 1988; Kotarba et Rice, 2001) puisque les valeurs de  $\delta^{13}C(CH_4)$  les plus élevées que l'on connaisse sont nulles ou légèrement positives dans le cas de carbonates marins (Gigenbach, 1997). La Figure IV.30d suggère une origine microbienne pour quelques échantillons avec des valeurs très faibles de  $\delta^{13}C(CO_2)$  (Jenden et al., 1993; Kotarba et Rice, 2001). La Figure IV.31a montre l'influence de la biodégradation et de la maturation thermique pour les échantillons du Bassin de Sabinas - Piedras Negras mais les valeurs de  $C_2/C_{14}$  sont très faibles (Prinzhofer et al., 2000). La Figure IV.31b suggère la prédominance de la maturation thermique pour un groupe d'échantillons du bassin (Prinzhofer et al., 2000). La Figure IV.31c indique deux familles d'hydrocarbures mais une forte dispersion dans les données est présente (Prinzhofer et al., 2000). Enfin la Figure IV.31d montre une ségrégation des hydrocarbures à cause de sa migration ou de l'action bactérienne et en plus, une forte maturation des échantillons (Prinzhofer et al., 2000).

Tableau IV.1. Principales roches mères dans le Bassin de Sabinas -Piedras Negras.

Formation	Type de matière organique	% R <sub>r</sub>
Eagle Ford	III dominant II présent	0.67 - 1.3
La Peña	III dominant II présent	0.7 - 1.6
La Casita	III dominant II présent	0.9 -2.6

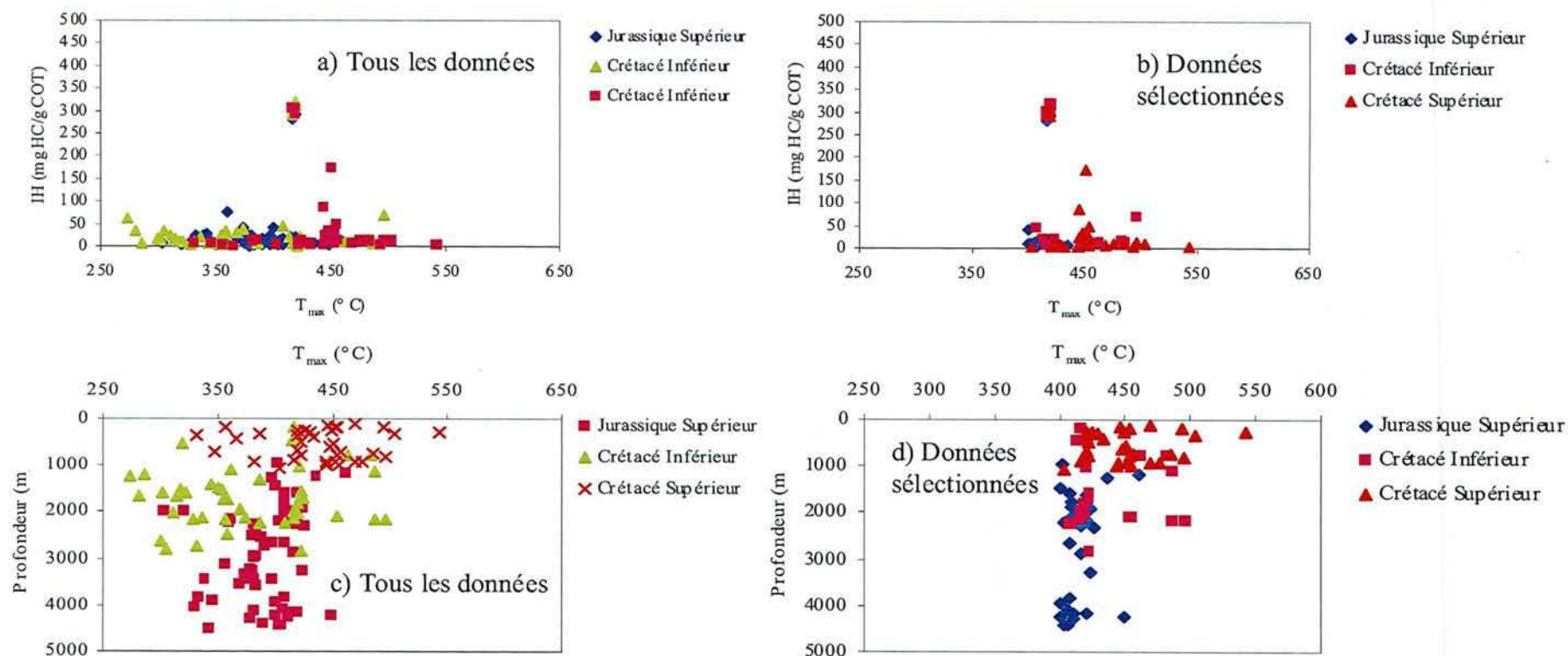


Figure IV.28. (a et b) IH (mg HC/g COT) et (c et d) Profondeur (m) en fonction du T<sub>max</sub> (° C) pour les roches mères du Bassin de Sabinas - Piedras Negras (Données PEMEX).

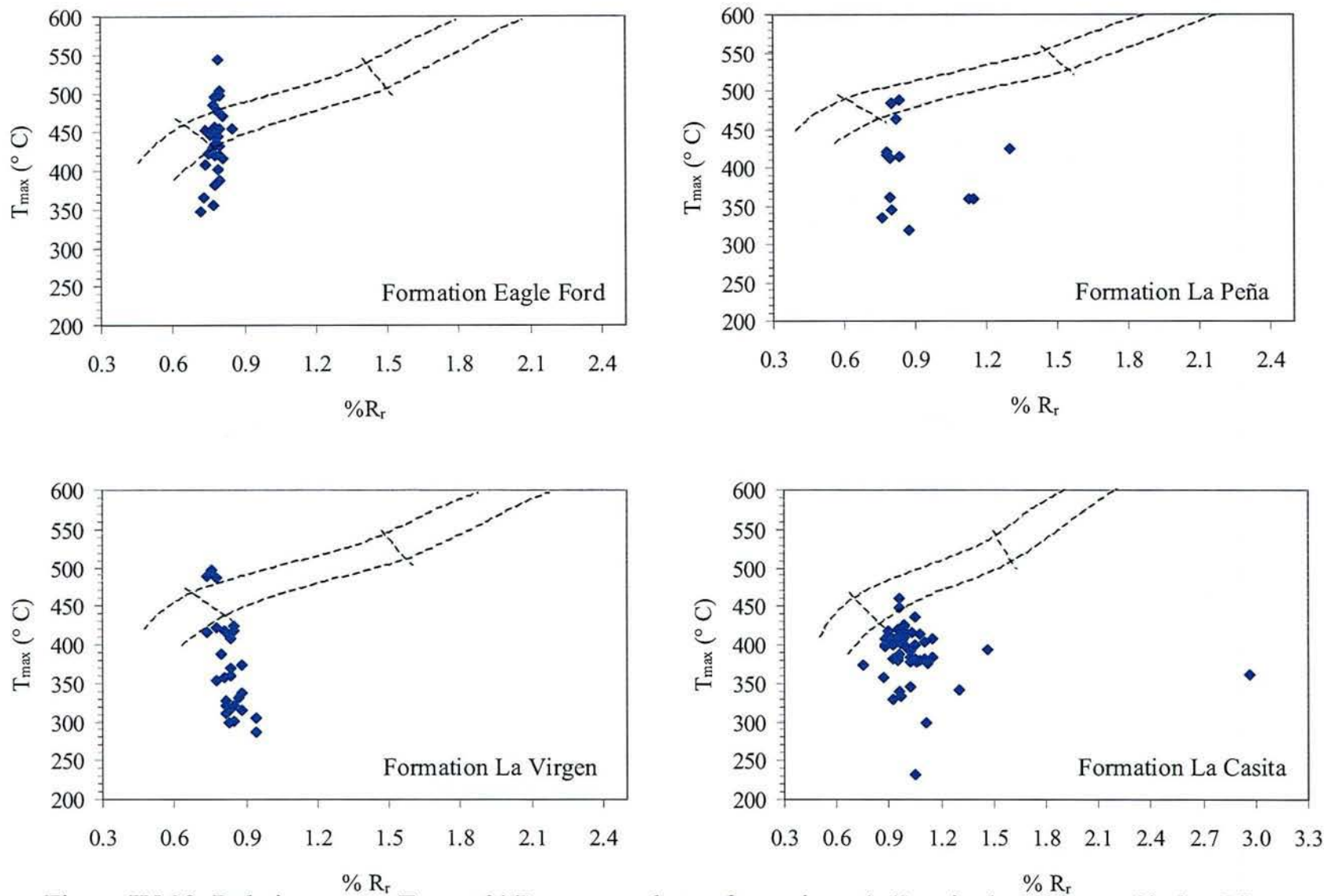


Figure IV.29. Relations entre  $T_{max}$  et %  $R_r$  pour quelques formations du Bassin de Sabinas - Piedras Negras (Données PEMEX).

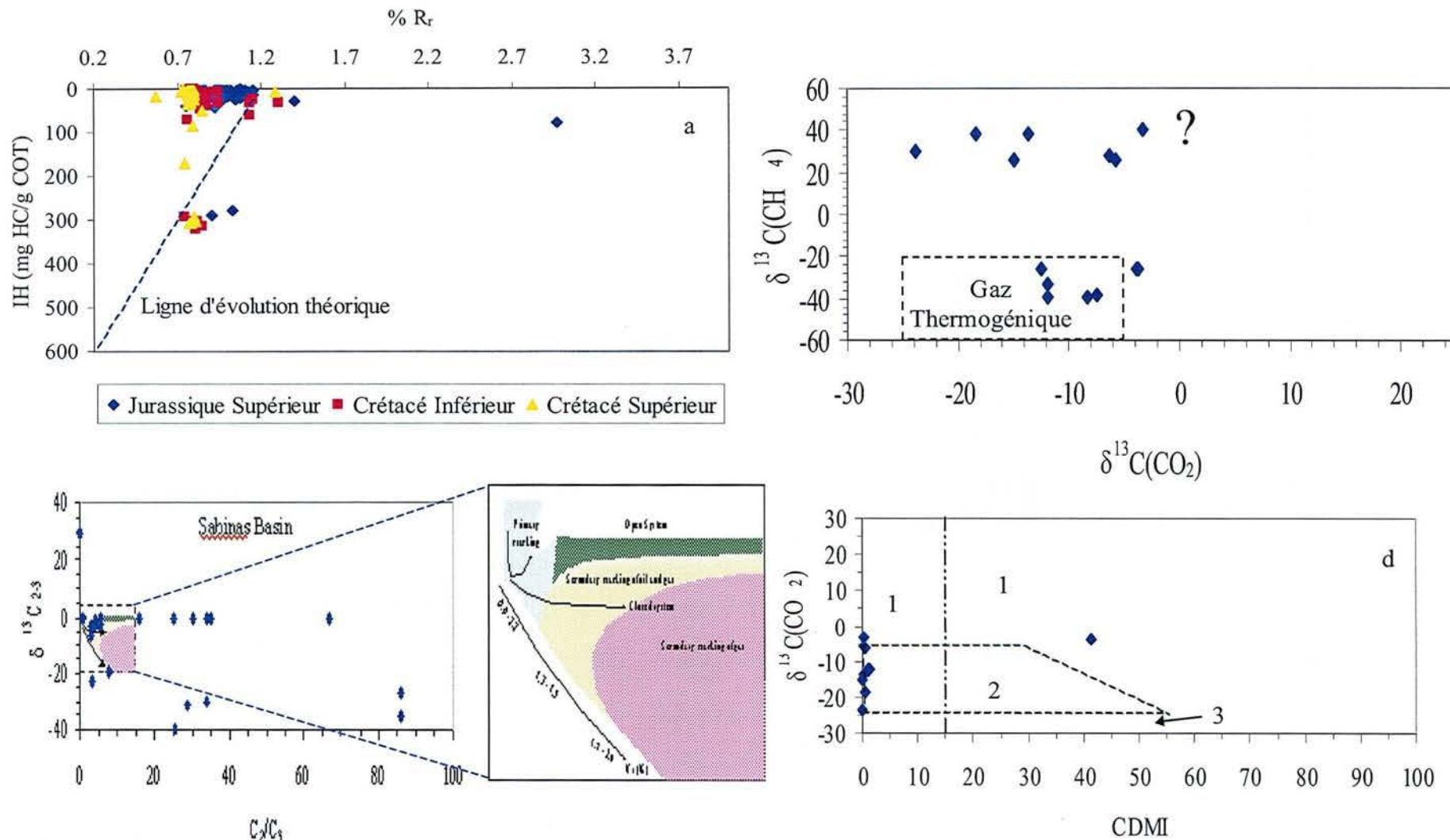


Figure IV.30. Contrastes des données géochimiques {a - IH (mg HC/g TOC) en fonction du % R<sub>r</sub>} et isotopiques {b - δ<sup>13</sup>C<sub>2-3</sub> (‰) en fonction de C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> (‰), c- δ<sup>13</sup>C(CH<sub>4</sub>) (‰) en fonction de δ<sup>13</sup>C(CO<sub>2</sub>) (‰), et d - δ<sup>13</sup>C(CO<sub>2</sub>) (‰) en fonction du CDMI = [CO<sub>2</sub>/(CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>)]\*100 (‰)} pour le Bassin de Sabinas - Piedras Negras qui rendent difficile la corrélation avec les schémas classiques de génération des hydrocarbures (Données PEMEX). Dans (d) 1 = CO<sub>2</sub> associé à la méthanogénèse microbienne, 2 = CO<sub>2</sub> thermogénique (kérogène type III), 3 = oxydation des hydrocarbures.

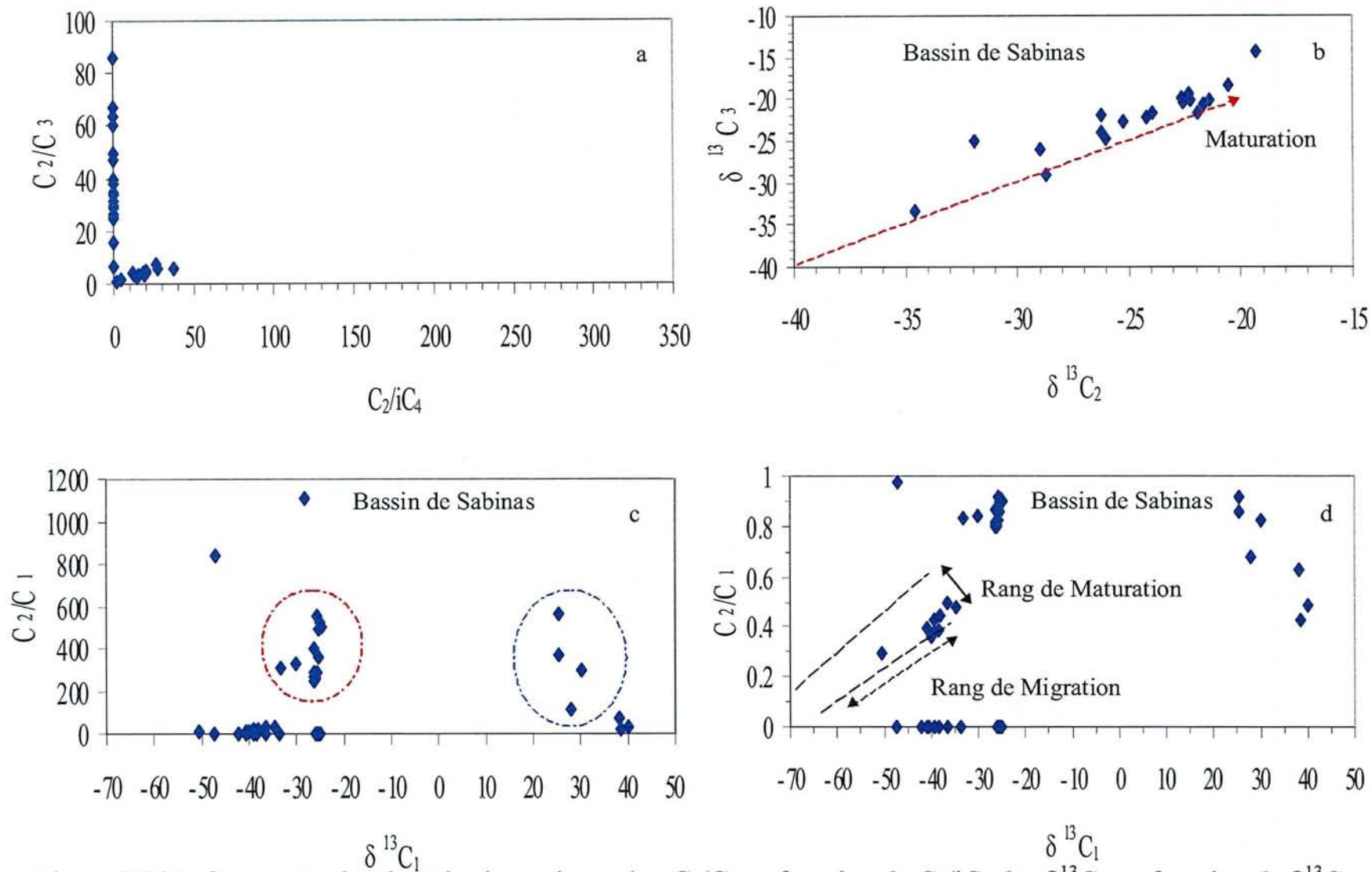


Figure IV.31. Contrastes des données isotopiques (a -  $C_2/C_3$  en fonction de  $C_2/iC_4$ , b -  $\delta^{13}C_3$  en fonction de  $\delta^{13}C_2$ , c -  $C_2/C_1$  en fonction de  $\delta^{13}C_1$ , d -  $C_2/C_1$  en fonction de  $\delta^{13}C_1$ ) pour le Bassin de Sabinas - Piedras Negras qui rendent difficile l'interprétation de la migration des hydrocarbures (Données PEMEX).

### **IV.7.3 La modélisation 1D**

La modélisation 1D fut réalisée pour divers puits, principalement localisés dans la zone central du bassin.

Les calculs (Menetrier et al., submitted) furent réalisés en utilisant le modèle PetroMod 1D TM développé par Integrated Exploration Systems (IES GmbH, Germany; Wygrala, 1988). L'histoire d'enfouissement donne le réseau physique utilisé pour la simulation thermique et la génération des hydrocarbures. Le modèle fut étalonné en modifiant le flux de chaleur et l'érosion jusqu'à atteindre un rapport satisfaisant entre les indicateurs thermiques simulés et mesurés dans un profile.

#### **IV.7.3.1 Paramètres d'alimentation du modèle**

La composition lithologique des différentes formations fut décrite comme mélanges de membres fins minéralogiques pures. Les paramètres sont de Sachsenhofer et al. (2002), et Shymanovskyy et al. (2004). Les courbes d'enfouissement furent calculés en utilisant le modèle de compressibilité (Menetrier et al., submitted).

#### **IV.7.3.2 Les limites de l'histoire d'enfouissement**

Le début de l'enfouissement maximal et le commencement de l'inversion du Bassin de Sabinas-Piedras Negras ne furent pas bien limités car les sédiments préservés les plus jeunes sont d'âge Maastrichtien. Dans cette étude, il faut considérer que la profondeur d'enfouissement maximal fut atteint pendant le Paléocène et l'Eocène, et que l'érosion a existé à partir de cet âge jusqu'au Néogène Précoce comme il fut postulé par Eguiluz de Antuñano (2001), et Román-Ramos et Holguín-Quiñones (2001). L'échelle chronostratigraphique utilisée pour dater les différents événements est d'Eguiluz de Antuñano (2001), et Cuevas-Lerée (1985).

#### **IV.7.3.3 Epaisseur perdue dans le bassin**

Le plus important événement d'érosion est arrivé dans le Tertiaire Précoce mais d'autres sont arrivés très tôt dans l'histoire du bassin, mais leur effets n'ont pas affecté l'histoire thermique du bassin. Le degré d'érosion dans la région du Bassin Sabinas - Piedras Negras est d'intérêt majeur car les dépôts du Crétacé Tardif et du Tertiaire Précoce sont préservés seulement dans la

zone orientale de la région, avec une épaisseur de près de 2400 m. Cependant, l'érosion a pu avoir été intense dans toute la région pour expliquer les niveaux élevés de maturation observés dans le bassin. Par exemple, Cuevas-Lerée (1985) et Román-Ramos et Holguín-Quiñones (2001) suggèrent que presque 1500 à 1700 m de dépôts furent érodés dans la région de Monclova, Coahuila, et ainsi ils expliquent la haute maturation trouvée dans cette zone. Par conséquent, on doit tenir compte de l'érosion dans la simulation (Menetrier et al., submitted). Hypothétiquement, les dépôts perdus du Crétacé Tardif et du Tertiaire Précoce furent principalement terrigènes car la ligne côtière pendant cette période a migré vers l'est (McBride et Caffey, 1979; Goldhammer et Johnson, 2001).

#### **IV.7.4 Les limites thermiques du modèle**

Les températures de surface considérées dans cette étude sont basées sur les données de Wygrala (1989). Les températures de surface considérées atteignent presque les 25° C pendant le Jurassique Tardif à le Crétacé Tardif avant de diminuer aux valeurs d'aujourd'hui de près de 20° C.

Le régime thermique est décrit en accord avec les données de Allen et Allen (1989) qui ont estimé le rang du flux de chaleur de surface de différents types de bassins. Le flux de chaleur fut considéré comme élevé pendant la phase initiale de rift (ca. 100 mW/m<sup>2</sup>), et faible pendant la phase thermique de subsidence (entre 40 et 65 mW/m<sup>2</sup>; Menetrier et al., submitted). La valeur moyenne du flux de chaleur pendant la phase d'avant-pays dans le Bassin d'avant-pays Alpin du Nord est presque de 60mW/m<sup>2</sup> (Schegg et al., 1999), et plus basse que 55 mW/m<sup>2</sup> pendant la phase compressive (Sachsenhofer, 2001). Dans un environnement compressif, Gonçalves et al. (2002) ont estimé les valeurs du flux de chaleur de près de 40 mW/m<sup>2</sup>. Ces valeurs pourraient être considérés comme les valeurs maxima approximatives pour la région de Sabinas - Piedras Negras pendant la phase d'avant-pays. Le magmatisme Cénozoïque présente soit une source de chaleur, soit des pulses de chaleur induites par des intrusions qui augmentent la maturité thermique. Cependant, les intrusions dans la région de Sabinas - Piedras Negras paraissent n'avoir aucun effet, à l'exception des endroits très proches des corps magmatiques (Eguiluz de Antuñano, 2001). Cet effet local est montré par beaucoup d'études (Barker et al, 1998; Sachsenhofer et al., 2002) qui signalent que l'effet du magmatisme est confiné aux petites zones où les fluides chauds augmentent le diamètre de la



zone affectée. L'étude thermique permet de vérifier si les intrusions ont des effets locaux sur la maturité thermique.

#### **IV.7.5 Indicateurs thermiques du modèle**

La reconstruction de l'histoire thermique (Figure IV.32) est basée sur des mesures du pouvoir réflecteur de la vitrinite (%  $R_r$ ). Le pouvoir réflecteur de la vitrinite est l'indicateur thermique le plus commun dans la modélisation thermique.

Les mesures sur les échantillons de quatorze puits furent réalisées avec la méthodologie décrite préalablement et avec la démarche proposée par Baker (1996), et Taylor et al. (1998). Finalement, les données de PEMEX ont aidé à compléter l'étude. Les mesures du pouvoir réflecteur de la vitrinite ont été réalisées essentiellement sur les échantillons des roches mères principales (Formations Olmos, Eagle Ford, La Peña, La Virgen, et La Casita). Les puits avec peu de valeurs de %  $R_r$  furent aussi incluses pour l'étude bien qu'on sache que les études thermiques sont plus significatives quand les données sont distribuées en profondeur. Globalement, les valeurs mesurées de %  $R_r$  concordent avec les valeurs reportées par Román-Ramos et Holguín-Quiñones (2001): Pour la Formation Eagle Ford, les valeurs sont plus grandes que 0.6 %, pour la Formation La Peña, entre 0.8 et 1.1 %, pour la Formation La Casita, les valeurs sont plus élevées que 2 %. L'histoire thermique fut reconstituée à partir de ces paramètres.

#### **IV.7.6 Le régime thermique d'aujourd'hui du bassin**

Les valeurs de flux thermique d'aujourd'hui furent déterminées en utilisant les profils de température disponibles pour différents puits (Menetrier et al., submitted). La divergence entre le profil simulé et les températures mesurées est modérée (2 à 3 degrés de différence, Figure IV.32). En tenant compte des hypothèses sur les conductivités thermiques des formations, ce résultat peut être considéré comme excellent (Demongodin et al., 1991). Les flux de chaleur d'aujourd'hui déterminés varient entre 50 et 75 mW/m<sup>2</sup> (Menetrier et al., submitted). Ces valeurs supportent les valeurs de chaleurs reportées par Bird (1992) et Ritzwoller et Shapiro (2001), et ils sont plus proches de la valeur de flux de chaleur global de 60 à 70 mW/m<sup>2</sup> décrite par Allen et Allen (1989).

La carte de flux de chaleur d'aujourd'hui (Figure IV.33), dessinée avec les résultats obtenus, montre que le flux de chaleur est plus significatif dans le

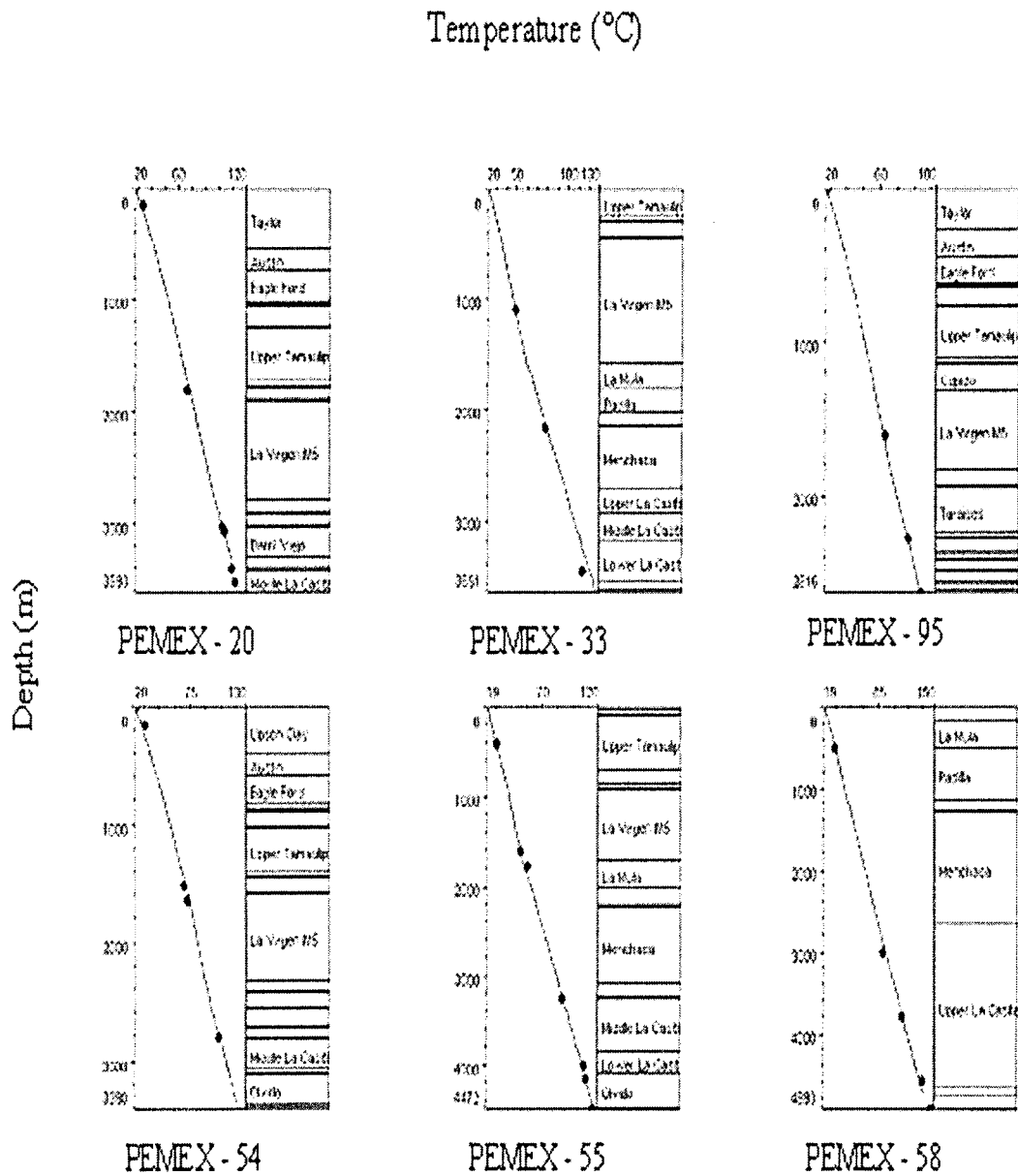


Figure IV.32. Exemple des profils de température pour quelques puits de la région de Sabinas, Coahuila: Courbe = valeurs simulées; cercles = valeurs mesurées.

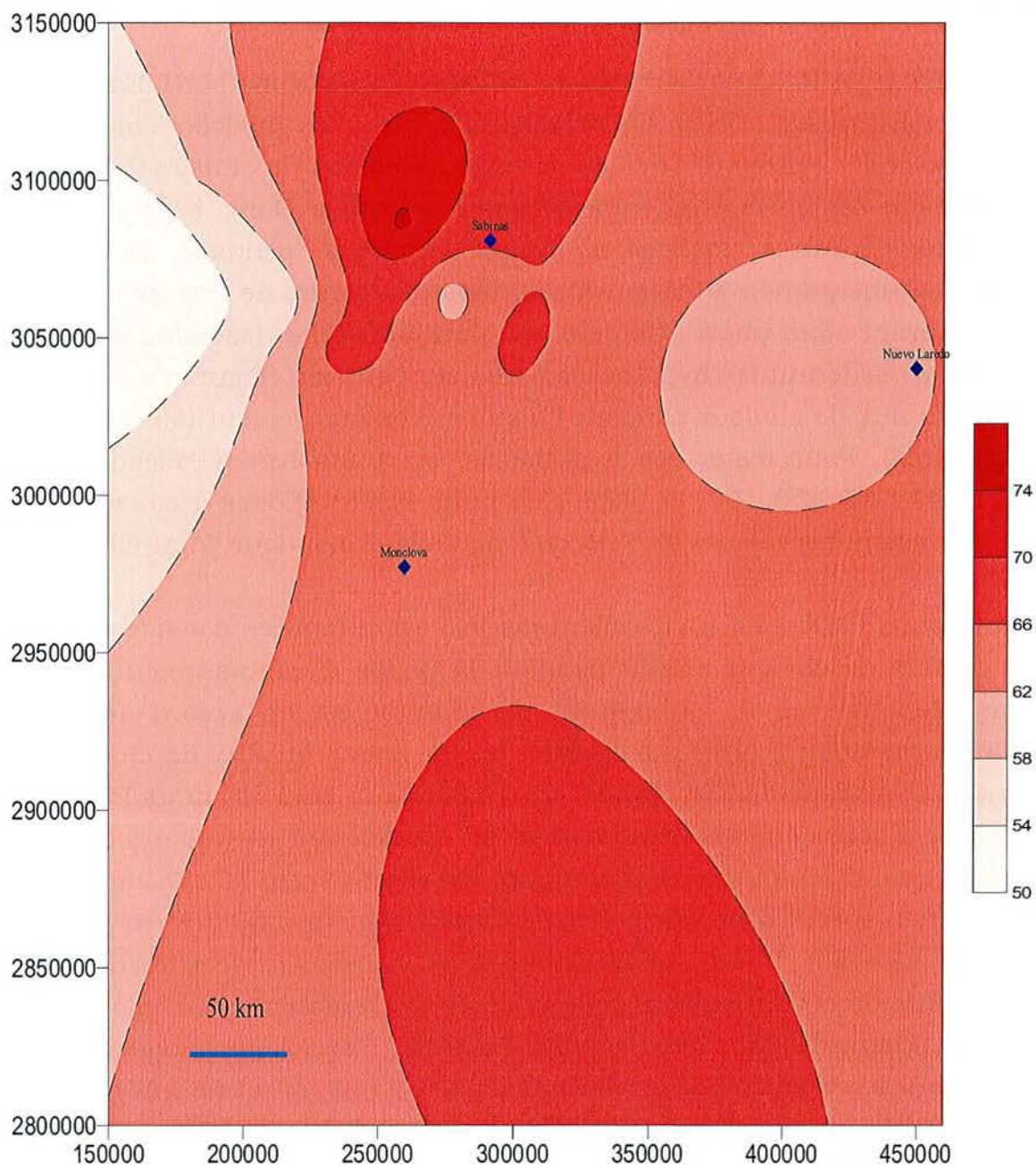


Figure IV.33. Distribution générale du flux de chaleur ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ) dans le Bassin de Sabinas-Piedras Negras.

centre du bassin et qu'il diminue en direction ouest, vers la limite. Les valeurs de flux de chaleur atteints paraissent être plus élevés dans le nord du bassin, où la valeur maximale de 75 mW/m<sup>2</sup> fut obtenue.

#### **IV.7.7 Histoire thermique du bassin**

Les profils du % R<sub>r</sub> furent simulés en utilisant l'algorithme LLNL Easy%Ro (Sweeney et Burnham, 1990). C'est bien connu que les modèles cinétiques avec le pouvoir réflecteur de la vitrinite (comme le Easy%Ro) sont principalement sensibles aux températures maximales. Donc, en assumant que les températures maximales furent atteintes pendant la phase compressive, une grande attention fut portée aux valeurs de flux de chaleur atteintes durant cette phase. Comme première approche, les calculs furent réalisés en considérant les hypothèses faites sur l'érosion (Figure IV.34) et la variation du flux de chaleur pendant l'histoire d'enfouissement (Menetrier et al., submitted). Pour tester ces hypothèses, six puits furent sélectionnés: PMX-20, -49, -65, -68, -97, et -129. Ces puits furent choisis à cause de la grande extension des valeurs de % R<sub>r</sub> en long de la profondeur (Figure IV.35).

Pour le puits PMX-129, un excellent modèle est obtenu en considérant un valeur de flux de chaleur atteint pendant la phase d'enfouissement de 53 mW/m<sup>2</sup> (Menetrier et al., submitted). Ce résultat est en accord avec les hypothèses préalables, où il fut postulé que la valeur du flux de chaleur a atteint un valeur maximal de 60 mW/m<sup>2</sup>. Cependant, pour les puits PMX-68 et -97, les meilleurs étalons sont obtenus en considérant les valeurs de flux de chaleur quand l'enfouissement maximal est atteint entre 75 et 69 mW/m<sup>2</sup> pour le puits respectif. Une valeur fixe de flux de chaleur à 60 mW/m<sup>2</sup> donne un modèle imparfait. Donc, apparemment il est nécessaire de surestimer le valeur du flux de chaleur atteint quand la phase d'enfouissement maximale est arrivée (Figure IV.36). Pour le puits PMX-49, d'excellents modèles sont observés pour les valeurs de flux de chaleur de 60 mW/m<sup>2</sup> et 68 mW/m<sup>2</sup>, en assumant différentes épaisseurs érodées. Pour les puits PMX-20 et -65, les meilleurs modèles sont obtenus en pensant que les valeurs de flux de chaleur sont légèrement plus élevés que 60 mW/m<sup>2</sup>.

Donc, le scénario du flux de chaleur initial paraît produire des modèles incorrects pour tous les puits étudiés en tenant compte d'un valeur de flux de chaleur de 60 mW/m<sup>2</sup>. Une autre possibilité serait d'introduire un événement thermique durant l'évolution du flux de chaleur (Figure IV.36). Cette anomalie thermique donnerait les même résultats qu'en assumant les

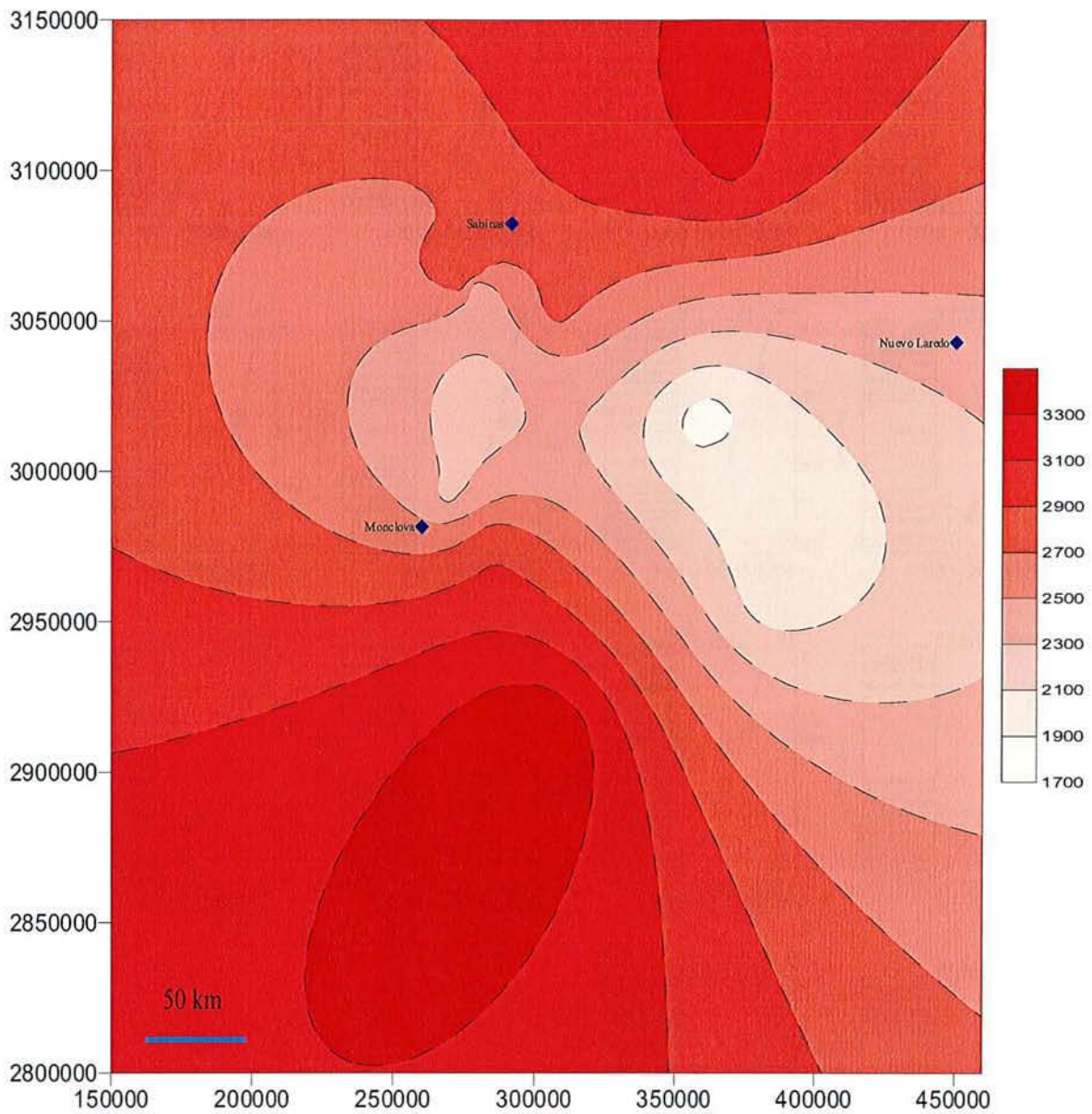


Figure IV.34. Epaisseur accumulée et disparue (m) dans la région de Sabinas, Coahuila.

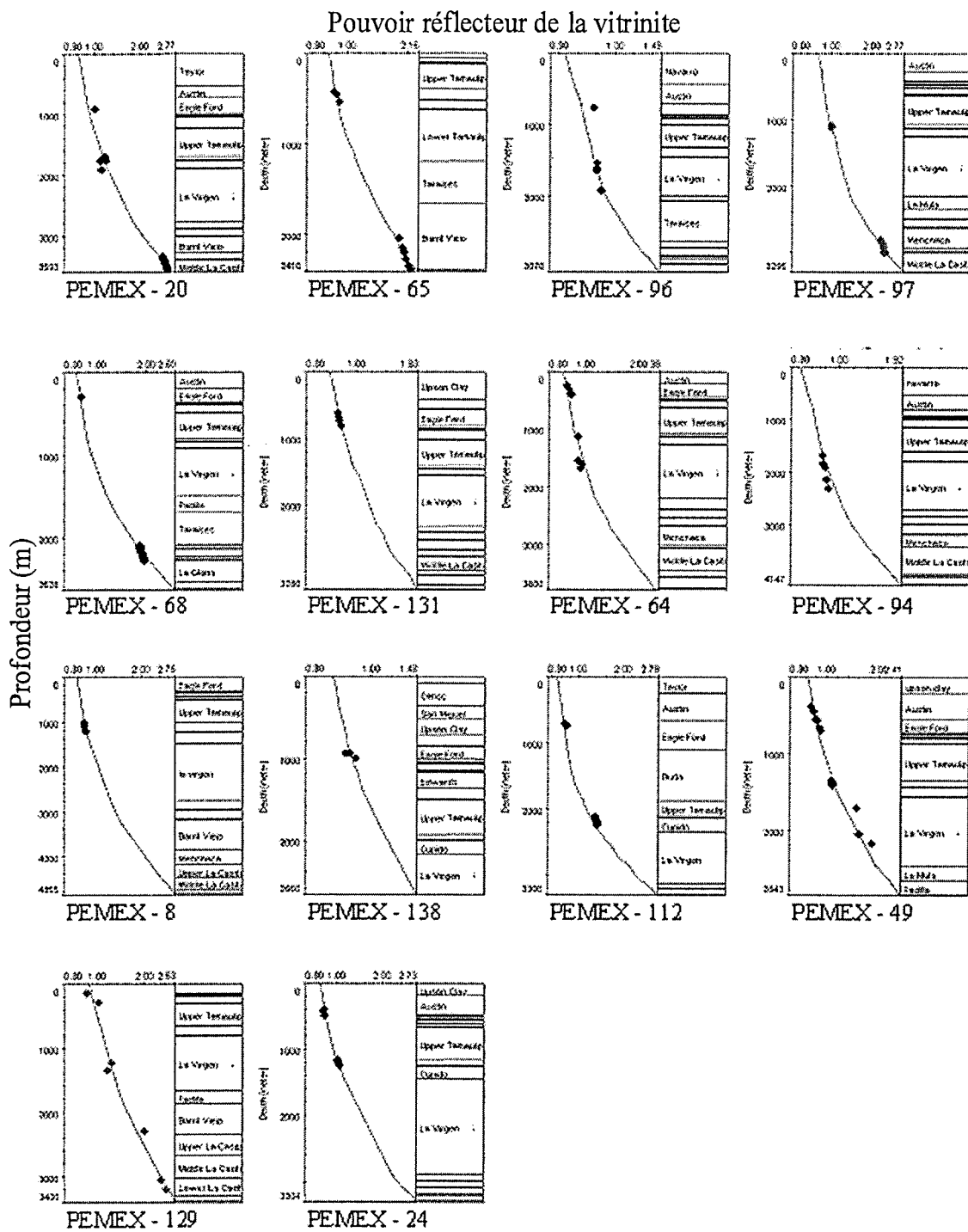


Figure IV.35. Exemple des profils du pouvoir réflecteur de la vitrinite pour quelques puits de la région de Sabinas, Coahuila: Courbe = valeurs simulées; cercles = valeurs mesurées.

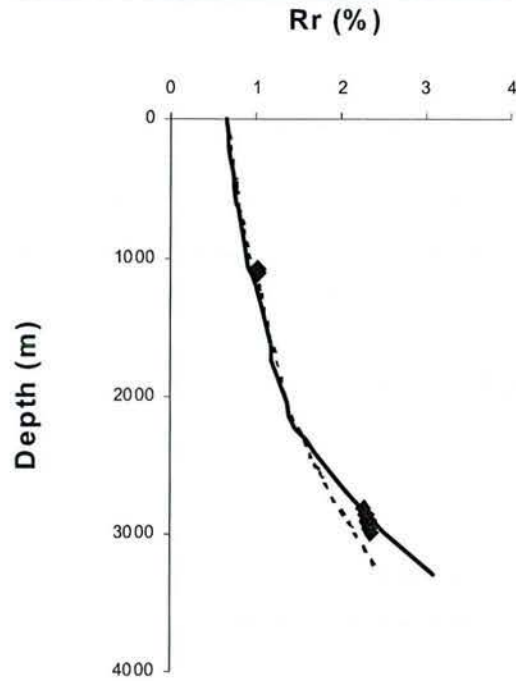


Figure IV.36. Exemple d'un profil simulé du pouvoir réflecteur de la vitrinite sans une anomalie thermique (points) et avec une anomalie thermique (ligne continue).

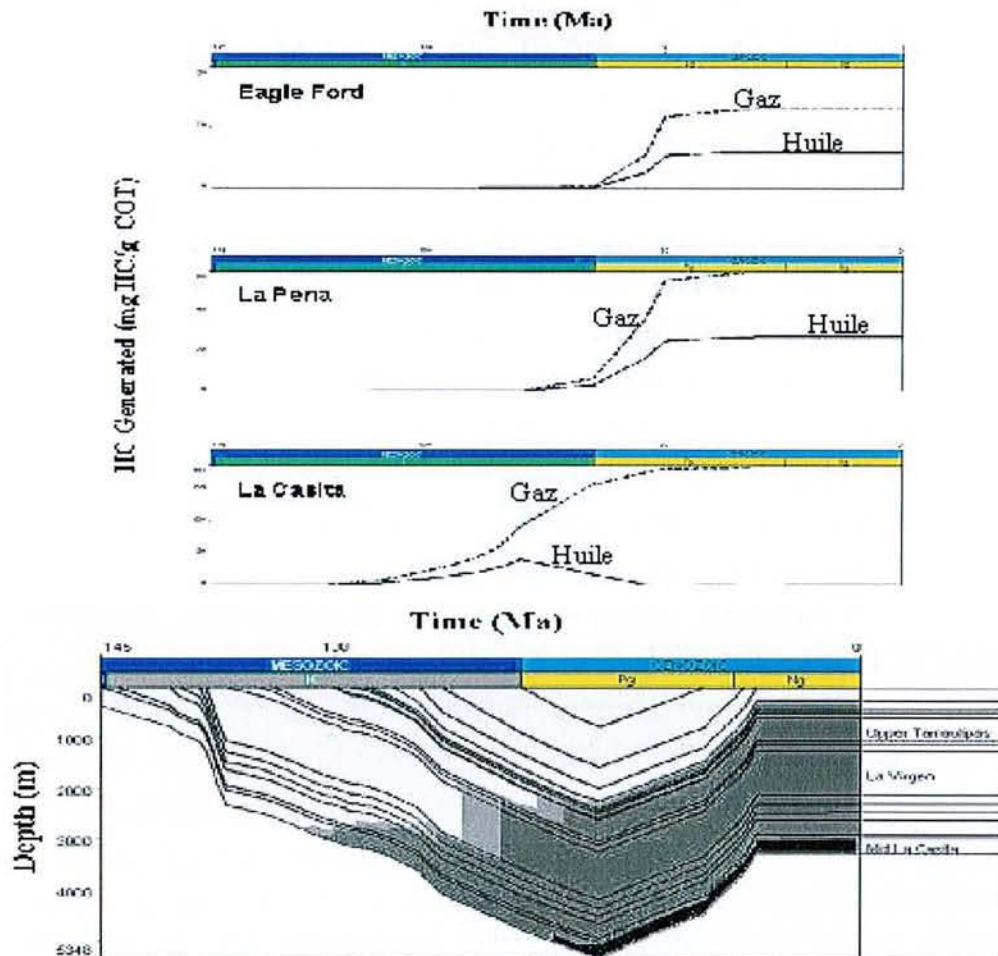


Figure IV.37. Exemple de la simulation de génération des hydrocarbures pour les roches principales du Bassin de Sabinas - Piedras Negras,

valeurs de flux de chaleur plus élevés que  $60 \text{ mW/m}^2$ , mais en gardant les valeurs de flux de chaleur modérés pendant la phase compressive. Ainsi les deux scénarios donneront des modèles corrects (Menetrier et al., submitted): le premier en assumant que la valeur de flux de chaleur a été plus élevée que  $60 \text{ mW/m}^2$  pendant la phase compressive, et l'autre implique un événement thermique qui est arrivé après l'enfouissement maximal.

#### **IV.7.8 La génération des hydrocarbures**

La génération des hydrocarbures fut simulée pour les roches considérés dans cette étude. Le craquage du kérogène peut être simulé en utilisant différents types de modèles (Braun et Burnham, 1992) mais il est communément simulé en assumant des réactions parallèles décrites avec un seul facteur pre-exponentiel et une distribution discrète ou continue des énergies d'activation (Ungerer et Pelet, 1987; Pepper et Corvi, 1995a, b; Vandembroucke et al., 1999). Dans cette étude, les roches mères principales sont un mélange de matières organiques de type II et III, cependant les modèles disponibles d'aujourd'hui considèrent seulement des roches mères pures, soit de type II, ou soit de type III, alors il est nécessaire de choisir. Comme le type III est dominant dans les roches de cette étude, la matière organique terrigène est seulement considérée. Cependant, il est important de savoir que la matière organique de type II est aussi présente dans ces roches mères, et le fait que la matière organique terrigène soit seulement considérée produira des approximations dans les résultats obtenus. Comme l'échantillon avec matière organique immature n'était pas disponible, la simulation a été réalisée en utilisant un modèle cinétique de matière organique de type III (Menetrier et al., submitted). Le modèle cinétique utilisé est le modèle Type III LLNL (Burnham, 1989).

Les résultats montrés ici furent obtenus à partir du puits PMX-97, et ils sont représentatifs pour le bassin, au moins qualitativement. Spécifiquement, en tenant compte de l'évolution du rapport de transformation et la quantité de gaz et d'huile générés par les roches mères dans le bassin, le rapport de transformation paraît augmenter jusqu'à ce que l'inversion commence (Menetrier et al., submitted), et il est seulement légèrement affecté par l'anomalie thermique du Cénozoïque considérée ici. Ce fait implique que la phase d'enfouissement fut responsable de la majeure partie de la maturation de la matière organique.

La simulation de gaz et d'huile généré dans le puits PMX-97 fut réalisée en considérant la migration (bien que le modèle 1D ne soit pas réel) et le



craquage secondaire (Menetrier et al., submitted). Les paramètres qui contrôlent ces deux facteurs dans la matière organique de type III ne sont pas bien limitées (Burrus, 1997), ainsi beaucoup d'hypothèses sont faites. La limite de saturation commune des roches varie entre 20 et 40 % (Ungerer, 1990) et elle fut fixée à 40 %. Le craquage secondaire fut simulé en utilisant les paramètres définis par Burnham (1989). L'adsorption fut aussi considérée dans ce travail et elle fut limitée à 0.02 et 0.1 g/g CK pour le gaz et l'huile respectivement (Pepper et Corvi, 1995b).

A partir de ces hypothèses et en considérant seulement les roches mères les plus importantes (Eagle Ford, La Peña et La Casita), il est possible d'observer que les courbes de simulation de la génération des hydrocarbures avec le temps (Figure IV.37) sont concordantes avec les données préalables de Cuevas-Lerée (1985), et Román-Ramos et Holguín-Quiñones (2001). La Formation La Casita commence à générer de hydrocarbures et atteint la fenêtre d'huile, à la fin du Crétacé Précocé, et elle atteint la fenêtre de gaz presque en même temps. La Formation La Peña génère des hydrocarbures plus tard que La Casita, dans le Paléocène Précocé, et rapidement elle atteint la fenêtre à gaz. La Formation Eagle Ford n'atteint pas clairement la fenêtre à gaz, mais le méthane est généré et elle atteint la fenêtre à huile dans le Paléocène Précocé. Pour ces formations, la majeure partie des hydrocarbures furent générés pendant la phase d'enfouissement. L'anomalie thermique considérée dans cette étude indique une légère augmentation des quantités des hydrocarbures générés, principalement pour la Formation La Casita. Il est clair que cette anomalie n'affecte pas les puits localisés loin des corps magmatiques.

## **Bibliographie**

- Adkins, W.S., 1932 (1933). The Mesozoic Systems in Texas. In: Sellards, E.H.; Adkins, W.S., Plummer, F.B. (Editeurs), The Geology of Texas, Volume 1, Stratigraphy. University of Texas Bulletin, 3232, pp. 239-519.
- Allen, P.A., Allen, J.R., 1990. Basin Analysis: principles and applications. Blackwell scientific publications, 451 p.
- Alvarez Jr., M., 1949. Tectonics of Mexico. Bulletin of American Association of Petroleum Geologists 33, 1319-1335.
- Araujo-Mendieta, J., 1978. Litofacies y diagénesis de la Formación Tamaulipas Inferior (Cretácico Inferior) en el subsuelo de las áreas Bejuco - La Laja, estado de Veracruz. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 39, 14-24.

- Araujo-Mendieta, J., Arenas-Partida, R., 1986. Estudio tectónico-sedimentario en el Mar Mexicano, estados de Chihuahua y Durango. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 47, 43-87.
- Ashworth, J.B., 1983. Ground-Water Availability of the Lower Cretaceous Formations in the Hill Country of South-Central Texas. Texas Department of Water Resources. Report 273, 65 p.
- Barker, C.E., 1996. A comparison of vitrinite reflectance measurements made on whole-rock and dispersed organic matter concentrate mounts. *Organic Geochemistry* 24, 251-256.
- Barker, C.E., Bone, Y., Lewan, M.D., 1998. Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 37, 73-111.
- Bebout, D.G., Loucks, R.G., 1977. Cretaceous carbonates of Texas and Mexico, duplications to subsurface exploration. Bureau of Economic Geology, University of Texas, 89, 332 p.
- Belt, B.C., 1955. Stratigraphy of the Tampico district of Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 9, 136-144.
- Bird, P., 2002. Stress direction history of the western United States and Mexico since 85 Ma. *Tectonics* 21, 1-12.
- Bloxson, W.E., 1972. Lower Cretaceous stratigraphy (Comanchean) prograding shelf and associated environments of deposition, northern Coahuila, Mexico. Thèse Master. University of Texas at Austin, 206 p.
- Bose, E., 1923. Vestiges of an ancient continent in northeast Mexico. *American Journal of Science* 206, 127-136.
- Bose, E., Cavins, O.A., 1927. The Cretaceous and Tertiary of southern Texas and northern Mexico. *Bulletin of the University of Texas*, 2748, 7, 142 p.
- Braun, R.L., Burnham, A.K., 1992. PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking and expulsion. *Organic Geochemistry* 19, 161-172.
- Brizuela, V.L., 1992. Geología General de la zona Carbonífera de Monclova-Sabinas, Estado de Coahuila. *Minerales Monclova S.A. de C.V.*, Tomo I, pp. 74 p.
- Burckhardt, C., 1930. Etude synthétique sur le Mésozoïque Mexicain. *Seconde Partie. Agh. Schweiz, Paleon. Ges. Mem., Soc. Paleon. Suisse* 50, 125-280.
- Burnham, A.K., 1989. A simple kinetic model of petroleum formation and Cracking: LLNL Report 21665, March 1989, pp. 1-11.
- Burrus, J., 1997. Contribution à l'étude du fonctionnement des systèmes pétroliers: apport d'une modélisation bidimensionnelle. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris, Paris.

- Burrows, R. H., 1910. Geology of Northern Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 7, 85-104.
- Cevallos-Ferriz, S.R.S., Weber, R., 1992. Dicotyledonous Wood from the Upper Cretaceous (Maastrichtian) of Coahuila. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas (Revista de Geología)* 10, 65-70.
- Charleston, S., 1973. Stratigraphy, tectonics and hydrocarbon potential of the Lower Cretaceous, Coahuila Series, Coahuila, Mexico. Thèse de Doctorat. University of Michigan.
- Collins, J.G., 1997. Characteristics and origin of the Cedar Hill Bentonite Bed, Lower Austin Chalk, Dallas County Vicinity. Thèse Master. The University of Texas at Arlington, 102 p.
- Crider, A.F., 1906. Geology and Mineral Resources of Mississippi. U. S. Geological Survey Bulletin 283, 100 p.
- Crider, A.F., Johnson, L.C., 1906. Summary of the underground-water resources of Mississippi. U. S. Geological Survey Water-Supply, Paper 159, 86 p.
- Cuevas, L.J.A., 1984. Análisis de subsidencia e historia térmica en la Cuenca de Sabinas, Noreste de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 34, 56-100.
- Cuevas-Lerée, J.A., 1985. Analysis of subsidence and thermal history in the Sabinas basin, northeastern Mexico. Thèse Master. University of Arizona, 81 p.
- De la Fuente, J.J., 1960. Grupo B, Días 17 a 19 de septiembre de 1956. In: Sociedad Geológica Mexicana, (Editeur), *Libreto guía de la excursión C-3 del XX Congreso Geológico Internacional: Geología a lo largo de la carretera entre el D.F. y Saltillo, Coah. Distritos mineros de Guanajuato y Ávalos Concepción del Oro - Mazapil, Zac. Minas de carbón de Monclova y Nueva Rosita, Coah.* *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 23, 55-66.
- Demongodin, L., Pinoteau, B., Vasseur, G., Gable, R., 1991. Thermal conductivity and well logs: a case study in the Paris Basin. *Geophysical Journal International* 105, 675-691.
- Dumble, T.E., 1892. Notes on the geology of the Valley of the Middle Río Grande. *Geological Society of America Bulletin* 3, 219-230.
- Echánove-Echánove, O., 1976. Geología del Paleoceno - Eoceno, Cuenca de Burgos. III Simposium de Geología del Subsuelo, Superintendencia General de Exploración, Zona Noreste, Petróleos Mexicanos, Reynosa, Tamaulipas, pp. 254-271.

- Echánove-Echánove, O., 1986. Geología petrolera de la Cuenca de Burgos (Parte I). Consideraciones geológico-petroleras. Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros 38, 3-74.
- Eguiluz de Antuñano, S., Aranda-García, M., Marrett, R., 2001. Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 53, 1-26.
- Eguiluz de Antuñano, S., 2001. Geologic evolution and gas resources of the Sabinas basin in northeastern Mexico. In: Bartolini, C., Bufler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Editeurs), The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems. AAPG Memoir 75, 241-270.
- Eguiluz de A., S., Aranda, G.M., 1984. Economic oil possibilities in clastic rocks of the Neocomian along the southern margin of the Coahuila Island. Gulf Coast Section, Society for Sedimentary Geology (SEPM) Foundation, Field Guide, Upper Jurassic and Lower Cretaceous carbonate platform and basin systems. pp. 43-51.
- Flores-Espinoza, E., 1989. Stratigraphy and sedimentology of the Upper Cretaceous terrigenous rocks and coal of the Sabinas-Monclova area, Northern Mexico. Thèse de Doctorat. The University of Texas at Austin, 315 p.
- Flores-Galicia, E., 1985. Geología y reservas de los yacimientos de carbón en la República Mexicana. In: Salas, G. (Editeur), Geología Económica de México. Fondo de Cultura Económica. México, pp. 175-217.
- Gamper, M.A., 1977. Estratigrafía y microfacies cretácicas del Anticlinorio de Huizachal - Peregrina, (Sierra Madre Oriental ). Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 38, 1-17.
- Gigenbach, W.F., 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heat flow sedimentary basins. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 3763-3785.
- Gill, J.R., Cobban, W.A., 1966. The Red Bird section of the Upper Cretaceous Pierre Shale in Wyoming. U.S. Geological Survey, Professional Paper 393A, 73 p.
- Goldhammer, R.K., Johnson, C.A., 2001. Middle Jurassic-Upper Cretaceous paleogeographic evolution and sequence stratigraphic framework of the Northwest Gulf of Mexico rim. In: Bartolini, C., Bufler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Editeurs), The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems. AAPG Memoir 75, 45-81.
- Gonçalves, F.T.T., Mora, C.A., Córdoba, F., Kairuz, E.C., Giraldo B.N., 2002. Petroleum generation and migration in the Putumayo Basin, Columbia:

- insights from an organic geochemistry and basin modeling study in the foothills. *Marine and Petroleum Geology* 19, 711-725.
- González, G.R., 1976. Bosquejo geológico de la zona noreste. III Simposium de Geología del Subsuelo, Superintendencia General de Exploración, Zona Noreste, Petróleos Mexicanos, Reynosa, Tamaulipas, pp. 5-30.
- González, G.R., 1984. Petroleum exploration in the Gulf of Sabinas - a new gas province in northern Mexico. Gulf Coast Section, Society for Sedimentary Geology (SEPM) Foundation Field Guide, Upper Jurassic and Lower Cretaceous carbonate platform and basin systems, pp. 64-76.
- González-García, R., Holguín-Quiñones, N., 1992. Las rocas generadoras de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 42, 16-30.
- González-García, R., Holguín-Quiñones, N., 2001. Las rocas generadoras de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 49, 16-30.
- Gray, G. G., Pottorf, R.J., Yurewicz, D.A., Mahon, K.I., Pevear, D.R., Chuchla, R.J., 2001. Thermal and chronological record of syn- to post-Laramide burial and exhumation, Sierra Madre Oriental, Mexico. In: Bartolini, C., Bufler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Editeurs), *The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems*. AAPG Memoir 75, 159-181.
- Gutsalo, L.K., Plotnikov, A.M., 1981. Carbon isotopic composition in the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> system as a criterion for the origin of methane and carbon dioxide in Earth natural gases. *Doklady Akademiyi Nauk SSSR* 259, 470-473.
- Guzmán, E.J., De Cserna, Z., 1963. Tectonic history of Mexico. In: *Backbone of the Americas - Tectonic history from pole to pole: A symposium*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 2, 113-129.
- Haenggi, W.T., 2001. Tectonic history of the Chihuahua trough, Mexico and adjacent USA, Part I: the pre-Mesozoic setting. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 54, 28-66.
- Harris, G.D., 1896. The Midway Stage. *Bulletin of American Paleontology* 1, 10-38.
- Heim, A., 1940. The front ranges of the Sierra Madre Oriental Mexico, from Cd. Victoria to Tamazunchale. *Ecologie Geologicae Helvetiae* 33, 313-352.
- Hill, R.T., 1887. The Texas Section of the American Cretaceous. *American Journal of Science*, 3rd Series, 34, 287-309.
- Hill, R.T., 1891. The Comanchean Series of the Texas - Arkansas Region. *Geological Society of America Bulletin* 2, 503-523.

- Hill, R.T., Vaughan, T. W., 1898. Geology of the Edwards Plateau and the Rio Grande Plain Adjacent to Austin and San Antonio, Texas, with Reference to the Occurrence of Underground Waters. United States Geological Survey, 1896-1897, 18th Annual Report, Part 2, pp. 193-321.
- Humphrey, W.E., 1956. Tectonic framework of northeast Mexico. Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions, 6, pp.25-35.
- Imlay, R., 1936. Geology of the western part of the Sierra de Parras. Geological Society of America Bulletin 47, 1091-1152.
- Imlay, R., 1937. Geology of the middle part of the Sierra Parras. Geological Society of America Bulletin 48, 587-630.
- Imlay, R., 1938. Studies of the Mexican Geosyncline. Geological Society of America Bulletin 48, 587-630.
- Imlay, R.W., 1940. Neocomian Fauna of Northern Mexico. Geological Society of America Bulletin 51, 117-190.
- Imlay, R.W., 1944. Cretaceous formations of central America and Mexico. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists 28, 1070-1195.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). Fuel 77, 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). Fuel 80, 459-471.
- International Organization for Standardization, 1985. ISO 7404-2. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 2: Preparation of coal samples. Switzerland. 8 p.
- International Organization for Standardization, 1994a. ISO 7404-3. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3: Method of determining maceral group composition. Switzerland. 6 p.
- International Organization for Standardization, 1994b. ISO 7404-5. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 5: Method of determining microscopically the reflectance vitrinite. Switzerland. 12 p.
- Jacob, H., 1989. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). International Journal of Coal Geology 11, 65-79.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan, D.R., Craig, H., 1993. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In: Howell, D.G. (Editeur), The future of energy gases. US Geological Survey, Professional Paper 1570, pp. 31-56.

- Kellum, L.B., 1944. Geologic history of northern Mexico and its bearing on petroleum exploration. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 28, 301-305.
- Kellum, L.B., Imlay, R.W., Kane, W.G., 1936. Evolution of the Coahuila Peninsula Mexico. Part I. Relation of structure, stratigraphy and igneous activity to an early continental margin. *Geological Society of America Bulletin* 47, 969-1008.
- Kotarba, M., 1988. Geochemical criteria for the origin of natural gases accumulated in the Upper Carboniferous coal seam-bearing formation in Walbrzych Coal Basin. *Stanislaw Staszic University, Mining and Metallurgy Scientific Bulletin* 1199, *Geology* 42, 1-119.
- Kotarba, M.J., Rice, D.D., 2001. Composition and origin of coalbed gases in the Lower Silesian basin, southwest Poland. *Applied Geochemistry* 16, 895-910.
- Krutak, R.P., 1965. Source areas of the Patula Arkose (Lower Cretaceous) Coahuila, Mexico. *Journal of Sedimentology and Petrology* 35, 512-518.
- Krutak, R.P., 1967. Structural geology of the Sierra de la Gavia, Coahuila, Mexico. *Geological Society of America Bulletin* 78, 59-76.
- Laudon, R.C., 1975. Stratigraphy and petrology of the Difunta Group, La Popa and eastern Parras Basins, northeastern Mexico. *Thèse de Doctorat. University of Texas at Austin*, 294 p.
- Lehman, T.M., 1991. Sedimentation and Tectonism in the Laramide Tornillo Basin of West Texas. *Sedimentary Geology* 75, 9-28.
- Linares, F.M., Montiel, H.D., 1987. Estudio potencial económico del Campo Noralta, Golfo de Sabinas, Distrito Frontera Noroeste. *Revista Ingeniería Petrolera* 10, 38-42.
- Longoria, J.F., 1975. Estratigrafía de la Serie Comancheana del Noreste de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 36, 31-59.
- Lopez, R., Cameron, K.L., Jones, N.W., 2001. Evidence for Paleoproterozoic, Grenvillian, and Pan-African age Gondwanan crust beneath northeastern Mexico. *Precambrian Research* 107, 195-214.
- López-Ramos, E., 1983. Estratigrafía cretácica y tectónica de una porción del Centro y Noreste de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 44, 21-31.
- López-Ramos, E., 1985. *Geología de México: Tomo II*. 3rd edition, Mexico, 454 p.
- López-Vázquez, A., 1951. Levantamiento geológico de la región Aldamas Sur, N.L. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 3, 347-361.

- Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F., Huc, A.Y., 1998. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. *Chemical Geology* 147, 249-264.
- Lozo, F.E. Jr., Smith, C.I., 1964. Revision of Comanche Cretaceous Stratigraphic Nomenclature, Southern Edwards Plateau, Southwest Texas. *Transactions of the Gulf Coast Association of Geological Societies* 14, 285-307.
- Lugo-Hubp, J., 1990. El relieve de la República Mexicana. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas (Revista de Geología)* 9, 82-111.
- Márquez, B., 1979. Evaluación petrolera de sedimentos carbonatados del Cretácico en el Golfo de Sabinas, NE de México. *Revista Ingeniería Petrolera* 19, 28-36.
- Márquez, D.B., Zárate, M.J., Salinas, R.L., 1976. Evaluación económica petrolera de la Serie Coahuila, NE de México. III Simposium de Geología del Subsuelo, Superintendencia General de Exploración, Zona Noreste, Pétroleos Mexicanos, Reynosa, Tamaulipas, pp. 106-178.
- Maxwell, R.A., 1968. The Big Bend of the Rio Grande. Bureau of Economic Geology, University of Texas, Guidebook 7.
- McBride, E.F., Caffey, K.C., 1979. Geologic report on Upper Cretaceous coal-bearing rocks, Rio Escondido Basin, Coahuila, Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 40, 21-47.
- Menetrier, C., Piedad-Sánchez, N., Martínez, L., Izart, A., Elie, M., Suárez-Ruiz, I., Ziga-Rodriguez, G., (submitted). Thermal history and hydrocarbon generation in the Sabinas - Piedras Negras Basin: a scale 1D modeling basin study. *AAPG Bulletin*.
- Meyerhoff, A.A., 1967. Future Hydrocarbon Provinces of Gulf of Mexico - Caribbean Region. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions* 17, 231.
- Mixon, R.B., Murray, E.G., Diaz, G.T., 1959. Age and correlation of Huizachal Group (Mesozoic), State of Tamaulipas, Mexico. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 34, 757-771.
- Molenaar, C.M., 1983. Major depositional cycles and regional correlations of Upper Cretaceous Rocks, southern Colorado Plateau and adjacent areas. In: Reynolds, M.V., Dolly, E.D. (Editeurs), *Mesozoic paleogeography of the West-Central United States. Rocky Mountain Symposium*, 2, pp. 201-224.
- Muir, J.M., 1936. Geology of the Tampico region. American Association of Petroleum Geologists, Special Publication, Tulsa, Oklahoma, 280 p.



- Müllerried, F.K.G., 1942. The Mesozoic of Mexico and northwestern Central America. Proceedings of the Eighth American Science Congress, 4, pp. 124- 147.
- Nelson, H.F., 1973. The Edwards Reef Complex and Associated Sedimentation in Central Texas. Bureau of Economic Geology, University of Texas, Guidebook 15.
- Padilla y Sánchez R.J., 1978. Geología y estratigrafía (Cretácico superior) del límite suroeste del estado de Nuevo León. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas (Revista de Geología) 2, 37-44.
- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995a. Simple kinetic models of petroleum generation. Part I: oil and gas generation from kerogen. Marine and Petroleum Geology 12, 291-319.
- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995b. Simple kinetic models of petroleum generation. Part III: Modelling an open system. Marine and Petroleum Geology 12, 417-452.
- Prinzhofer, A., Mello, M.R., Takaki, K., 2000. Geochemical characterization of natural gas: a physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. AAPG Bulletin 84, 1152-1172.
- Raisz, E., 1959. Landforms of Mexico. Cambridge, Mass., Charte avec texte, échelle 1:3,000,000.
- Ritzwoller, M.H., Shapiro, N.M., 2001. Lithospheric inversions and the assimilation of complementary information: Some examples relevant for Earth Scope. Proceedings of the Earth Scope Workshop, October 10-12, Snowbird, Utah, pp. 383-387.
- Robeck, R.C., Pesquera R.V., Ulloa S.A., 1956. Geología y depósitos de carbón de la región de Sabinas, Estado de Coahuila. 20th International Geological Congress. México, 103 p.
- Robeck, R.C., Pesquera R.V., Ulloa S.A., 1960. Geología y depósitos de carbón de la región de Sabinas, Estado de Coahuila. In: Sociedad Geológica Mexicana (Editeur), Libro guía de la excursión C-3 del XX Congreso Geológico Internacional: Geología a lo largo de la carretera entre el D.F. y Saltillo, Coah. Distritos mineros de Guanajuato y Ávalos Concepción del Oro - Mazapil, Zac. Minas de carbón de Monclova y Nueva Rosita, Coah., Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 23, pp. 87-115.
- Robinson-Roberts, L.N., Kirschbaum, M.A., 1995. Paleogeography of the Late Cretaceous of the Westerr. Interior of Middle North America – Coal Distribution and Sediment Accumulation. United States Geological Survey, Professional Paper 1561.

- Rodríguez-Lozano, D.E., 1976. Bioestratigrafía de la franja Paleoceno - Eoceno de la Cuenca de Burgos. III Simposium de Geología del Subsuelo, Superintendencia General de Exploración, Zona Noreste, Petróleos Mexicanos, Reynosa, Tamaulipas, pp. 241-253.
- Román-Ramos, J.R., Holguín-Quiñones, N., 2001. Subsistemas generadores de la región norte de Mexico. Boletín de la Asociación Mexicana Geólogos Petroleros 49, 68-84.
- Rose, P.R., 1972. Edwards Group, Surface and Subsurface, Central Texas. Bureau of Economic Geology, University of Texas Report of Investigations 74, 1-198.
- Salvador, A., 1987. Late Triassic - Jurassic paleogeography and origin of Gulf of Mexico Basin. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists 71, 419-451.
- Salvador, A., 1991. Origin and development of the Gulf of Mexico Basin. In: Salvador, A. (Editeur): The Gulf of Mexico Basin, The Geology of the North America, Geological Society of America J., pp. 389-444.
- Santamaría-Orozco, D.M., 1990. Ambientes sedimentarios de las rocas del Cretácico Superior en la Cuenca Carbonífera de Sabinas, Estado de Coahuila, México. Thèse Master. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 72 p.
- Santiago, A.J., Carrillo, B.J., Martell, A., 1984. Geología petrolera de México. Schlumberger, pp. 1-36.
- Sachsenhofer, R.F., 2001. Syn- and post-collisional heat flow in the Cenozoic Eastern Alps. International Journal of Earth Sciences 90, 579-592.
- Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Zhykalyak, M.V., Bueker, C., Panova, E.A., Rainer, T., Shymanovsky, V.A., Stephenson, R., 2002. The Donets Basin (Ukraine/Russia): coalification and thermal history. International Journal of Coal Geology 49, 33-55.
- Schegg, R., Cornford, C., Werner, L., 1999. Migration and accumulation of hydrocarbons in the Swiss Molasse Basin: implications of a 2D basin modeling study. Marine and Petroleum Geology 16, 511-531.
- Shymanovskyy, V.A., Sachsenhofer, R.F., Izart, A., Li, Y., 2004. Numerical modelling of the thermal evolution of the northwestern Dniepr-Donets Basin (Ukraine). Tectonophysics 381, 61-79.
- Smith, C.I., 1970. Lower Cretaceous stratigraphy, northern Coahuila, Mexico. Bureau of Economic Geology, University of Texas, 60, 101 p.
- Sohl, N.F., Martinez, R.E., Salmerón-Ureña, P., Soto-Paramillo, F., 1991. Upper Cretaceous. In: Salvador, A. (Editeur), The Gulf of Mexico Basin,

- Decade of North American Geology. Geological Society of America, Boulder, Colorado, J, pp. 91-108.
- Shumard, B.F., 1860. Observations upon the Cretaceous Strata of Texas. Transactions of the Academy of Sciences of St. Louis 1, 582-590.
- Stephenson, L.W., 1927. Notes on the stratigraphy of the Upper Cretaceous formations of Texas and Arkansas. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists 2, 1-17.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin 74, 1559-1570.
- Tardy, M., 1972. Sobre la estratigrafía de la Sierra Madre Oriental en el sector de Parras, Coahuila: Distinción de las series coahuilense y parrense. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 33, 51-70.
- Tavera-Amézcuca, E., 1960. Bosquejo geológico de las Mesas Central y Norte de México. In: Sociedad Geológica Mexicana (Editeur), Libro guía de la excursión C-3 del XX Congreso Geológico Internacional: Geología a lo largo de la carretera entre el D.F. y Saltillo, Coah. Distritos mineros de Guanajuato y Ávalos Concepción del Oro - Mazapil, Zac. Minas de carbón de Monclova y Nueva Rosita, Coah. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 23, 9-20.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. Organic Petrology: A New Handbook Incorporating Some Revised Parts of Stach's Textbook of Coal Petrology with contributions of Glick, D.C., Davis, A., Smyth, M., Swain, D.J., Vanderbroucke, M., Espitalie, J. Gebruder Borntraeger. Berlin, Stuttgart, pp. 371-391.
- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. International Journal of Coal Geology 2, 197-230.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. 2nd edition. Springer-Verlag, New York, 720 p.
- UNE 32300, 1995. Hulla y antracita. Petrografía. Preparación de muestras de carbón para análisis microscópico. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Espagne, 13 p.
- Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry 16, 1-25.
- Ungerer, P., Pelet, R., 1987. Extrapolation of kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. Nature 327, 52-54.

- Vandenbroucke, M., Behar, F., Rudkiewicz, J.L., 1999. Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry* 30, 1105-1125.
- Vaughan, T.W., 1920. Corals from the Cannonball Marine Member of the Lance Formation. United States Geological Survey, Professional Paper 128, 61-66.
- Verdugo, D.F., Ariciaga, M.C., 1985a. Informe geológico de la cuenca carbonífera Fuentes-Río Escondido, Coahuila. In: Salas G. (Editeur): *Geología Económica de México*. Fondo de Cultura Económica. México, pp. 143-170.
- Verdugo, D.F., Ariciaga, M.C., 1985b. Resumen de la exploración y explotación en Río Escondido. In: Salas G. (Editeur): *Geología Económica de México*. Fondo de Cultura Económica. México, pp. 171-174.
- Weimer, R.J., 1983. Relation of unconformities, tectonics and sealevel changes, Cretaceous of the Denver Basin and adjacent areas. In: Reynolds, M.V., Dolly, E.D. (Editeurs), *Mesozoic paleogeography of the West-Central United States*. Rocky Mountain Symposium, 2, pp. 359-376.
- Winter, J.A., 1962. Fredericksburg and Washita strata (subsurface Lower Cretaceous), southwest Texas. In: Stapp, W.L. (Editeur), *Contributions to the Geology of South Texas*. South Texas Geological Society, pp. 81-115.
- Wygrala, B.P., 1988. Integrated computer-aided basin modelling applied to analysis of hydrocarbon generation history I a northern Italian oil field. *Organic Geochemistry* 13, 187-197.
- Wygrala, B.P., 1989. Integrierte Studie eines Erdölfeldes im südlichen Po-Becken, Norditalien (Integrated study of an oil field in the southern Po basin, northern Italy). Dissertation, Univ. Köln, Berichte Kernforschungsanlage Jülich, no. 2313, 217 p.
- Young, K., 1972. Cretaceous Paleogeography: Implications of Endemic Ammonite Faunas. Bureau of Economic Geology, University of Texas, Geological Circular 72, 2.
- Young, K., 1983. Mesozoic history of Mexico. In: Moullade, M., Narm, A.E.M. (Editeurs), *The Phanerozoic geology of the world* 2, B.
- Zwanziger, J.A., 1976. Geología regional del sistema sedimentario Cupido. III Simposium de Geología del Subsuelo, Superintendencia General de Exploración, Zona Noreste, Pétroleos Mexicanos, Reynosa, Tamaulipas, pp. 134-159.

## **V. Discussion**

## V. Discussion

Ce chapitre aborde les résultats préalables dans les deux bassins étudiés pour dans une certaine mesure, satisfaire les objectifs posés au début de cette étude.

### V.1 Le Bassin Carbonifère Central des Asturies

#### V.1.2 Distribution du rang du charbon

Dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, les charbons bitumineux à teneur élevée en volatiles sont principalement concentrés dans le Nord du bassin. Les charbons bitumineux à teneur moyenne en volatiles dominent dans la partie Sud du bassin (mine Figaredo) tandis que les charbons bitumineux à teneur faible en volatiles sont aussi trouvés vers le Sud (mines Figaredo et Aller). Les charbons du rang du semi-anthracite et de l'antracite sont seulement trouvés dans les mines du sud (zone d'Aller).

Les données du pouvoir réflecteur de la vitrinite montrent une diminution notoire de la zone Sud (par exemple, la mine Aller - San Antonio - dans le "Paquet María Luisa" avec une valeur de 2.54 %  $R_r$ ) vers la zone Nord (par exemple, la mine Pumarabule - "Paquet María Luisa" - avec un valeur de 0.78 %  $R_r$ ). En plus, quelques variations verticales pour chaque mine et "Paquet" sont observées (par exemple, la mine Montsacro montre des valeurs de 0.85 jusqu'à 1.22 %  $R_r$  pour le "Paquet Canales").

La tendance du pouvoir réflecteur de la vitrinite trouvée dans cet étude est aussi confirmée par la distribution de la matière volatile reportée par Colmenero et Prado (1993). Cependant, l'histoire de l'enfouissement n'est pas suffisant pour expliquer l'évolution du gradient thermique de la région. Les distributions du pouvoir réflecteur de la vitrinite et de la matière volatile et la forte évolution vers le Sud pour l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón suggèrent l'influence additionnelle d'un flux de chaleur qui a son origine dans le Sud du Bassin Carbonifère Central des Asturies. Cette idée est en accord avec les données de pouvoir réflecteur de la vitrinite, la matière volatile et les isogradients reportées par Mendez (1985), Colmenero et Prado (1993), et Piedad-Sánchez et al. (2004a). Les valeurs pour les rapports des hopanes (Tableau III.6), les rapports 20S/(20S+20R) pour les steranes C<sub>29</sub> définis par Peters et Moldowan (1993), et l'indice méthyl - phénanthrène (MPI) défini par Radke et al. (1982) et Radke et Welte (1983) sont aussi en accord avec le pouvoir réflecteur de la vitrinite.

La Figure III.26d présente les trois populations de charbons:

- a) une population avec un pouvoir réflecteur de la vitrinite entre 0.55 et 0.8%, avec une valeur faible du pic S1 du Rock-Eval et un pic élevé S2, localisée dans la partie nord du bassin;
- b) la deuxième population avec un pouvoir réflecteur de la vitrinite entre 0.8 et 1.1%, et des pics élevés S1 et S2, localisée dans la partie centrale;
- c) la troisième population montre un pouvoir réflecteur de la vitrinite très élevé (>1.1%), et des pics faibles S1 et S2 vers la partie sud du bassin.

En accord avec les données reportées par Sykes et Snowdon (2002), le faible pic S1 de la première population pourrait signifier qu'elle a conservé son potentiel pétrolier puisque ces charbons ont subi une faible thermicité.

La deuxième population a perdu partiellement ses composants de liptinite (échantillons avec un pic élevé S1) ou complètement (échantillons avec un pic S1 faible) à travers l'évolution thermique. Cependant, elle présente une teneur élevée en hydrogène (Figure III.25). En plus, la transformation thermique de cette population montre une croissance parallèle dans ses paramètres S1 et S2, probablement à cause du gradient thermique qui a transformé les composants de la liptinite en hydrocarbures. Cependant, ces hydrocarbures n'ont pas été expulsés et ils sont stockés dans la porosité du charbon comme le montre les valeurs S1 (Figure III.26d). En accord avec Sykes et Snowdon (2002), une indication la plus réaliste du potentiel de génération du pétrole et de l'expulsion de l'huile par le charbon peut être obtenue à partir des échantillons proches du début de l'expulsion, déterminée pour les valeurs effectives d'IH (Figure III.26c).

La troisième population est représentée par les charbons de Figaredo et aussi par les charbons le plus évolués de la partie Sud du bassin (zone d'Aller) qui n'ont pas été analysés par Rock-Eval. Cette population a perdu son potentiel pétrolier en raison de l'évolution thermique et à cause de la migration des hydrocarbures générés, comme c'est indiqué par les faibles valeurs des pics S1 (Figure III.26d).

L'étude des biomarqueurs a été réalisé sur les deux premières populations qui sont dans la zone de génération huile - gaz, avant la ligne effective d'IH (Figure III.26c) qui correspond au commencement de la migration des hydrocarbures. A partir des résultats obtenus, il est possible d'utiliser ces populations pour obtenir les conditions paléoenvironnementales dans lesquels ces charbons ont été générés. Ces charbons ont été choisis parce qu'ils représentent le potentiel pétrolier véritable avant la phase d'expulsion.

### **V.1.3 Conditions paléosédimentaires et faciès du charbon**

#### **V.1.3.1 Interprétation pétrographique**

L'analyse de la distribution des groupes des macéraux (Tableau III.2 et Figure III.17) dans l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón révèle l'existence de variations dans la distribution macérale parmi les différents "Paquets" et à travers le bassin. Les valeurs moyennes de chaque paquet ont été calculés sans les échantillons de la zone sud (région d'Aller) pour éviter l'effet thermique. Les teneurs élevées de vitrinite sont trouvées pour le "Paquet María Luisa", ensuite pour le "Paquet Sotón" et le "Paquet Entrerregueras". Les teneurs de liptinite montrent un changement léger. Les teneurs d'inertinite présentent de faibles valeurs pour le "Paquet María Luisa" et des valeurs moyennes dans le cas des autres "Paquets". Les teneurs de la matière minérale et en cendres (Figure III.18) montrent une augmentation dans la partie le plus supérieure du Moscovien (Westphalien Supérieur D) pour la partie centrale du bassin. Ceci est mis en relation avec l'apport fluvial dans le marais tourbeux ou à une origine lacustre. La teneur en vitrinite pour les charbons du Moscovien (Westphalien Supérieur D) est faible dans la partie centrale du bassin (Figure III.17) tandis qu'elle augmente vers le nord et le sud. Par ailleurs, l'inertinite est plus abondante vers le sud du bassin tandis qu'elle diminue dans les parties centrale et nord (Figure III.17). Les teneurs en liptinite diminuent vers la partie sud du bassin comme une conséquence de l'évolution thermique (Figure III.17). Des faibles teneurs en vitrinite sont observées dans le "Paquet Generalas" vers le nord du bassin.

Le "Paquet Canales", dans l'Unité Riosa-Olloniego, présente une distribution similaire des groupes macéraux dans les mines échantillonnées. Les teneurs en vitrinite sont plus faibles tandis que celles en matière minérale, en cendres (Figure III.18) et en inertinite sont plus élevées que dans l'Unité La Justa-Aramil et Caudal-Nalón. L'accroissement de la teneur en inertinite est lié aux faciès les plus continentaux dans cet Unité.

Les distributions des groupes macéraux et de cendres (Figures III.17 et III.18) pourraient être affectées par les changements du niveau phréatique ainsi que par les conditions de préservation de la matière organique dans un environnement sédimentaire (Wagner, 1985, Mishra, 1996; Jimenéz et al., 1999) et par l'entrée de matériel détritique.



La distribution macérale (Figure III.17), à exception de la liptinite, dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies est clairement peu influencée par la tendance thermique de la région. La tendance de la distribution des macéraux est contrôlée plutôt par l'environnement sédimentaire original (Sáenz de Santa-María et al., 1985; Sánchez de la Torre et al., 1985; Agueda et al., 1991).

Les résultats précédents obtenus pour le Bassin Carbonifère Central des Asturies révèlent un environnement de marécage avec un faciès riche en vitrinite, des teneurs variables en cendres et des teneurs faibles en soufre. L'épaisseur des couches de charbon est métrique (0.5 à 2 m) et on n'a pas trouvé de grès chenalisé dans ces couches de charbon. Quelques alternances décimétriques d'argilites d'origine fluviale ou lacustre et de charbon couvrent les couches épaisses de charbon de plusieurs "Paquets". La région avec des charbon épais est localisée dans la partie centrale du bassin, correspondant à la plaine deltaïque, tandis que les couches de charbons minces avec de nombreuses intercalations fluviales ont été confinées aux marges du bassin (Agueda et al., 1991). Strehlau (1990) a décrit un faciès de charbon sapropélique, un faciès de densosporinite, un faciès de charbon argileux et un faciès de vitrinite-fusinite dans le Bassin de Ruhr avec un subfaciès riche en vitrinite, lequel est interprété comme un marécage forestier de bas-niveau ("forested low-lying swamp") avec un niveau phréatique élevé ou moyen et un subfaciès de fusinite assigné à un marais élevé sec ("dry raised swamp") avec un niveau phréatique bas. Le faciès de charbon argileux et les deux subfaciès du faciès vitrinite-fusinite (Tableau V.1) furent trouvés dans cette étude avec une prédominance du subfaciès riche en vitrinite. En accord avec les études paléobotaniques et palynologiques (Luque et al., 1985), les plantes qui poussent dans ces marécages ont principalement été des Fougères arborescentes représentées par: *Pecopteris* et les spores associées, *Thymospora* et *Torispora*; des Ptéridospermes (*Neuropteris*), des Lycopodes arborescentes et les spores associées, *Lycospora*; des Lycopodes herbacées et les spores associées, *Densosporites*; et occasionnellement Cordaites et les spores associées, *Florinites*. De tels types de plantes arborescentes pourraient expliquer la prépondérance de la vitrinite dans le faciès du charbon trouvé dans ce bassin.

Pour quelques échantillons de charbon de faible rang, une analyse précise des macéraux a été réalisée et les indices pétrographiques ont été calculés. Pour le groupe de la vitrinite, les échantillons de charbon ont montré les macéraux collodetrinite et collotelinite, accompagnés par la telinite, la vitrodetrinite, la corpogelinite, et la gelinite en très faible

proportion. Pour le groupe de la liptinite, la sporinite, la cutinite, la resinite et la liptodetrinite, des faibles concentrations ont été identifiées. Le groupe de l'inertinite est représenté par la fusinite, semifusinite, macrinite, micrinite, funginite, et inertodetrinite. Quelque exsudatinitite a aussi été observée par fluorescence.

Les indices pétrographiques (Tableau V.1) utilisés pour les charbons par Diessel (1986, 1992) pour le Permien, Calder et al. (1991) pour le Westphalien, Jimenéz et al. (1999) pour le Stéphanien, Nicolas et al. (1997) pour le Jurassique Moyen, Gruber et Sachsenhofer (2001) pour le Miocène, et Bechtel et al. (2001, 2003) pour le Miocène Supérieur ont donné d'excellents résultats. Pour ces raisons, les indices pétrographiques sont aussi inclus dans cet étude. Cependant, il y a une controverse concernant ces indices. Hawke et al. (1999), Wüst et al. (2001, 2002) et Moore et Shearer (2003) ont montré dans le cas des tourbières modernes, tempérées, boréales et tropicales que les indices pétrographiques ne devraient pas être utilisés pour interpréter les environnements paléosédimentaires des charbons. Des résultats pétrographiques sont divergents dans des environnements de dépôt similaires. L'inertinite, les matériaux gélifiés ou la funginite sont favorisés pendant la diagenèse associée avec les événements post-dépôt d'échauffement résultant de la diminution du niveau phréatique.

L'indice de gélification (GI, gelification index; Diessel, 1986, 1992) donne une indication de la sécheresse relative des conditions de formation de la tourbière, avec un GI élevé indiquant des conditions humides. L'indice de préservation des tissus (TPI, tissue preservation index; Diessel, 1986, 1992) fait ressortir l'état de préservation du tissu par rapport à sa destruction. Pour les charbons choisis le GI (Tableau V.1) est relativement élevé (3.2 à 156.6) tandis que le TPI (Tableau V.1) est faible (0.2 à 0.8). Le GI (Figure V.1b) montre des valeurs élevées, en indiquant une gélification forte et des conditions humides. Le GI varie dans les "paquets". Le TPI (Figure V.1b) montre des valeurs faibles, en signalant une humification élevée des macéraux sans aucun changement stratigraphique. A partir de la localisation des échantillons dans le diagramme GI - TPI, les charbons ont pour environnement de dépôt une plaine deltaïque (Diessel, 1992).

L'indice d'influence de l'eau souterraine (GWI, groundwater influence index; Calder et al., 1991; Gmur and Kwiecińska, 2002) reflète le niveau relatif de la surface phréatique pendant la formation de la tourbe, en indiquant avec un GWI élevé, un niveau élevé de l'eau. La formule de Gmur et Kwiecińska (2002) fut préférée à la formule de Calder et al. (1991) parce qu'elle représente le rapport véritable de la vitrinite sans structure et de la

Tableau V.1. Pourcentage des macéraux (% mmf) et indices de macéraux pour quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	TPI	GI	GWI	VI
Echantillon 39160: Charrière San Victor (Paquet Entrerregueras) (%) mmf	0.0	41.4	10.1	43.0	0.2	0.0	4.2	0.0	0.4	0.0	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	20.9	35.8	0.8	156.6	1.7	0.9
Echantillon 40664: Mine Sotón (Paquet Entrerregueras) (%) mmf	0.0	21.9	5.9	50.4	2.0	0.3	6.3	0.7	0.9	0.0	2.9	1.6	0.4	4.5	0.0	2.1	4.6	11.4	0.4	7.3	2.6	0.5
Echantillon 39157: Charrière San Victor (Paquet María Luisa) (%) mmf	1.4	28.0	5.6	57.2	1.2	0.7	1.5	0.1	0.4	0.0	1.5	1.2	0.0	0.2	0.0	1.0	39.8	49.1	0.5	23.6	4.3	0.5
Echantillon 39733: Mine Cardfn (Paquet María Luisa) (%) mmf	0.0	17.0	2.1	59.9	0.5	0.1	3.6	0.2	0.1	0.0	11.7	1.1	0.3	0.3	0.0	3.0	4.2	8.1	0.4	5.0	3.8	0.4
Echantillon 39772: Mine Tres Amigos (Paquet María Luisa) (%) mmf	0.0	14.4	3.2	64.6	1.4	0.3	4.5	0.5	0.0	0.7	2.5	2.5	0.0	2.0	0.0	3.4	8.0	18.6	0.3	8.0	5.2	0.3
Echantillon 40431: Mine Samuño (Paquet María Luisa) (%) mmf	0.0	22.2	3.5	57.9	0.3	0.1	4.2	0.3	0.0	0.2	3.2	3.6	0.0	1.9	0.3	2.3	14.4	18.0	0.4	7.4	3.4	0.4
Echantillon 39296: Mine Pumarabule (Paquet María Luisa) (%) mmf	1.6	36.2	4.7	42.4	1.7	0.2	7.6	0.3	1.1	0.0	1.2	1.0	0.2	0.3	0.2	1.3	4.6	5.1	0.8	21.6	1.3	0.8
Echantillon 40616: Mine Sotón (Paquet María Luisa) (%) mmf	0.0	20.4	1.5	63.8	0.1	0.1	3.3	0.7	0.6	0.0	3.6	1.1	0.0	3.8	0.0	0.9	1.8	6.4	0.4	9.2	3.2	0.4
Echantillon 39293: Mine Pumarabule (Paquet Generals) (%) mmf	0.3	11.7	4.1	53.4	0.7	0.4	9.0	0.1	0.1	0.0	8.2	4.5	0.0	2.0	0.0	5.3	2.2	4.8	0.4	3.5	4.7	0.4
Echantillon 39254: Mine Siero (Paquet Generals) (%) mmf	0.3	10.7	5.3	63.7	0.3	0.0	12.4	0.0	0.4	0.2	2.4	1.4	0.0	1.0	0.0	1.9	4.6	13.7	0.2	12.0	6.2	0.2
Echantillon 39368: Mine Carrio (Paquet Generals) (%) mmf	0.0	14.6	2.9	63.6	0.2	0.0	8.3	0.2	0.0	0.3	2.4	2.6	0.0	2.5	0.0	2.4	2.6	6.1	0.3	8.3	4.5	0.3
Echantillon 39844: Mine San Nicolás (Paquet Canals) (%) mmf	1.2	28.5	5.0	42.7	2.2	0.0	4.3	0.6	0.2	1.5	5.4	4.5	0.1	0.6	0.0	3.2	18.8	26.1	0.7	5.8	2.3	0.8
Echantillon 39915: Mine Montsacro (Paquet Canals) (%) mmf	0.0	14.1	2.5	58.5	0.1	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	3.5	7.9	0.7	5.1	0.0	7.1	3.0	4.7	0.3	3.2	4.4	0.4

Indices : TPI = (Telovitrinite+ teloinertinite)/(Detro- + Gelovitrinite + Detro- + Geloinertinite);

GI = (Vitrinite + Geloinertinite)/(Teloinertinite + Detroinertinite);

GWI = (Gelinite+ Corpogelinite+ Collodetrinite+ Mineral matter)/(Telinite+ Collotelinite)

VI=(Tellinite + Collotelinite + Fusinite + Semifusinite + Resinite)/(Collodetrinite + Inertodetrinite + Sporinite + Cutinite)

1 = Telinite, 2 = Collotelinite, 3 = Vitrodetrinite, 4 = Collodetrinite, 5 = Corpogelinite, 6 = Gelinite, 7 = Sporinite, 8 = Cutinite, 9 = Resinite, 10 = Liptodetrinite, 11 = Fusinite, 12 = Semifusinite, 13 = Macrinite, 14 = Micrinite, 15 = Funginite, 16 = Inertodetrinite, 17 = Matière minérale; 18 = Cendres

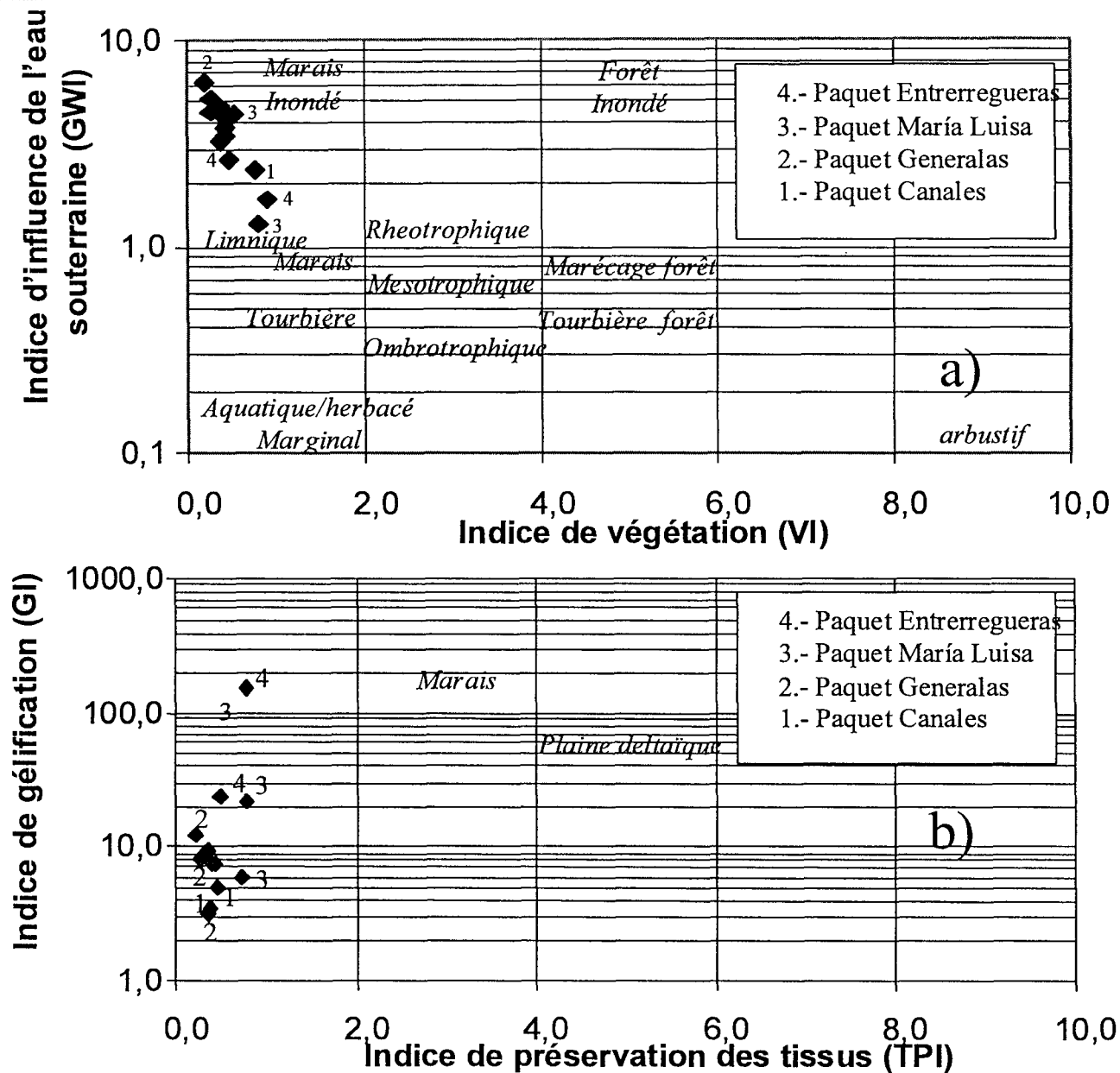


Figure V.1. Diagramme de faciès du charbon: (a) modifié d'après Calder et al., 1991; et (b) modifié d'après Diessel, 1986.

matière minérale sur la vitrinite avec structure. L'indice de végétation (VI, vegetation index; Calder et al., 1991; Gmur et Kwiecińska, 2002) met en contraste les macéraux d'affinité arborescente avec ceux d'affinité herbacée et aquatique, en indiquant avec un VI élevé, un marécage forestier ("forested peatland"). Pour les charbons choisis le GWI (Tableau V.1) est élevé (1.3 à 6.2) tandis que le VI est faible (0.2 à 0.8). Pour les charbons des Asturies, les indices varient dans chaque paquet. Les valeurs faibles de l'indice VI (Figure V.1a) ne peuvent pas être justifiées par aucun type spécifique de plantes parce que les charbons étudiés sont constitués de plantes arborescentes, comme il fut démontré précédemment, et non de plantes herbacées. Les valeurs faibles de l'indice VI trouvés pour ces charbons et aussi les valeurs élevés de l'index GWI (Figure V.1a), pourraient être attribués au stade de la diagenèse dans lequel ces charbons ont été trouvés. Dans ce cas, l'interprétation paléoenvironnementale comme un marais ou un marécage inondé d'après nos échantillons sur le diagramme paléoenvironnemental de Calder et al. (1991) doit être traitée avec précaution.

### V.1.3.2 Interprétation moléculaire

L'analyse des biomarqueurs (Tableau III.6) montre que l'abondance de *n*-alcanes C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> pourrait être un indicateur de matière organique dérivée des algues tandis qu'une abondance de *n*-alcanes plus élevée que C<sub>22</sub>, pourrait être un indicateur de résines de plantes supérieures (Tissot et Welte, 1992) ou d'enrichissement en spores (Allan et Douglas, 1977). Les charbons étudiés montrent une prédominance des *n*-alcanes C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>. Les charbons analysés sont riches en vitrinite (83 % maximum) et en conséquence, une abondance de *n*-alcanes plus élevés que C<sub>22</sub> devraient être observée. Cependant, la prédominance observée peut aussi refléter l'apport de biomasse bactérienne ou la biodégradation des *n*-alcanes pendant le dépôt du charbon (Peters et Moldowan, 1993). La contribution faible des *n*-alcanes C<sub>25</sub> peut aussi être attribuée à l'effet thermique comme il fut observé dans les bassins charbonniers d'Angleterre et Ruhr (Allan et Douglass, 1977; Littke et al., 1989a, b; Radke et al., 1980) où le charbon avec un pouvoir réflecteur de la vitrinite de 0.7, 0.9 et 1.3 montre un déplacement du pic maximum des *n*-alcanes respectivement en C<sub>27</sub>, C<sub>21</sub> et C<sub>17</sub>.

L'analyse des isoprénoïdes indique que la transformation de phytol en pristane est favorisée dans les conditions oxygénées, le rapport Pr/Ph étant supérieur à 1 (Peters et Moldowan, 1993; Jendzejewski et al., 2001). Par contre, un rapport inférieur à 0.6 est lié aux conditions réductrices (Volkman

et Maxwell, 1986). Le rapport Pr/Ph se situe entre 4 et 9, donc des conditions oxygénées ont prévalu dans les charbons du Bassin Carbonifère Central des Asturies pour un  $R_r$  entre 0.5 et 0.9. Un rang entre 2 et 12 fut observé dans les charbons des bassins de Ruhr et Saar (Diessel, 1992), Lorraine (Fleck et al., 2001), et Donets (Sachsenhofer et al., 2003) avec un  $R_r$  inférieur à 1. Un rang entre 1 et 7 fut observé dans les charbons du Miocène de l'Autriche (Bechtel et al., 2001) pour un  $R_r$  proche à 0.5, et un rang entre 0.58 et 1.21 dans le lignite du Miocène de l'Autriche (Bechtel et al., 2002) pour un  $R_r$  proche à 0.3. Quelle est la part du dépôt et de la diagenèse dans ces valeurs? Après l'oxydation élevée dans l'"acrotelm" du marécage au-dessus du niveau phréatique, le phytol serait transformé en phytane et le rapport Pr/Ph serait élevé. En accord avec Wüst et Bustin (2001, Tableau III.6), l'oxygène dissous est faible dans l'eau à l'intérieur de la tourbe, moyen dans l'eau stagnante et immobile, et élevé dans le flux d'eau du chenal fluvial. Les lignites et charbons de l'Autriche démontrent que les diverses conditions d'oxydation et de réduction peuvent être trouvées dans un marécage. Bechtel et al. (2002) ont montré qu'un rapport positif existe entre le rapport Pr/Ph et la teneur en inertinite. Le rapport Pr/Ph le plus élevé correspond à l'oxydation la plus élevée pendant une période de bas niveau phréatique. Mais les échantillons du Bassin Carbonifère Central des Asturies ne montrent pas ce rapport (Figure V.2a). Pendant la résidence prolongée en conditions anoxiques et réductrices dans le "catotelm" au-dessous du niveau phréatique, ce rapport sera légèrement modifié comme il est démontré par les divers rapports Pr/Ph des charbons de rang faible. Pendant la houillification, Radke et al. (1980) ont montré que ce rapport augmente jusqu'à atteindre un maximum dans le rang du charbon bitumineux avec des teneurs élevées en volatiles ( $R_r$  proche de 0.9), après il diminue avec les rangs les plus élevés. Pour les rangs faibles, la génération de pristane sera due à la genèse préférentielle des précurseurs du pristane à partir du charbon. Pour les rangs plus élevés, la dégradation thermique du pristane produit une diminution du rapport Pr/Ph. Notez que le Pr/Ph et le  $R_r$  (Figure V.2b) montrent une corrélation positive dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies mais avec une pente et une variance faibles et des valeurs avec une dispersion élevée. La diagenèse certainement augmente les valeurs obtenues pendant le dépôt mais elle n'efface pas tout le message sédimentaire. Un rapport Pr/ $nC_{17}$  plus élevé que 1 est caractéristique des environnements de marais tourbeux continentaux ("inland peat-swamp") et une valeur plus basse que 0.5 des conditions d'eaux ouvertes (Lijmbach, 1975). En accord avec ces rapports, les charbons se sont formés dans un

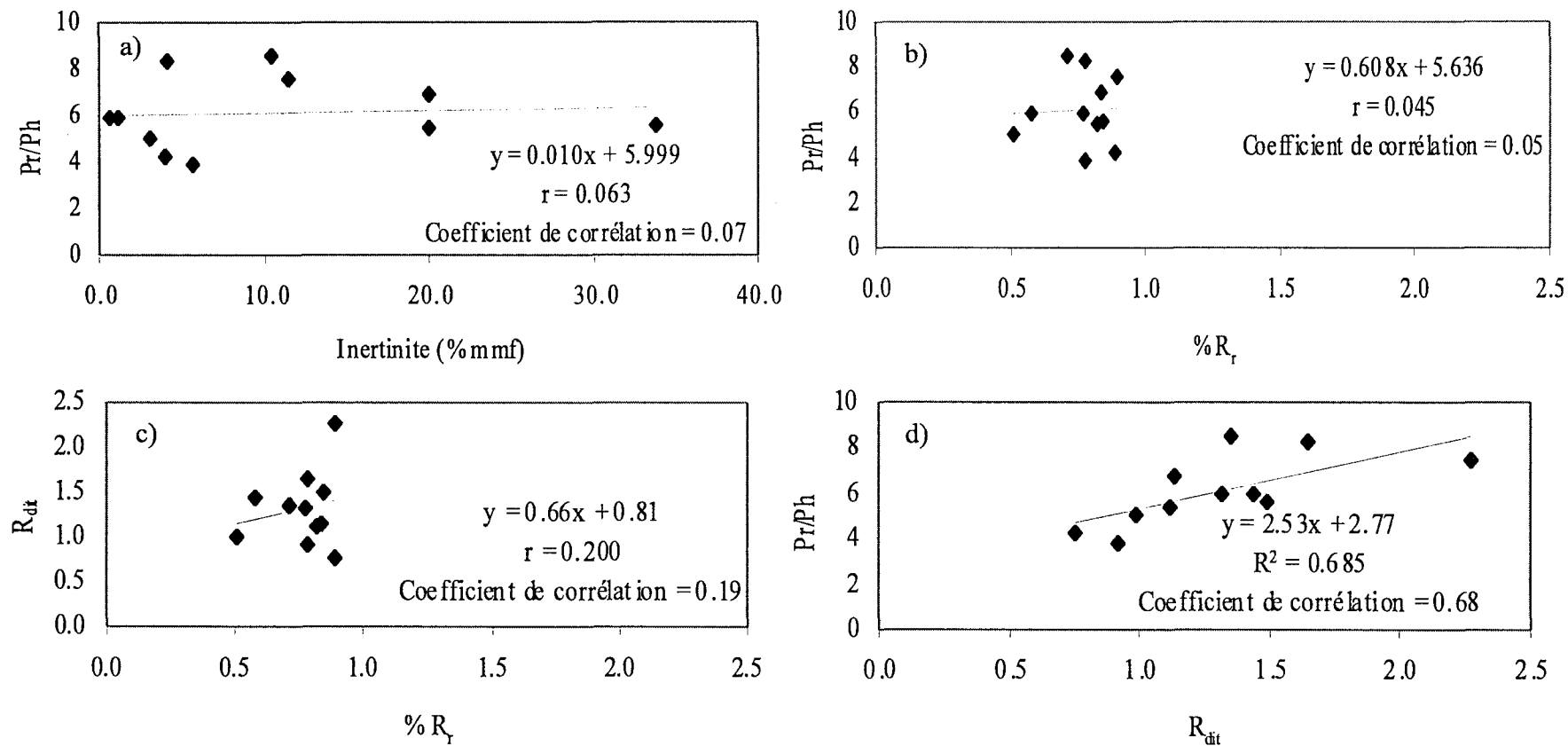


Figure V.2. Rapports parmi les biomarqueurs, le pouvoir réflecteur de la vitrinite et l'inertinite: a) Pr/Ph en fonction du % Inertinite (% mmf); b) Pr/Ph en fonction du %  $R_r$ ; c)  $R_{dit}$  en fonction du %  $R_r$ ; et d) Pr/Ph en fonction du  $R_{dit}$ .

marécage continental, ce qui est conforme aux données stratigraphiques reportées au préalable.

Philp (1994) a décrit les rapports entre les plantes et les diterpanes en termes de fréquence: les pimaranes (2+4) sont connus dans les Gymnospermes, Pré-Gymnospermes (Cordaites), Angiospermes, Pteridophytes et Bryophytes; l'*ent*-beyerane (3) dans les Gymnospermes, Pré-Gymnospermes et Angiospermes; le kaurane (6) dans les Angiospermes, Gymnospermes and Pré-Gymnospermes, Ptéridophytes et Bryophytes; et les phyllocladanes (5+7) dans les Gymnospermes et Pré-Gymnospermes. Pendant le Carbonifère, les Ptéridophytes (Fougères), Pré-Gymnospermes (Cordaites) et Bryophytes ont existé, tandis que les Angiospermes et Gymnospermes, n'existaient pas encore. Fleck (2001), Fleck et al. (2001) et Sachsenhofer et al. (2003) ont décrit trois groupes de diterpanes que l'on trouve dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies:

- i) Le groupe I présente une teneur élevée d'*ent*-beyerane qui est seulement connu dans les Pré-Gymnospermes pendant le Carbonifère. Le rapport  $R_{dit}$  est inférieur à 1 et il correspond probablement au niveau bas de la nappe phréatique.
- ii) Le groupe II présente des teneurs élevées de  $\alpha$ -kaurane ou *iso*-pimarane qui sont seulement connus dans les Ptéridophytes, Pré-Gymnospermes et Bryophytes et des valeurs élevés du rapport  $R_{dit}$ . Il correspond probablement au niveau haut à moyen de la nappe phréatique.
- iii) Le groupe III montre des teneurs élevées de  $\alpha$ -kaurane et *iso*-pimarane communs aux groupes I et II, avec une valeur intermédiaire de  $R_{dit}$  et il correspond probablement au niveau moyen de la nappe phréatique.

Donc le  $R_{dit}$  est généralement élevé pendant le Moscovien Supérieur (principalement, Westphalien D) dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies avec quelques fluctuations comme dans le Bassin de Lorraine (Fleck, 2001; Fleck et al., 2001) en suggérant la contribution de sources mélangées de matière organique terrestre. Notez que le  $R_{dit}$  (Figure V.2c) augmente légèrement avec la houillification mais avec une pente et une variance faibles qui peuvent être liées au dépôt.

Les hopanes sont des constituants omniprésents de la matière organique sédimentaire. Ils sont dérivés à partir de la dégradation du bactériohopane  $C_{35}$  (Ourisson et al., 1979). Dans tous les échantillons, le hopane  $C_{30}$  est le plus élevé tandis que la relative abondance des hopanes au dessus de  $C_{31}$  diminue graduellement. Ceci est caractéristique de la présence des bactéries dans un marécage (Ourisson et al., 1979) et d'un paléoenvironnement de



type oxygéné (Philp et Mansuy, 1997). En utilisant le rapport hopanes/stéranes, il est possible d'estimer la présence des bactéries par rapport aux algues (stéranes C<sub>27</sub> et C<sub>28</sub>) et aux plantes continentales supérieures (stéranes C<sub>29</sub>). Ce rapport est élevé dans les charbons étudiés et en accord avec les données publiées (Boreham et al., 1994; Bechtel et al., 2001; Elie et al., 2000), ceci pourrait être associé avec la présence des bactéries et à l'influence d'une empreinte thermique.

Huang et Meinschein (1976, 1979) ont proposé que la proportion relative des stéranes C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> peut être dessinée sur un diagramme triangulaire (Figure V.3) de sorte que la composition des stéranes pourrait être corrélée avec le type d'environnement. Une diminution en C<sub>29</sub> et une augmentation en C<sub>27</sub> sont observées à partir du groupe I jusqu'au groupe II. Trois hypothèses peuvent être proposées afin d'expliquer les différences en l'abondance relative des stéranes C<sub>27</sub> et C<sub>29</sub>:

- i) les stéranes C<sub>29</sub> viennent des stérols C<sub>29</sub> connus dans le bois des plantes supérieures. Le Groupe I représente l'apport maximum en bois et un marécage terrestre. Les stéranes C<sub>27</sub> et C<sub>28</sub> peuvent aussi provenir dans le marécage du matériel algaire comme dans le cas des environnements lacustres. Le Groupe II représente l'apport maximum en algues et un marais avec un niveau phréatique élevé. Dans ce travail, les algues ne furent pas observées;
- ii) Les stéranes C<sub>27</sub> et C<sub>28</sub> peuvent aussi provenir des organismes hétérotrophes (protozoaires, champignons et divers invertébrés) qui ont utilisés le bois comme aliment ou à partir de la dégradation des chaînes des stérols C<sub>29</sub> par l'action des bactéries; et
- iii) La maturité thermique peut aussi être la responsable des changements dans la distribution des stéranes C<sub>29</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>27</sub>. Cependant, tous les charbons étudiés ont la même maturité. Ceci pourrait indiquer une combinaison des procédés microbiens et thermiques dans l'évolution de sa matière organique.

Le fluoranthène et pyrène, benzo[fluoranthène, benzo[e]pyrène et benzo[a]pyrène sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques dérivés des plantes terrestres et de la combustion (Jiang et al., 1998). Dans les charbons étudiés, les teneurs faibles de ces hydrocarbures aromatiques suggèrent qu'il y avait un climat humide et sans aucune saisonnalité pendant son dépôt (Jiang et al., 1998). Le groupe triterpenoid arborane/fernane est faiblement représenté pendant le Moscovien Supérieur (Westphalien) dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies(ce travail) et

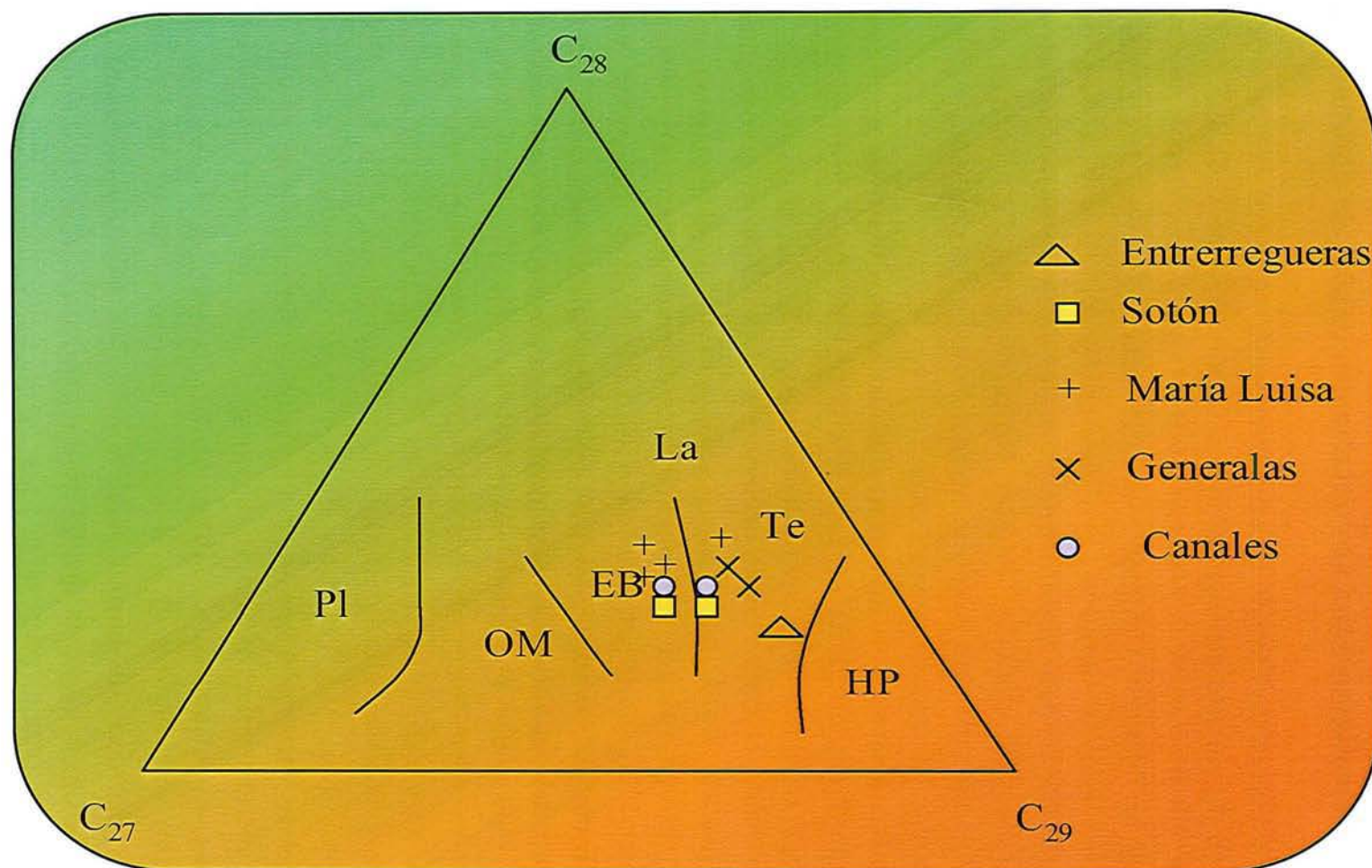


Figure V.3. Emplacement des charbons Asturiens dans le diagramme des Stéranes: EB = Estuaire ou Baie, HP = Plantes supérieures, La = Lacustre, OM = Marin ouvert, Pl = Plancton, Te = Terrestre (d'après Huang et Meinschein, 1976, 1979).

dans le Bassin de la Sarre. Par contre, il augmente à partir du Stéphanien jusque l'Autunien dans le Bassin de la Sarre avec l'apparition des gymnospermes (Vliex et al., 1994).

#### **V.1.4 Evolution stratigraphique et contrôle des dépôts de charbon**

Les macéraux du charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies présentent des changements stratigraphiques faibles (Figure V.4) avec une teneur élevée de vitrinite dans le "Paquet María Luisa", une teneur élevée d'inertinite dans le "Paquet Canales" et une teneur élevée de matière minérale dans le "Paquet Canales" et "Paquet Sotón". Il n'y a pas de changements stratigraphiques significatifs pour les indices sauf une petite diminution dans le GWI pour le "Paquet Entrerregueras". La courbe du soufre (Figure V.4) montre une augmentation liée avec l'accroissement des faciès marins dans le "Paquet Entrerregueras".

Le Pr/Ph et le  $R_{dit}$  (Figure V.4) montrent des valeurs élevées avec quelques variations. Les changements dans ce rapports sont similaires, le maximum et le minimum sont localisés dans les mêmes couches stratigraphiques.

Les valeurs les plus élevées correspondent au niveau phréatique le plus élevé dans le marais dans les "Paquets Generalas", "María Luisa" et "Entrerregueras" et les valeurs les plus faibles correspondent au niveau phréatique le plus bas dans le marécage dans la partie inférieure des "Paquets María Luisa" et "Sotón". Ces rapports présentent une corrélation positive avec une pente et variance moyennes (Figure V.2d). Par conséquent, l'oxydation plus élevée de la matière organique correspond avec le niveau phréatique le plus élevé dans le marais. Cette conclusion, qui paraît paradoxale, peut être expliquée parce que le Pr/Ph plus élevé correspond non seulement à l'oxydation élevée pendant la sédimentation, mais aussi au processus diagénétique. Les courbes de stéranes et hopanes/stéranes présentent de légères variations liées avec l'activité bactérienne (Figure V.4).

Il y a un lien certain entre humidité et transgression, et par conséquent, entre paléoclimat et eustatisme. Miller et al. (1996) et Olszewski et Patzkowsky (2003) ont montré que dans le Continent Nord Américain, pendant le Pennsylvanien, un climat relativement sec a existé pendant la partie transgressive des séquences tandis qu'il y avait un climat relativement humide pendant la partie régressive des séquences de cinquième et quatrième ordre. Si on tient compte des valeurs maxima des faciès marins (Figure V.4), pour chaque "paquet" correspondant aux forages localisés vers l'est du bassin, le maximum de l'épaisseur de charbon dans le Bassin

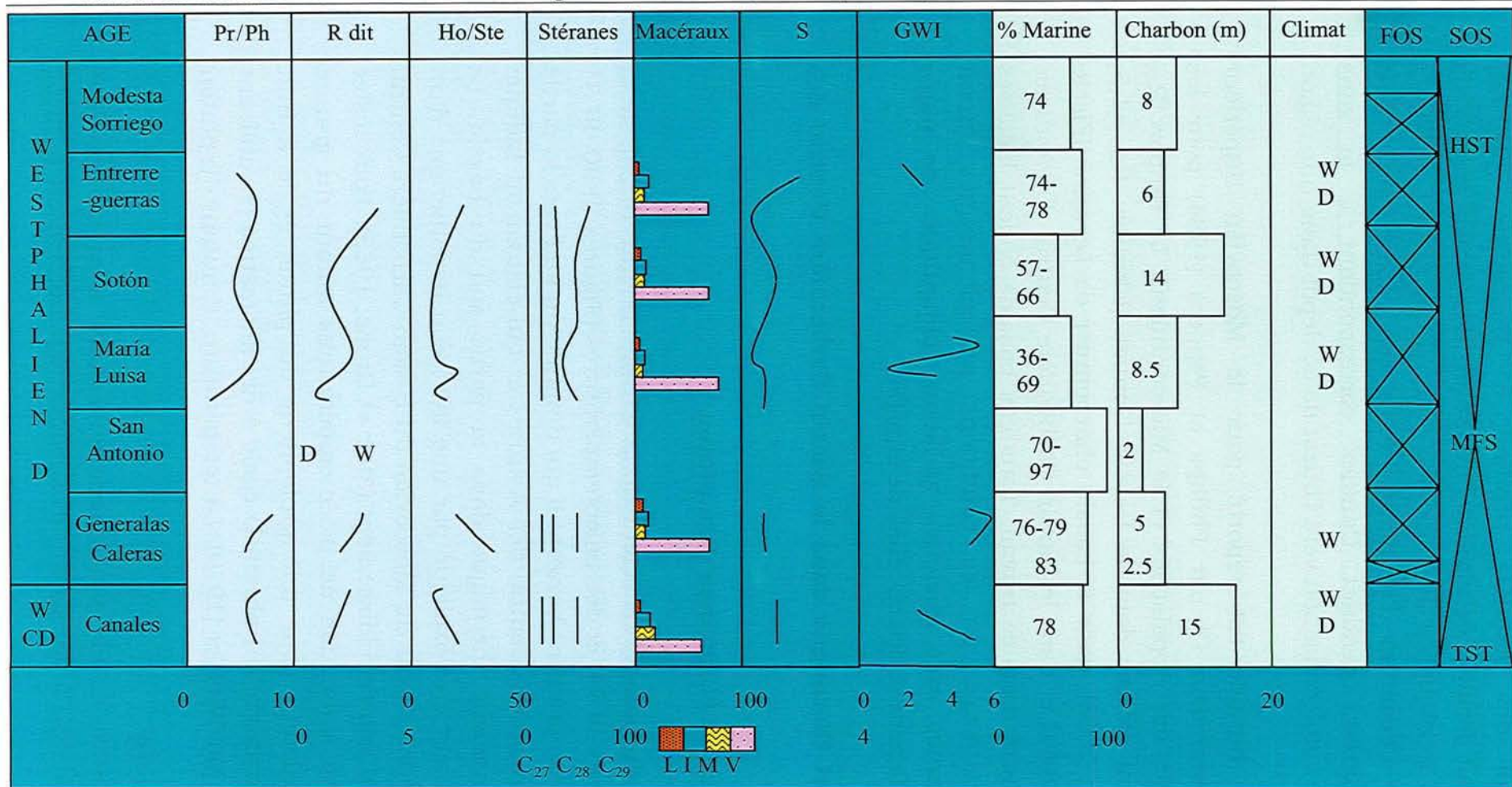


Figure V.4. Changements stratigraphiques dans la pétrographie et la géochimie des charbons: Pr/Ph = Pristane/Phytane,  $R_{dit}$  = Rapport des diterpanes, D = Condition sèche, W = Condition humide, Ho/Ste = Hopanes/Steranes, I = Inertinite, L = Liptinite, M = Matière minérale, V = vitrinite, S = Soufre, GWI = Indice d'influence de l'eau souterraine, % Marine = % de faciès marins par rapport aux faciès continentaux dans un "Paquet", Charbon = Epaisseur du charbon accumulée pendant un "Paquet", WC = Westphalien C (Moscovien Supérieur), WD = Westphalien D (Moscovien Supérieur), FOS = Séquence de quatrième ordre, SOS = Séquence de deuxième ordre, HST = Système de dépôt de haut niveau (Highstand systems tract), MFS = Surface d'inondation maximale, TST = Système de dépôt transgressif (Transgressive systems tract).

Carbonifère Central des Asturies pendant le Moscovien Supérieur (Westphalien D) était localisé pendant le minimum des faciès marins, la partie régressive de la séquence de deuxième ordre (Tableau III.1 et Figure V.4) et pendant le maximum d'humidité. Notez que l'épaisseur la plus importante du charbon pendant Canales correspondant à la zone transgressive est lié à la localisation vers l'ouest de ce dépôt dans une région plus continentale.

Un climat plus humide est reporté pour le Moscovien Supérieur (Desmoinesien, Westphalien D) par Phillips et Peppers (1984) pour les bassins charbonniers des Appalaches et le Mid-continent. Le rapport  $R_{dit}$  présente des valeurs élevées dans le Bassin Donbas (Ukraine,  $R_{dit} > 1.5$ , Sachsenhofer et al., 2003), dans le bassin charbonnier de Lorraine (Fleck, 2001; Fleck et al., 2001) et dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies comme il est démontré dans ce travail. Tous ces bassins étaient localisés dans la zone équatoriale, où les conditions paléoclimatiques furent relativement constantes avec quelques variations climatiques de faible amplitude pendant la genèse des couches de charbon.

### **V.1.5 Le gradient thermique dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies**

#### **V.1.5.1 Hypothèse de l'influence d'un pluton**

Les distributions du pouvoir réflecteur de la vitrinite (Figure III.23), de la matière volatile (Figure III.24) et des paléotempératures (Figures III.30, III.31 et III.32) présentent un gradient horizontal qui diminue du sud vers la partie nord du Bassin Carbonifère Central des Asturies et qui clairement indique l'existence d'une anomalie thermique dans la partie sud du bassin. Le gradient horizontal peut être expliqué par une intrusion hypothétique d'un pluton qui a chauffé les dépôts du Moscovien du Bassin Carbonifère Central des Asturies pendant son refroidissement (Aller et Brime, 1985). Pour tester cette hypothèse, une simulation de paléotempératures autour du granite plutonique a été calculée pour une profondeur du pluton égale à huit kilomètres et une épaisseur du pluton D égale à dix kilomètres en utilisant la formule proposée par Winkler (1979). La température "t" autour du pluton est:

$$t = t_z + 460e^{-1.3(x/D)}$$

où  $t_z$  = température à une profondeur z calculée avec un gradient géothermique normal égal à 25° C/km; et x = longueur horizontale à partir

du centre du pluton. Une marge d'erreur de 10° à 20° C existe pour les températures à la surface. Elle doit être ajoutée aux températures préalablement calculées. Pour cette épaisseur, la durée de chauffe a été estimée à 1 Ma en accord avec la formule proposée par Winkler (1979): la durée d'échauffement des dépôts autour du pluton =  $0.01D^2$  où  $D$  = épaisseur du pluton (m). Une période de chauffe courte de 1 à 2 Ma a probablement existé après le dépôt de la séquence du Moscovien tardif (Westphalien D) et après le plissement principal, mais avant le charriage pendant la phase tectonique Asturienne, et avant le dépôt de la séquence du Kasimovien Inférieur (Stéphanien) dans les bassins localisés à l'ouest et au sud du Bassin Carbonifère Central des Asturies. Le métamorphisme serait arrivé après le plissement parce qu'il a affecté les anticlinaux et les synclinaux (Figure III.19) de la même manière et avant le charriage pour deux raisons. Premièrement, les anthracites sont coupés par les failles et charriages dans la partie sud du bassin (Figure III.19), et deuxièmement, les dépôts du Moscovien dans la nappe localisée au sud et à l'ouest (Unité Riosa-Olloniego) du Bassin Carbonifère Central des Asturies ont une maturité faible.

Donc, les gradients verticaux de réflectance et paléotempérature observés dans chaque partie de ce bassin (Figures III.20 et III.21) résultent de deux étapes:

- (1) un gradient géothermique normal et faible avec une durée prolongée de chauffe à partir du Carbonifère, et
- (2) un gradient oblique lié à l'échauffement plutonique pour une durée courte pendant le refroidissement du pluton.

La matière organique enregistre la phase la plus intense et courte d'échauffement. Dans ce travail, des changements dans les valeurs de paléotempérature ou du pouvoir réflecteur de la vitrinite ne furent pas observés près des failles. Une coupe SW - NE représentant la distribution des paléotempératures à la fin du Moscovien tardif (Westphalien D) a été construite à partir d'un point à cinq kilomètres au sud d'Aller jusqu'à trois kilomètres au nord de la mine Pumarabule (Figure V.5). Cependant, des incertitudes subsistent tel que la localisation précise du centre du pluton et la température à la surface qui doit être ajoutée aux températures de cette coupe. Une profondeur de deux kilomètres dans cette coupe construite pour une durée de chauffe de 1 Ma et une épaisseur de granite de dix kilomètres sont compatibles avec la température de 250° C dans la zone d'Aller, et avec 130° dans la région de Pumarabule uniquement avec la carte produite à partir des valeurs de Barker et Goldstein (1990), (Figure III.33). Une

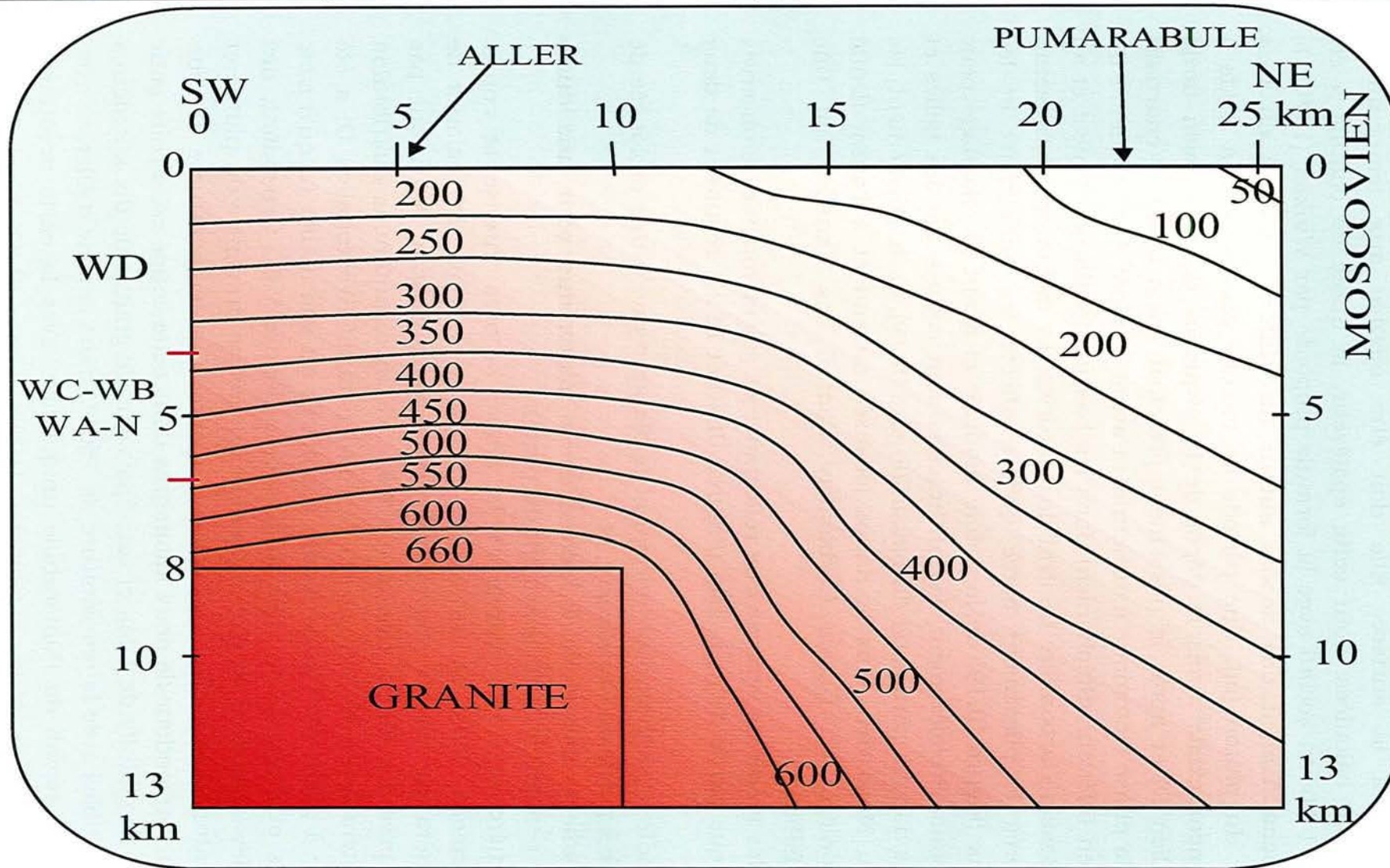


Figure V.5. Coupe d'une partie du Bassin Carbonifère Central des Asturies qui montre les paléotempératures autour du granite à la fin du Moscovien Supérieur (Westphalien D).

profondeur de 1 kilomètre dans cette coupe est compatible avec la température de 200° C dans la région d'Aller et avec 120° C (100° C plus une incertitude de 20° C) dans la région de Pumarabule seulement avec la carte (Figure III.31) construite en utilisant la méthode de Sweeney et Burnham (1990) pour 5 Ma. Ces valeurs ne sont pas compatibles avec la durée de 1 Ma pour les paléotempératures plus basses avec la méthode de Bostick et al (1979), (Figure III.30) et basées sur une durée de 10 Ma et une épaisseur de granite de 30 kilomètres. Si une section était construite avec une épaisseur de granite de 30 kilomètres, une température de 326° C serait obtenue en surface pour un point localisé à cinq kilomètres du point sud de la coupe et celle-ci est incompatible avec les paléotempératures calculées (Figure III.30).

L'érosion d'une partie du Moscovien Supérieur (Westphalien D) peut expliquer pourquoi les paléotempératures à un et deux kilomètres de profondeur de cette coupe (Figure V.5) sont compatibles avec les paléotempératures d'une carte construite au niveau -200 m d'altitude et presque à 600 m de profondeur dans le temps présent. Au sud du granite, la coupe symétrique non montrée dans la Figure V.5 présente le Moscovien Inférieur (Westphalien A, B et C) à cause d'un degré très élevé d'érosion et aux paléotempératures très élevées qui sont compatibles avec les anthracites observés dans la partie méridionale du bassin.

#### **V.1.5.2 Hypothèse de l'influence de hydrothermalisme**

Agueda et al (1991) ont montré que les charbons des Montagnes Cantabriques ont formé un bassin d'avant - pays avec une migration du dépôt - centre vers l'est du Westphalien A jusqu'au Westphalien D (Moscovien Inférieur à Supérieur) avec un taux très élevé de subsidence proche du front de déformation migratoire. Le Bassin Carbonifère Central des Asturies est localisé dans le centre de ce bassin d'avant - pays avec l'épaisseur la plus épaisse pendant le Westphalien C (Moscovien Inférieur) dans la partie occidentale. Le gradient horizontal du pouvoir réflecteur de la vitrinite et des paléotempératures dans ce bassin est nord - sud avec une paléothermicité très élevée dans le sud, tandis que le pouvoir réflecteur de la vitrinite est plus faible dans les bassins localisés vers l'ouest et vers l'est (Figure III.19).

Hower et Gayer (2002) ont proposé un flux des fluides hydrothermaux à travers les charbons comme un exemple de métamorphisme dans les bassins d'avant - pays et de rétro - arc (bassins Sud Illinois, Pennsylvanie, Pays de Galles et Bowen). La carte de réflectance de la vitrinite et la



simulation du flux par Gayer et al. (1998) dans le Bassin du Pays de Galles montrent une circulation des fluides à partir du front de la nappe vers la périphérie de ce bassin avec des paléotempératures très élevées dans la périphérie. Les études des minéraux argileux, des isotopes et des minéralisations dans les fractures (cleats) confirment cette hypothèse de circulation des fluides.

Dans les bassins des Montagnes Cantabriques, il y a des différences avec les bassins décrits par Hower et Gayer (2002). Les paléotempératures augmentent abruptement dans le centre du bassin d'avant - pays correspondant au Bassin Carbonifère Central des Asturies, et après, diminuent vers la périphérie. Une circulation des fluides du front de la nappe vers la périphérie ne peut pas expliquer un tel gradient. En tenant compte de la localisation et de la forme de cette anomalie thermique, le métamorphisme de contact autour d'un granite est l'explication la plus convenable pour ce métamorphisme. La minéralisation décrite par Martínez-García (1981), et Loredó et al. (1988, 1999) pour la partie centrale du Bassin Carbonifère Central des Asturies s'est formée par des fluides de température faible pendant la période du Permien après la formation d'un granite et la progression de la nappe. Spiering et al. (2000) ont aussi décrit des filon - couches (sills) avec une minéralisation d'or d'âge Carbonifère tardif et Permien et plus tard, une minéralisation d'or de température faible dans l'ouest des Asturies et la Galicie (Nord - Ouest de l'Espagne).

### **V.1.6 Pyrolyse confinée: Interprétation cinétique**

La comparaison entre les résultats de la proportion de l'huile et des paramètres géochimiques (rapports Pr/Ph et Ho/St) entre la maturation artificielle et la maturation naturelle montre clairement la maturation naturelle précoce de l'huile (Figure III.40). La maturation artificielle permet d'observer l'évolution thermique dans ce bassin décrit pour Piedad-Sánchez et al. (2004a). La Figure III.38 montre une évolution avec un taux d'extrait maximal à %  $R_r = 1.5$ , et le Pr/Ph et le Ho/St diminuent sous l'effet de la température. En considérant l'évolution thermique de la composition de l'extrait, la température rapidement produit le craquage secondaire de l'huile (Figure III.38). Un %  $R_r$  égal à 1.5, quand la température est entre 330° C et 360° C, correspond à ce craquage secondaire.

Par conséquent, le paramètre %  $R_r$  paraît réagir rapidement avec la température (Fig. III.38), tandis que avec le temps la composition de l'extrait varie différemment avec les mêmes valeurs de %  $R_r$ . Ceci impliquerait la

transformation thermique des composés polaires et la formation des hydrocarbures aromatiques. Ces composés sont sensibles au temps car leur transformation secondaire commence à 330° C (Figure III.37). Cette transformation ne suit pas les valeurs de %  $R_r$ , par exemple, à 720 h, un valeur de %  $R_r = 1.5$  est atteinte, mais la transformation n'a pas commencé. Ainsi, avec le temps, la transformation et la génération des hydrocarbures aromatiques sont les plus importants.

Les modèles de formation des hydrocarbures, de la migration primaire, et de l'évolution thermique sont basés sur la cinétique de premier ordre en accord avec l'équation d'Arrhenius (Espitalié et al., 1988; Ungerer et al., 1988; Behar et al., 1991; Martinez et al., 1994). En général, les modèles cinétiques utilisés pour l'évaluation de la maturation assument que les réactions sont contrôlées par le temps et la température mais on ignore les effets de la pression sur les réactions d'expansion du volume endothermique, par exemple, dans la maturation et la génération des hydrocarbures (Carr, 2003). Par ailleurs, la modélisation de la génération du pétrole à partir des charbons présente des problèmes additionnels à ceux trouvés avec les roches mères marines, apparemment en relation avec les réajustements structuraux du réseau macromoléculaire (Killops et al., 2002). Donc les réajustements structuraux ont d'importantes implications pour la modélisation cinétique de la génération de pétrole à partir des charbons (Schenk et Horsfield, 1998; Boreham et al., 1999; Killops et al., 2002) et ils doivent être considérés dans les résultats.

Pour les résidus solides obtenus dans ce travail, il est clair que la composition macérale du charbon original est thermiquement transformée pendant la maturation artificielle (Wan Hasiah, 2001). Donc, les valeurs mesurés de %  $R_r$  pour les résidus solides sont significativement plus élevés que les valeurs calculés de %  $R_c$  en utilisant le rapport MPI-1 (Tableau III.11, Figure III.45a) en suggérant que l'augmentation de la température et le temps provoquent une influence linéaire douce sur les transformations chimiques (Adler, 1977; Behar et al., 1995, 1997). Cette transformation chimique pourrait être rattachée à la combinaison des procédés de substitution et condensation des anneaux aromatiques (Derbyshire et al., 1989; Derbyshire, 1991; Benkhedda et al., 1992; Behar et al., 1995; Landais et Gérard, 1996; Taylor et al., 1998; Han et al., 2001). Par conséquent, le phénomène de l'expulsion dans la maturation artificielle est importante dans les réactions organiques pendant l'augmentation du temps et de la température.

Dans ce contexte, un modèle cinétique nommé METAGAZ-1D (logiciel français, Figure V.6) fut utilisé. Dans ce modèle, les transformations thermiques sont fonction de la température, le temps, la pression, et des phénomènes de la subsidence et de soulèvement. En utilisant METAGAZ-1D pour quelques échantillons du Bassin Carbonifère Central des Asturies, il fut possible de calculer les énergies d'activation de la production des hydrocarbures (Figure V.7). Ainsi, avec l'augmentation de l'évolution thermique des charbons, les structures aromatiques et le potentiel de génération de gaz augmentent. La production de méthane commence à %  $R_r = 0.7$  et augmente jusqu'à %  $R_r = 1.5$  correspondant à la limite de la simulation. Tous les échantillons de charbon indiquent un potentiel générateur faible d'huile dans ce modèle comme l'expérience artificielle le suggère. Les affirmations préalables signalaient que les changements de la matière organique pendant la maturation artificielle expliqueraient la forte aromatisation et, par conséquent, un graduel épuisement d'hydrogène dans les résidus solides. Les résultats de METAGAZ-1D sont consistants avec un potentiel prédominant de génération de gaz pour les charbons du Bassin Carbonifère Central des Asturies (Figure V.8).

Les résultats de METAGAZ-1D indiquent une réaction d'aromatisation élevée des résidus solides (valeurs de %  $R_r$ ) aux périodes différentes de temps et aux températures élevés (Figure V.9). Les paramètres cinétiques furent testés dans le laboratoire avec beaucoup d'échantillons de la fenêtre à huile et à gaz du Bassin Carbonifère Central des Asturies. Les résultats montrent les proportions d'IH consommées par les intervalles de l'énergie d'activation (Figures V.8 et V.9).

La Figure V.9 montre les résultats de la simulation cinétique (énergies d'activation et  $T_{max}$ ) de la génération des hydrocarbures (mg HC/g COT) en tenant compte de trois différentes vitesses pour la pyrolyse. Les quantités d'hydrocarbures générés en utilisant différentes énergies d'activation sont similaires aux différentes vitesses d'échauffement ce qui permet l'extrapolation des données à différentes vitesses de pyrolyse et de temps géologiques. En tenant compte du pic S2 de la pyrolyse Rock-Eval, la simulation est effective et elle est représentée par la  $T_{max}$  (Figure V.7).

La Figure V.10 montre les résultats de la simulation en tenant compte de la composition macérale: La cinétique de la transformation est beaucoup plus rapide dans la liptinite que dans la vitrinite, et la réactivité de l'inertinite augmente aux températures élevées.

En tenant compte de la comparaison entre la  $T_{max}$  et le %  $R_r$ , la validité de la première simulation peut être considérée comme positive (Figure V.11). Il

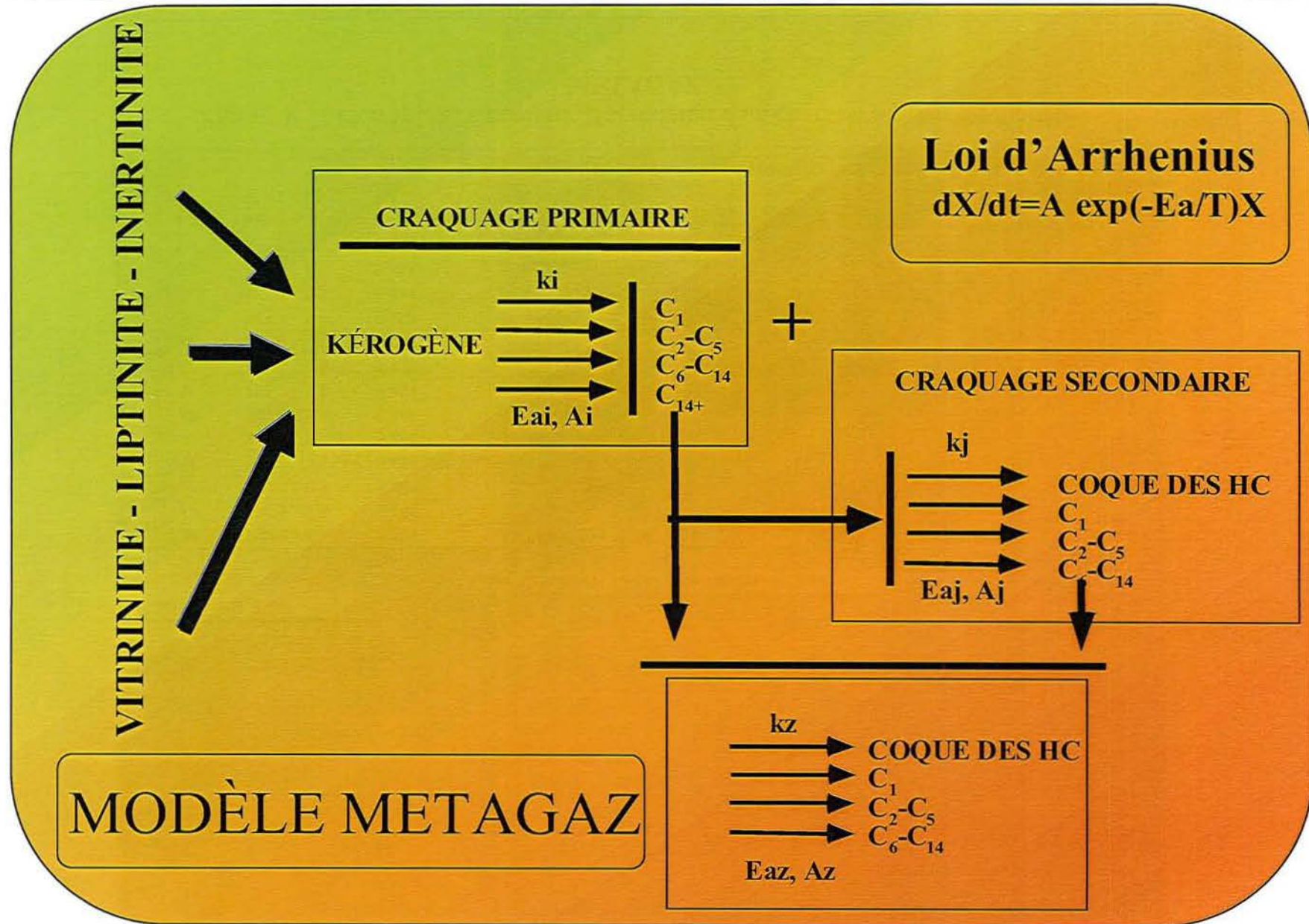


Figure V.6. Diagramme schématique du modèle METAGAZ.

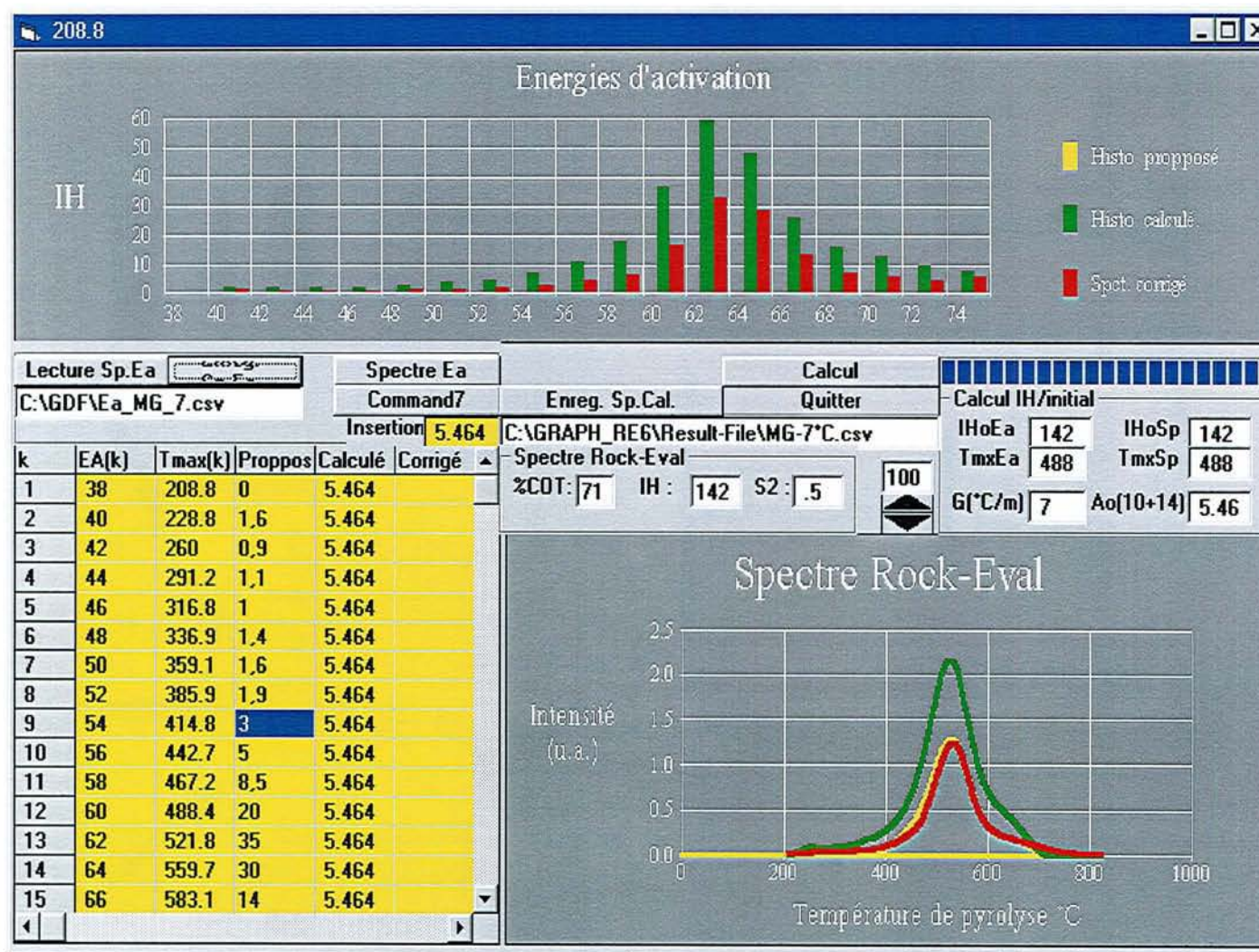


Figure V.7. Exemple des énergies d'activation d'un charbon à partir du modèle METAGAZ.

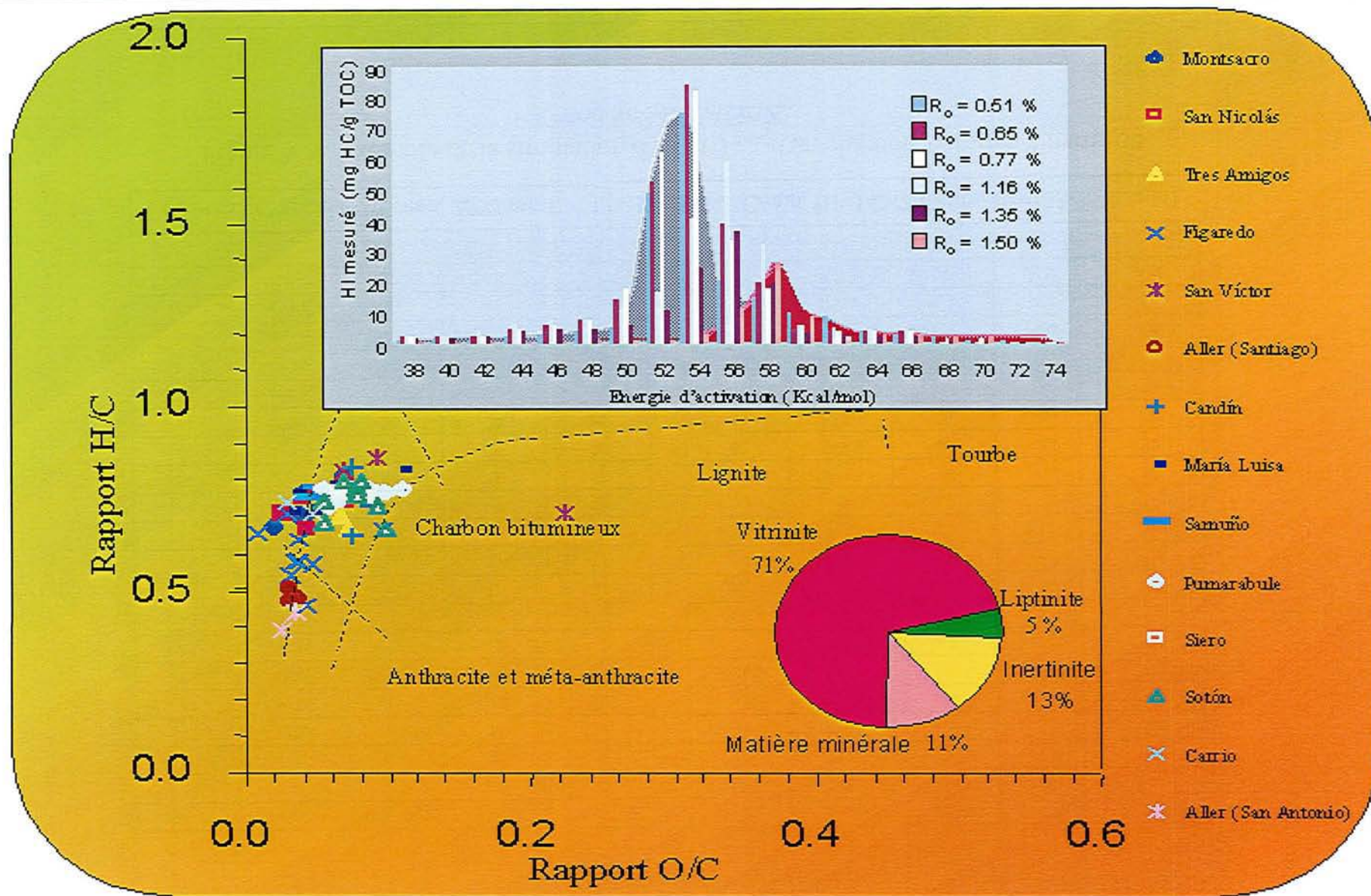


Figure V.8. Diagramme H/C en fonction de O/C et distribution des énergies d'activation pour le Bassin Carbonifère Central des Asturies.

### Bassin d'Asturias - simulation

EA(k)	Tmax(k)	25°C/min/25	7°C/min/25	2°C/min/25
38	223.2	0,8	0	0
40	251.1	0,4	0,6	0
42	272.2	0,9	1,1	2,4
44	304.6	0,9	0,9	1,5
46	339.1	1	1	1,7
48	353.6	1,2	1,5	1,9
50	377	1,4	1,4	1,8
52	403.7	2,3	1,7	2,3
54	446	3,4	2,8	2,5
56	463.9	4,2	4,1	4
58	489.5	6,2	7	7
60	511.8	16	16	17
62	549.6	35	35	39
64	583.1	30	30	25
66	609.8	13,6	15	10
68	636.5	7,1	7	7,2
70	654.4	5,7	5,4	5,6
72	682.2	5,3	4,6	5,1
74	707.8	5,7	4,6	5,1

EA(k)	Tmax(k)	25°C/min	7°C/min	2°C/min
38	223.2	0,8	0	0
40	251.1	0,4	0,6	0
42	272.2	0,9	1,1	1,3
44	304.6	0,9	0,9	1,5
46	339.1	1	1	1,6
48	353.6	1,2	1,5	1,6
50	377	1,4	1,4	1,8
52	403.7	2,3	1,7	1,8
54	446	3,4	2,8	2,5
56	463.9	4,2	4,1	4
58	489.5	6,2	8	9
60	511.8	16	16	18
62	549.6	35	35	32
64	583.1	30	30	19,5
66	609.8	13,6	14	11
68	636.5	7,1	7	6,3
70	654.4	5,7	5,4	4,6
72	682.2	5,3	4,6	4,6
74	707.8	5,7	4,6	4,8

IH=133/(2°C/min, 7°C/min, 25°C/min)

IH=118-2°C/min, IH=142-7°C/min, IH=133-25°C/min)

Figure V.9. Exemple de la simulation d'HI et  $T_{max}$  d'un charbon Asturien à partir du modèle METAGAZ.

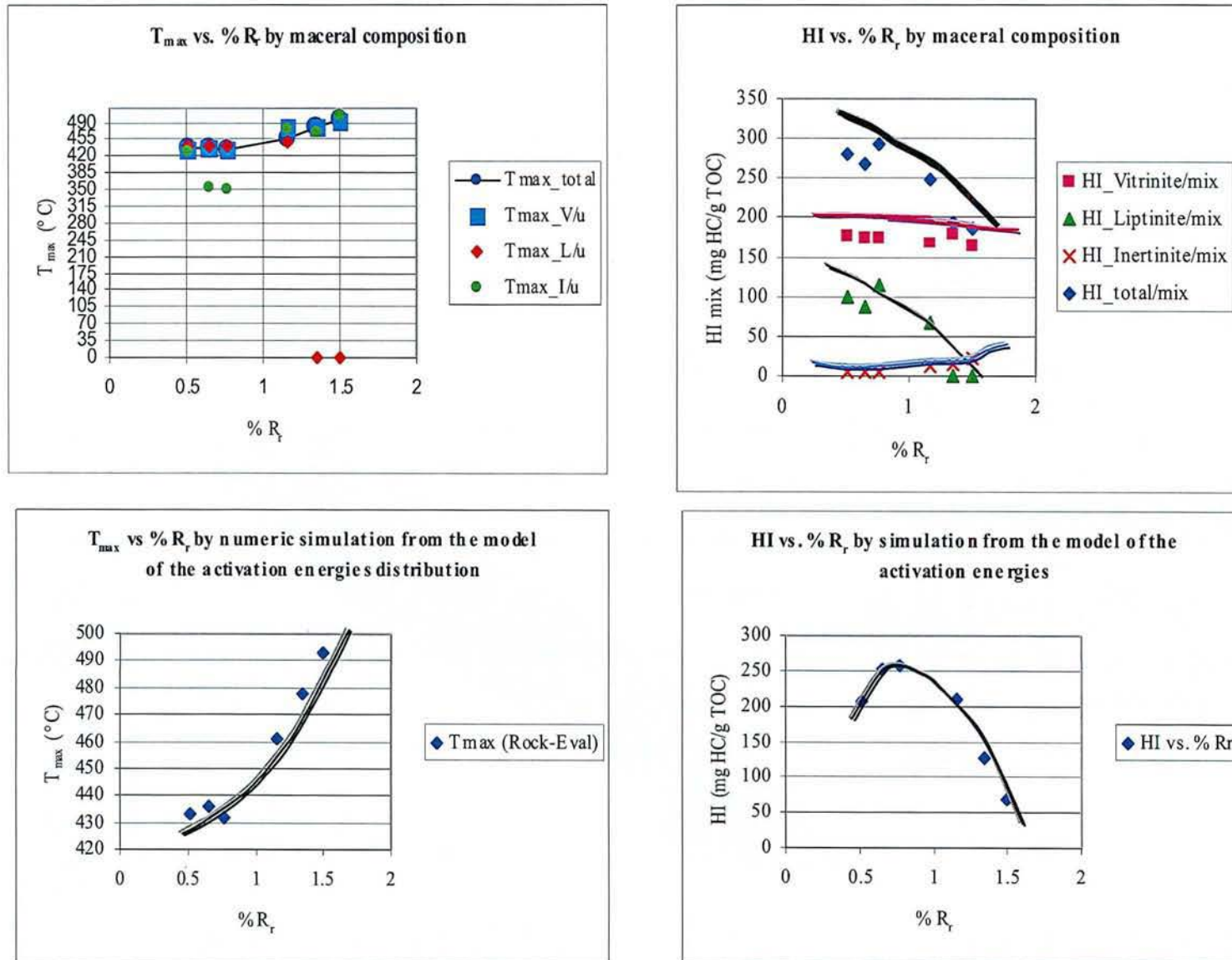


Figure V.10.  $T_{max}$  et IH en fonction du  $\% R_r$  de la simulation en tenant compte de la composition macérale d'un charbon Asturien à partir du modèle METAGAZ.



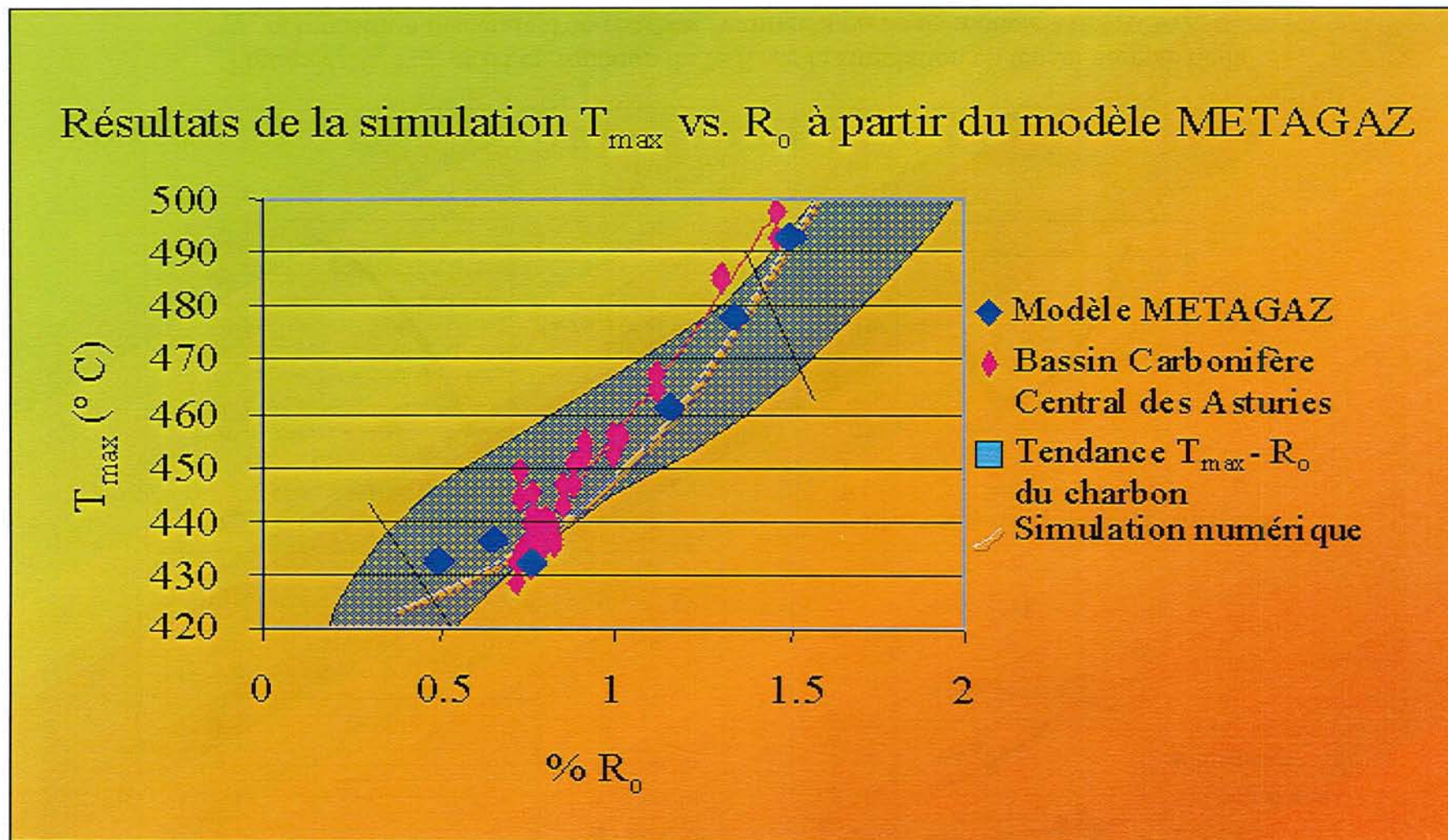


Figure V.11. Comparaison %  $R_o$  - Rock-Eval parmi les échantillons de charbon original du Bassin Carbonifère Central des Asturies (NW Espagne), les résultats de la simulation numérique, et le modèle METAGAZ.

est possible d'étalonner cette évolution par rapport aux données de la simulation et aux données de l'évolution naturelle dans le bassin (Figure V.11).

En tenant compte de résultats préalables, la production de méthane commence vraiment à partir d'un %  $R_r = 0.7$  (Figure V.12). La production d'autres gaz commence à un pouvoir réflecteur de la vitrinite  $> 1.0$  %. L'augmentation de la production de gaz est le résultat de la transformation de l'huile légère brute ( $C_6 - C_{14}$ ) mais pas de l'huile normale brute ( $C_{14+}$ ) (Figure V.13). La sensibilité de l'huile augmente avec la transformation des composés polaires jusqu'à presque un %  $R_r = 1.2$ , ensuite elle est transformée avec la température pour générer le méthane et d'autres gaz ( $C_2 - C_5$ ). La composition macérale participe dans cette transformation car la liptinite semble presque épuiser complètement son potentiel d'hydrocarbures à partir d'un %  $R_r = 1.3$  (Figure V.10).

En accord avec Schenk et Horsfield (1998), et Killops et al. (2002), si les résidus solides ont la même composition et qu'ils subissent la même pression et la même augmentation du temps et de la température, les réactions d'aromatization ont une grande influence sur la génération du gaz et sur la transformation et dégradation des composés aliphatiques et polaires aux températures et périodes de temps élevées.

Comme la diffusion active est plus dépendante de la température que dépendante de la pression, et en tenant compte de la porosité originale du charbon, il est possible que l'augmentation de l'aromatization et la relative disparition des aliphatiques et polaires ou la transformation avec l'augmentation de la température pourraient être influencées par les réactions moléculaires à travers les réseaux de la matière organique. Par conséquent, les énergies d'activation utilisées dans le modèle METAGAZ-1D sont consistantes avec les hypothèses.

Par ailleurs, à partir des échantillons récupérés à différentes profondeurs de deux puits de prospection forés dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies, la teneur moyenne de  $CH_4$  adsorbée par le charbon et le pouvoir réflecteur de la vitrinite furent obtenus en fonction de la profondeur (Figures V.14a, V.14b, V.14c et V.14d). Et d'après la maturation artificielle, les produits gazeux furent obtenus des résidus solides de l'échantillon de charbon de la mine Pumarabule (Figures V.14e et V.14f).

En général, la teneur de  $CH_4$  et le pouvoir réflecteur de la vitrinite montre une augmentation quasi linéaire en fonction de la profondeur. Les différences entre les deux puits (le puits Modesta-1 est dans une zone légèrement moins évoluée que le puits Asturias-1) peuvent être expliquées par

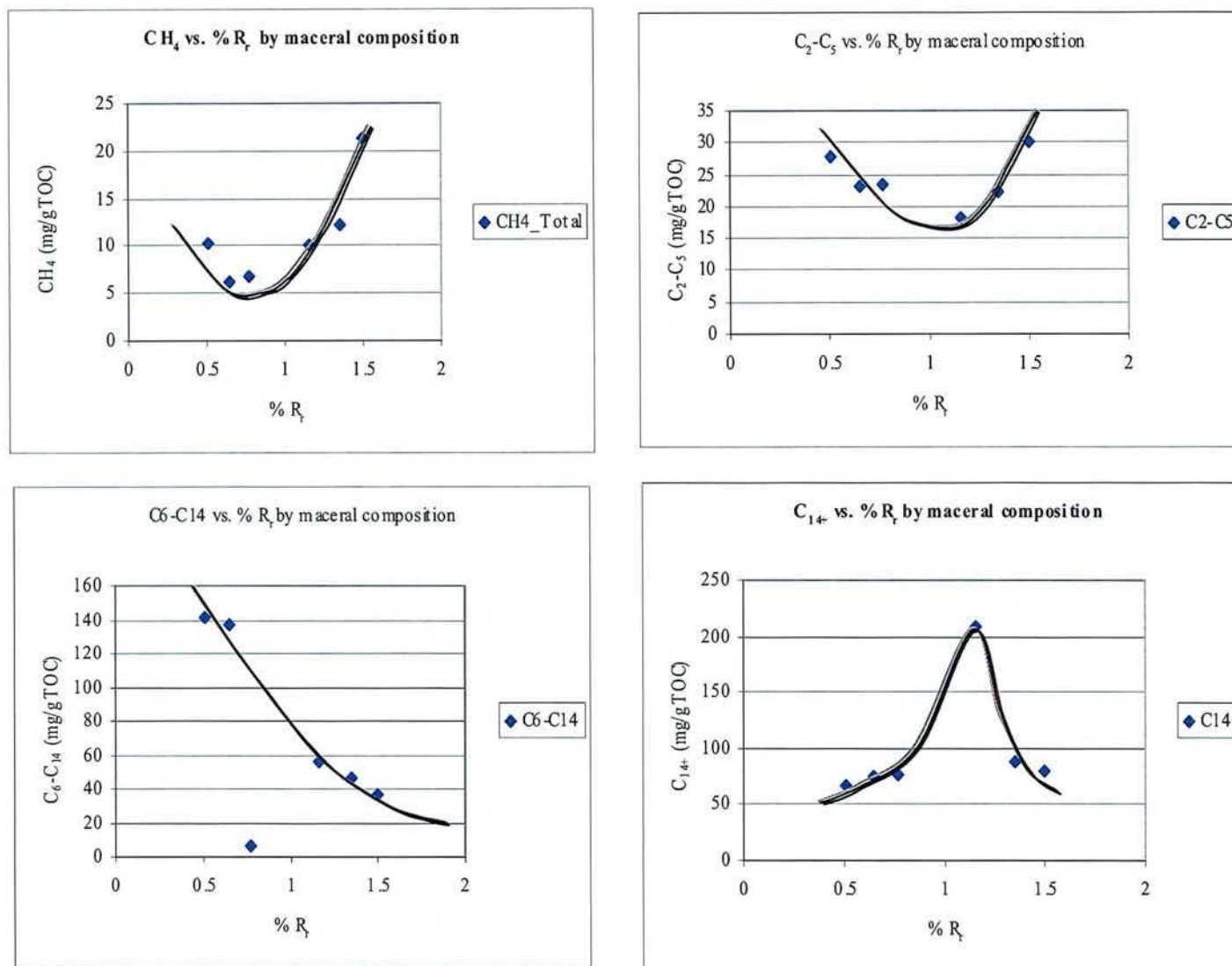


Figure V.12. Production de différents hydrocarbures en fonction du % R<sub>r</sub> de la simulation tenu compte de la composition macérale d'un charbon Asturien à partir du modèle METAGAZ.

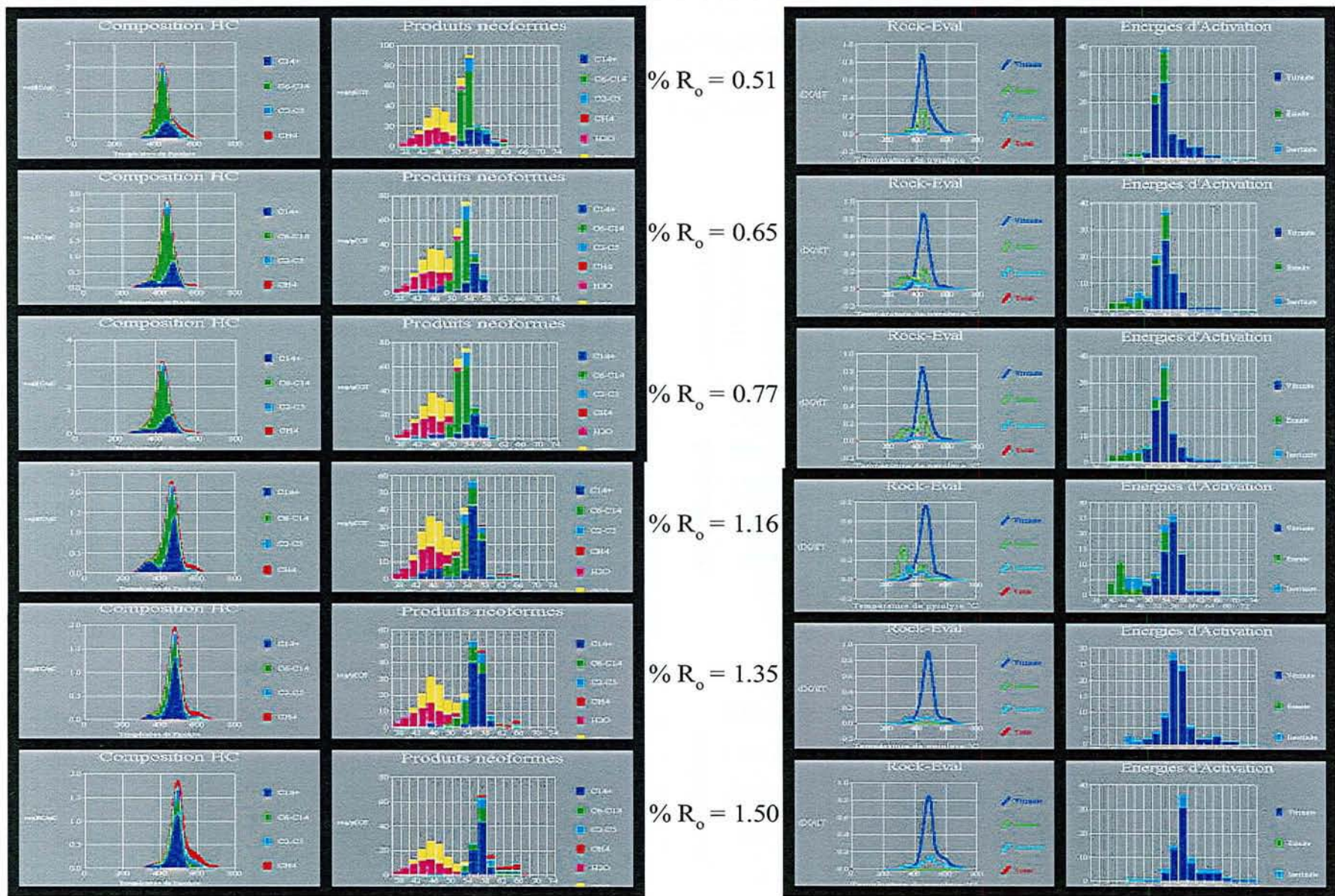


Figure V.13. Résultats graphiques pour différentes valeurs de pouvoir réflecteur de la vitrinite des échantillons Asturiens de charbon.à partir du modèle METAGAZ.

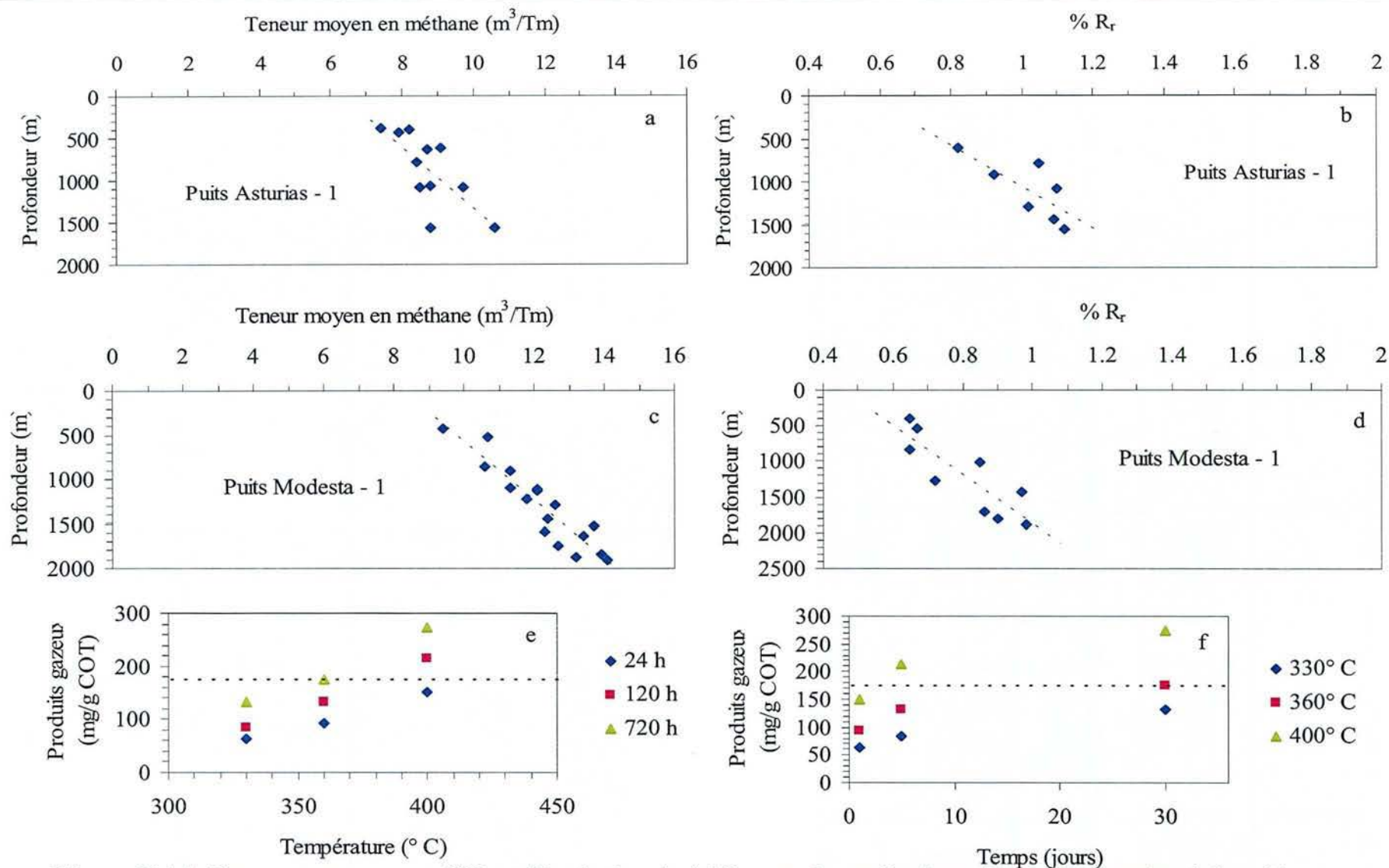


Figure V.14. Teneur moyenne en CH<sub>4</sub> et l'évolution du % R<sub>r</sub> avec la profondeur des puits Asturias-1 (a et b), et Modesta-1 (c et d), et de produits gazeux en fonction du time (e), et de la température (f) à partir des résidus solides d'après la pyrolyse confinée d'un charbon de la mine Pumarabule (Bassin Carbonifère Central des Asturies).

les variations du gradient thermique décrits par Piedad-Sánchez et al. (2004a). Les produits gazeux des résidus solides (Figures V.14e et V.14f) montrent clairement une forte augmentation avec l'augmentation du temps et de la température. Les produits gazeux des résidus solides après la maturation artificielle de l'échantillon de charbon, en plus des hydrocarbures, comprennent le CO<sub>2</sub>, le H<sub>2</sub>O et les composés soufrés (Taylor et al., 1998).

Donc, pour un pouvoir réflecteur de la vitrinite de 1.16 %, les résultats de la simulation de METAGAZ-1D montrent une production de près de 10 mg CH<sub>4</sub>/g COT (Figures V.12 et V.13), et la maturation artificielle, une production de 60 mg Gaz/g COT pour un pouvoir réflecteur de la vitrinite de 1.18 (Figure V.14e) dont 16.68 % CO<sub>2</sub>, 4.91 % CH<sub>4</sub> (ou 7.48 m<sup>3</sup>/ton), 1.19 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La production de CH<sub>4</sub> dans la simulation uniquement représente 16.67 % de la production totale de gaz dans la maturation artificielle pour cet intervalle de pouvoir réflecteur de la vitrinite. Il est clair qu'avec l'augmentation de la température et du temps, la production de CH<sub>4</sub> augmente pendant la maturation artificielle (Figures V.14e et V.14f). Pour un % R<sub>r</sub> = 1.5, les résultats de la simulation METAGAZ-1D (Figure V.12) montrent une production de près de 22 mg CH<sub>4</sub>/g COT et la maturation artificielle une production de 100 mg Gas/g COT (Figures V.14e et V.14f) dont 16.61 % CO<sub>2</sub>, 12 % CH<sub>4</sub> (ou 22.61 m<sup>3</sup>/ton), 3.95 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Tableau III.13). Pour un % R<sub>r</sub> = 2.5, la simulation expérimentale sur un charbon de Mahakam de Behar et al. (1995, leur Tableau 6) produit 81 mg CH<sub>4</sub>/g COT, et la maturation artificielle dans cette étude, une production de 210 mg Gaz/g COT (Figures V.14e et V.14f) dont 13.70 % CO<sub>2</sub>, 24.95 % CH<sub>4</sub> (ou 41.59 m<sup>3</sup>/ton), 5.32 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour un % R<sub>r</sub> mesuré = 2.23, et 14.65 % CO<sub>2</sub>, 44.17 % CH<sub>4</sub> (ou 74.17 m<sup>3</sup>/ton), 3.26 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour un % R<sub>r</sub> mesuré = 2.98 (Tableau III.13). Ces pourcentages de gaz obtenus par la maturation artificielle sont légèrement inférieurs aux données rapportées par Behar et al. (1995) et par la simulation.

En tenant compte des calculs préalables de la simulation, les valeurs du CH<sub>4</sub> sont équivalentes à 12.4, 27 et 100 m<sup>3</sup>/ton métrique de roche pour un pouvoir réflecteur de la vitrinite respectivement de 1.16 %, 1.5 %, et 2.5 % avec un COT = 80 %, et une température de 30° C à pression atmosphérique. Si l'on considère pour le CH<sub>4</sub>, une densité massique initiale = 0.7167 (kg/m<sup>3</sup>), une pression atmosphérique et une température = 303° K (30° C) correspondant à la pression et à la température dans la surface où la production de gaz à partir des échantillons fut analysée, la densité massique pour le CH<sub>4</sub> est 0.6457 (kg/m<sup>3</sup>). Ces valeurs sont plus faibles que les valeurs

de Flores (1998, sa Figure 3) qui atteignent 175 m<sup>3</sup>/ton métrique pour un % R<sub>r</sub> = 2.5. Une carte de distribution de COT (%; Figure V.15) et une carte de production de CH<sub>4</sub> (Figures V.16) fut construite à -200 m d'altitude (une profondeur de près de 600 m) en utilisant la carte de pouvoir réflecteur de la vitrinite (Piedad-Sánchez et al., 2004a). Les courbes d'adsorption de gaz dans les puits Asturias-1 et Modesta-1 (HUNOSA, 1995; Figures V.14a et V.14c) furent construites à partir des échantillons de charbon pris à différentes profondeurs et étudiés à la surface par la technique d'absorption - desorption en utilisant l'isotherme de Langmuir. A partir du pouvoir réflecteur de la vitrinite de 1.16 %, la Figure V.14c montre une teneur de CH<sub>4</sub> de 14 m<sup>3</sup>/ton métrique pour le puits Modesta-1 (près de 1800 m de profondeur), et 10.5 m<sup>3</sup>/ton métrique pour le puits Asturias-1 (environ 1500 m de profondeur; Figure V.14a). Ainsi, il paraît que les valeurs obtenues par la simulation et la maturation artificielle sont proches des valeurs des puits exploratoires. Pour ce pouvoir réflecteur de la vitrinite, le charbon peut conserver sa production du gaz. Ces valeurs entre 8 et 14 m<sup>3</sup>/ton métrique suggèrent un bon potentiel de gaz similaire aux autres bassins (Boyer II et Qingzhao, 1998; Flores, 1998; Alpern et Lemos de Souza, 2002). Dans les zones nord et central, le potentiel de génération de gaz augmente avec la profondeur, dans le sud, la génération de gaz s'accroît depuis la surface. Une carte d'adsorption de CH<sub>4</sub> (Figures V.17 et V.18) fut construite à -200 m d'altitude (une profondeur de près de 600 m) en utilisant la carte de pouvoir réflecteur de la vitrinite (Piedad-Sánchez et al., 2004a). D'après les données de HUNOSA, Co. (1995) sur l'adsorption, une distribution de CH<sub>4</sub> de 12.6, 14, 15, 17.6 et 21.8 m<sup>3</sup>/ton métrique fut estimée respectivement pour le pouvoir réflecteur de la vitrinite égal à 0.45, 1.25, 1.6, 2 et 2.5 %.

La simulation de METAGAZ-1D indique une plus importante génération de hydrocarbures C<sub>5+</sub> dans la zone nord grâce à la maturation plus faible de la matière organique présente dans ces couches de charbon tandis que dans le sud, la quantité de CH<sub>4</sub> augmente en accord avec la maturation plus importante des couches de charbon. Si la production de gaz est comparée avec l'absorption de gaz, le charbon peut stocker sa production de gaz en un pouvoir réflecteur de la vitrinite égal à 1.16, mais il ne peut pas stocker son gaz en un pouvoir réflecteur supérieur à 1.5. Dans ce cas, le méthane supplémentaire migre vers les autres couches de charbon, grès ou il est perdu dans l'atmosphère.

Les résultats du modèle METAGAZ-1D suggèrent, en concordance avec les Figures V.8 et V.14, un potentiel majeur de génération de gaz dans la région nord du Bassin Carbonifère Central des Asturies en fonction de la

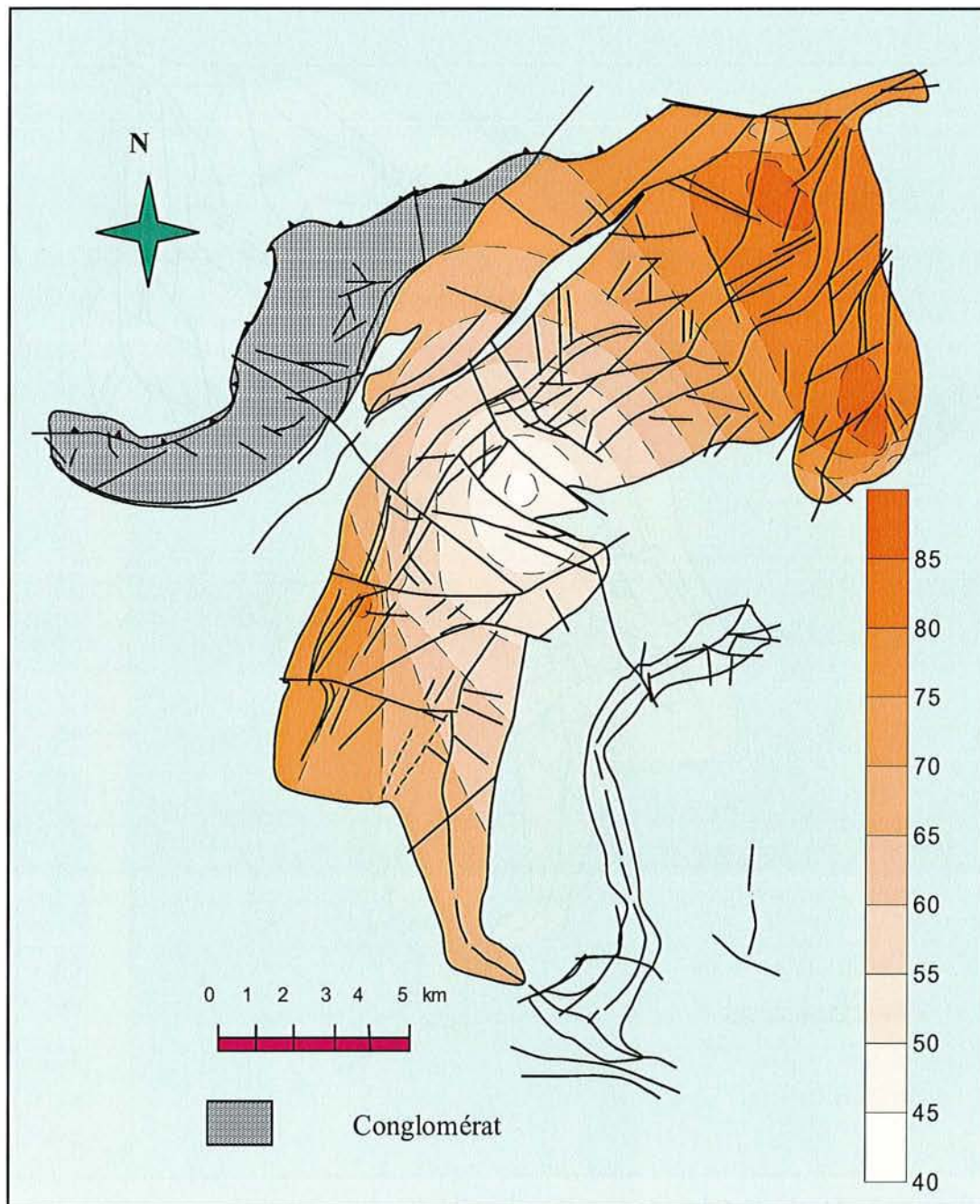


Figure V.15. Distribution de COT (%) de quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.



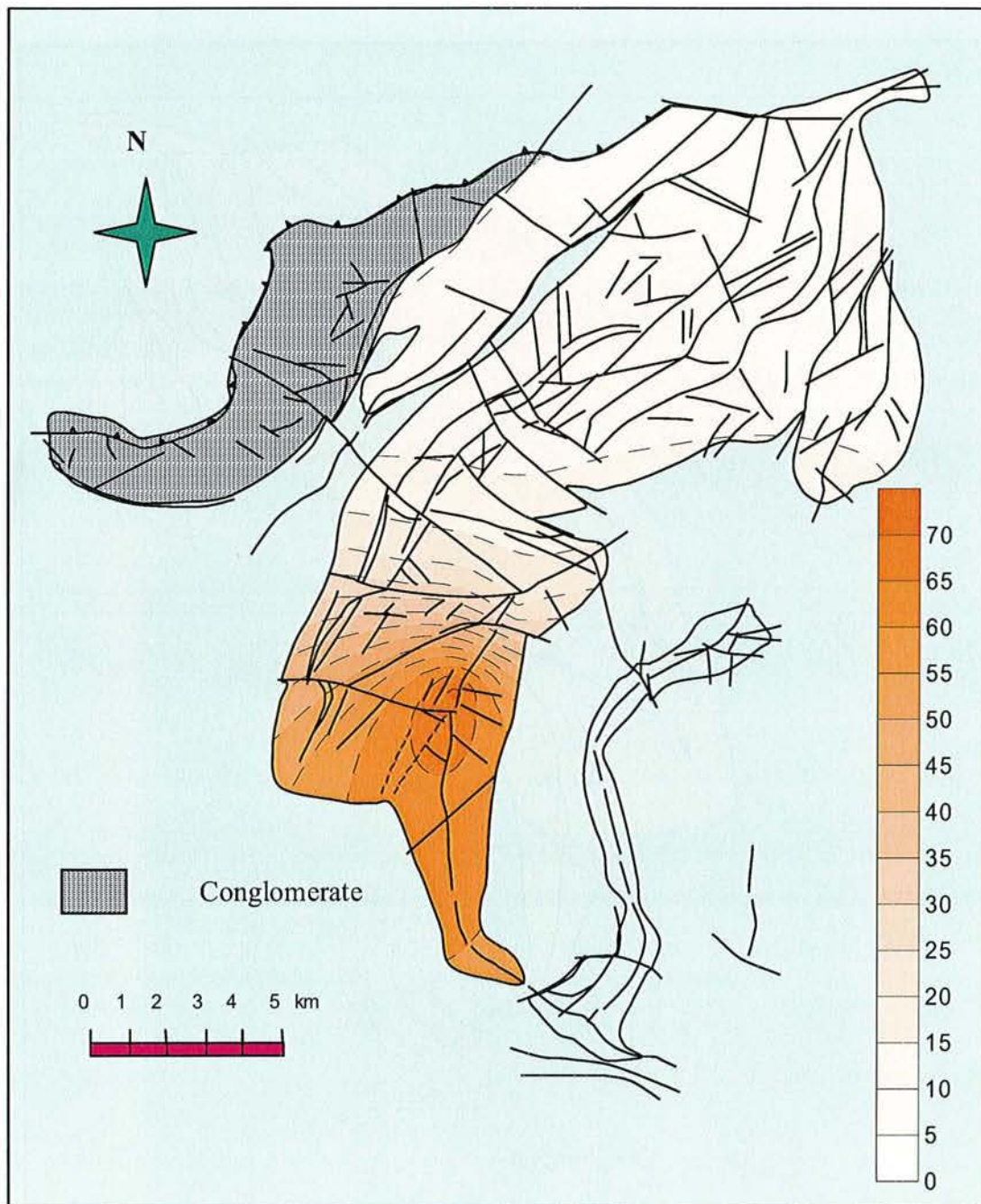


Figure V.16. Carte de production de CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>/ton) au niveau -200 m pour quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

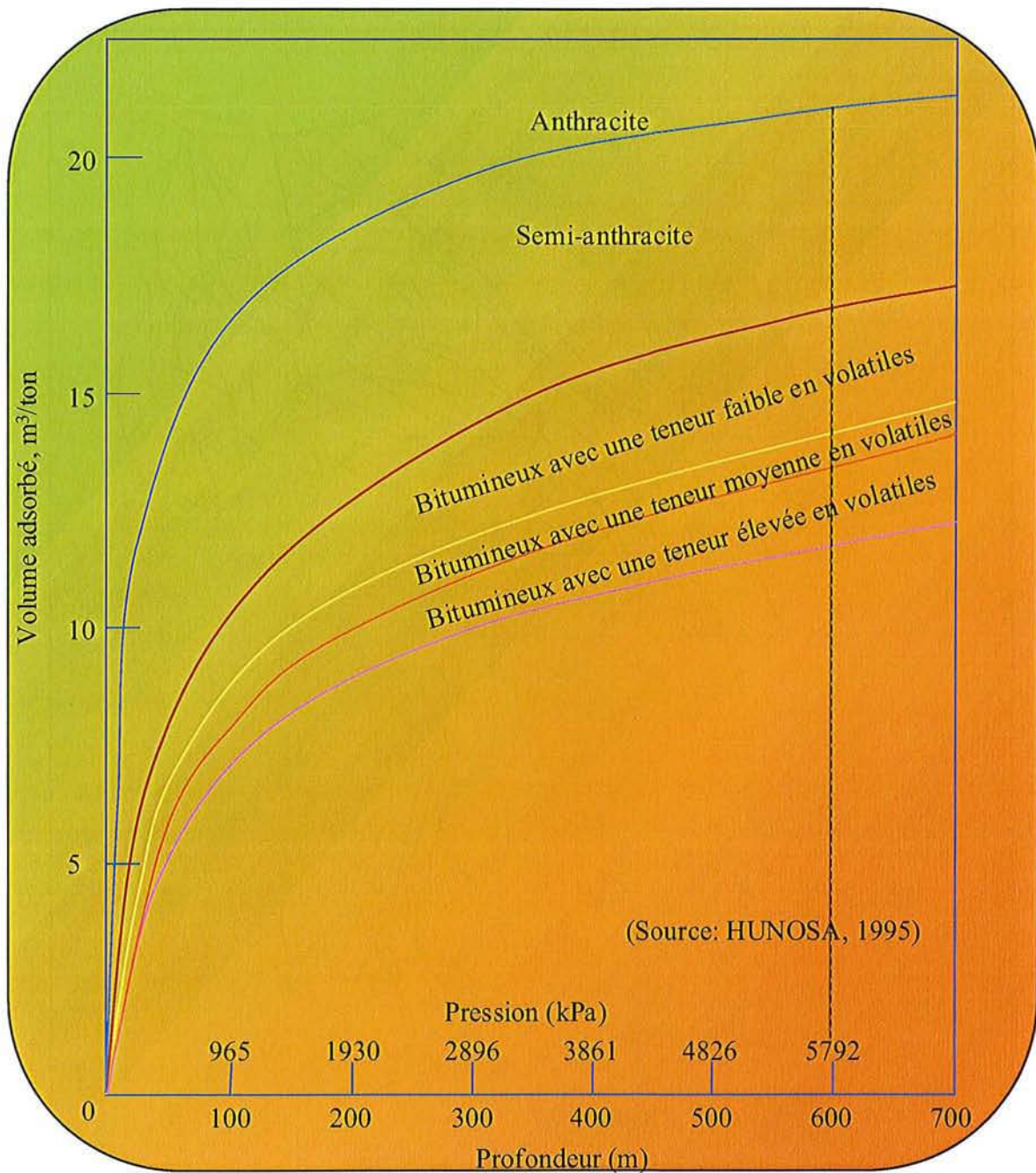


Figure V.17. Capacité d'adsorption de gaz dans les couches de charbon en accord au rang d'après HUNOSA (1995).

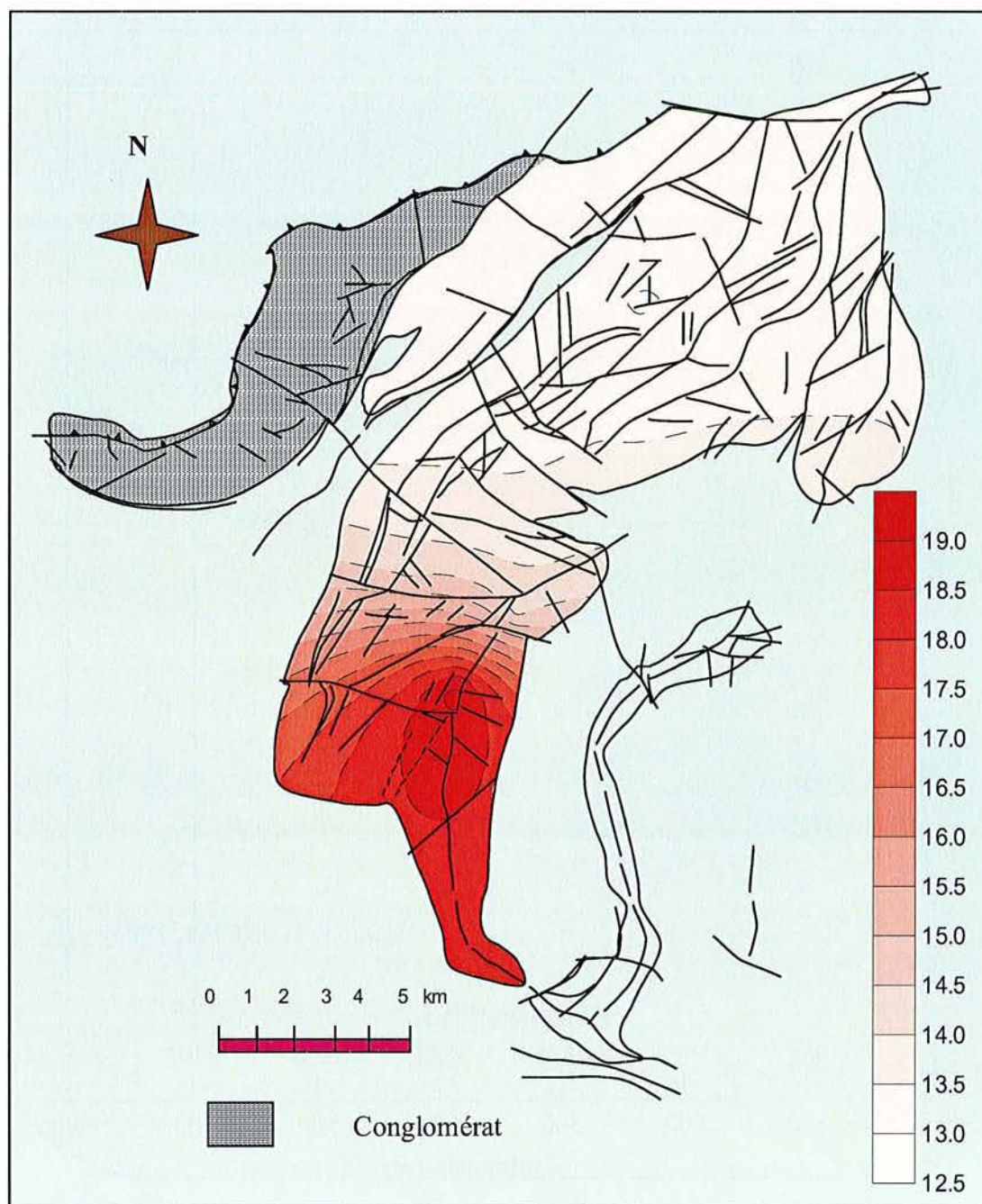


Figure V.18. Carte d'adsorption de CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>/ton) au niveau -200 m de quelques échantillons de charbon du Bassin Carbonifère Central des Asturies.

profondeur, et un grand potentiel de génération de gaz pour la zone sud près de la surface. Néanmoins les valeurs des puits doivent être prises avec précaution. Une perte de gaz a été certainement produite par les couches de charbon proches de la surface à partir du Permien et pendant les phases de soulèvement de l'Orogénie Alpine. Ils n'existent pas de mesures de gaz disponibles in situ dans le bassin pour vérifier cette perte.

## **V.2 Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras**

### **V.2.1 Pétrographie organique et géochimie**

Les résultats pétrographiques montrent plusieurs histoires thermiques et de maturation pour chaque formation. Le seul pouvoir réflecteur de la vitrinite ne permet pas d'établir la chronologie des événements thermiques car ils sont liés à la migration. Un des moteurs de cette migration paraît être la subsidence thermique, mais la tectonique par des soulèvements suggèrent plusieurs pulses de migration. Ce système pourrait expliquer la diversité des pyrobitumes. La migration de l'huile paraît avoir un composante verticale via la microfracturation (Figure V.19) et la migration du gaz la microporosité (Figure V.20). Ces phénomènes paraissent être les chemins dominants pour la mobilisation des hydrocarbures. En effet, les phénomènes de fracturation (Figure V.19) et de microporosité (Figure V.20) sont liés à l'histoire de maturité de la région, comme le montre la Formation Olmos avec une thermicité élevée  $R_r$  (%) à des niveaux presque superficiels.

Un exemple de l'importance de la thermicité dans le bassin est le puits Cacanapo-1 car ces échantillons montrent un rapport négatif, entre le  $R_{min}$  (%), le  $R_{max}$  (%) de la biréflexion avec la profondeur (Figure V.21). Ce phénomène permet d'envisager une migration des huiles vers la Formation La Casita. Le dépôt des pyrobitumes lors du craquage secondaire de l'huile confirme la transformation de cette huile en gaz.

On a construit des cartes de distribution géographique des paramètres pétrographiques ( $R_r$  (%)) en utilisant le logiciel Surfer et les données des puits étudiés à différents niveaux de profondeur dans la région. L'interpolation des données a été réalisée par la méthode du krigeage ponctuelle, avec un modèle de variogramme linéaire de pente 1 et d'anisotropie 1. Les résultats montrent les variations géographiques des paramètres pétrographiques dans les Figures V.22, V.23, et V.24 avec une distribution du pouvoir réflecteur de la vitrinite qui change de direction avec la profondeur:

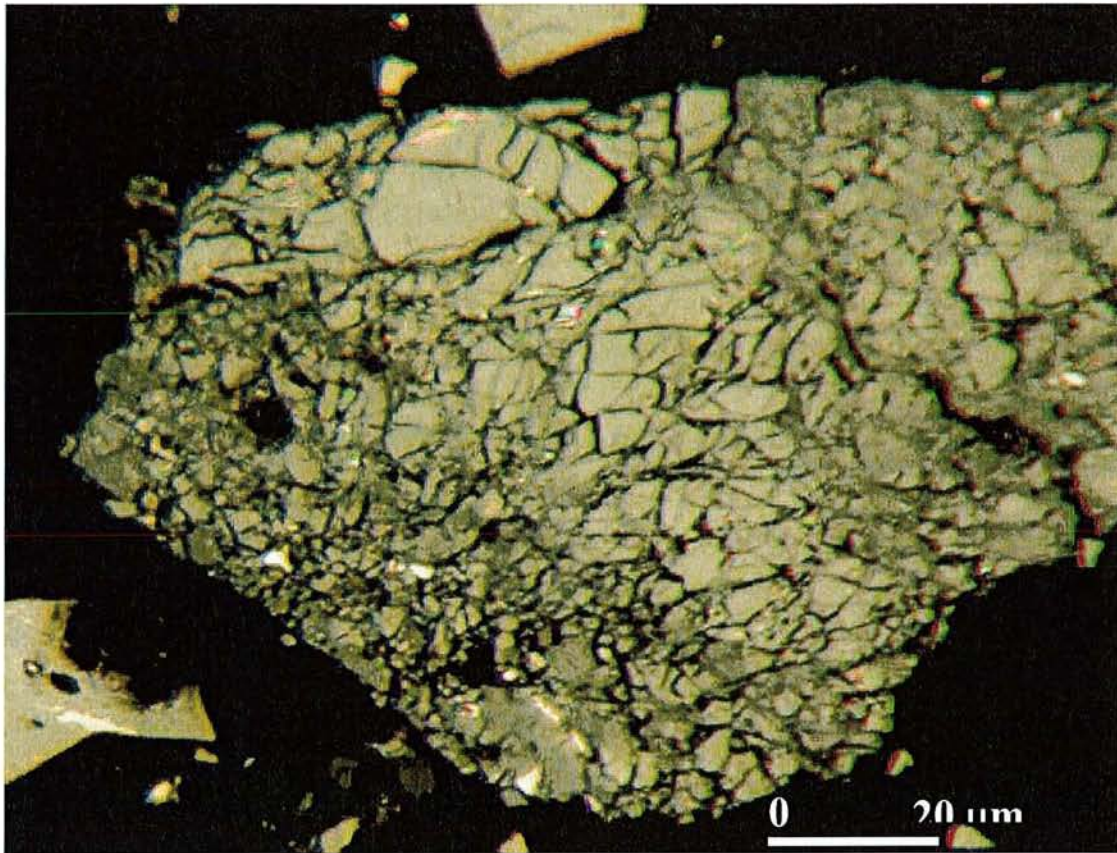


Figure V.19. Vitrinite avec une forte microfracturation naturelle (Formation Olmos).

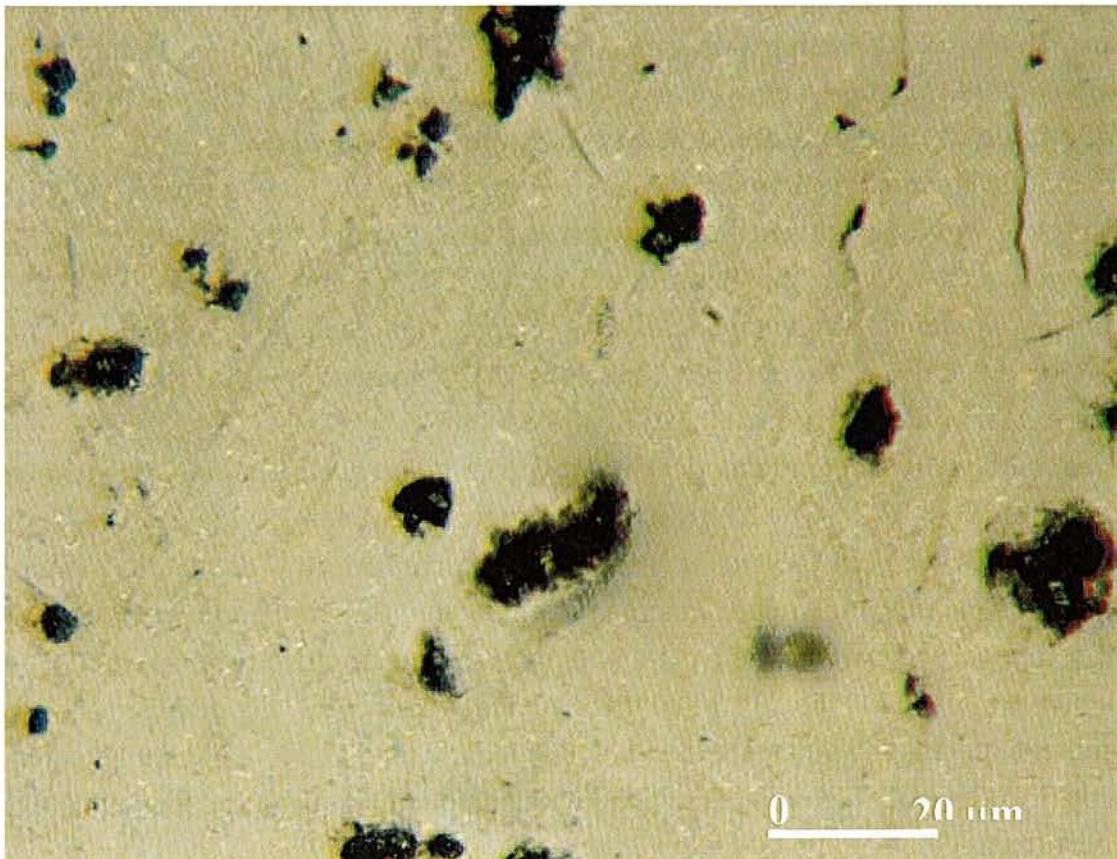


Figure V.20. Vitrinite avec une porosité marquée (Formation Olmos).

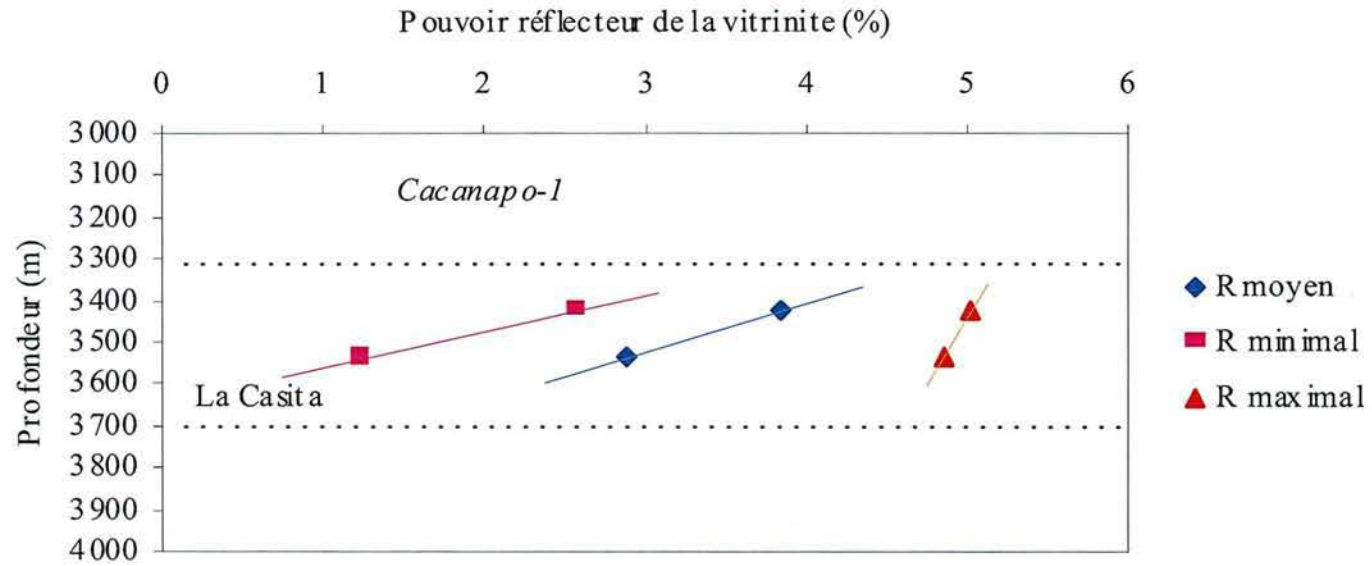


Figure V.21. Le puits Cacanapo-1 montre une pente négative pour la Formation La Casita.

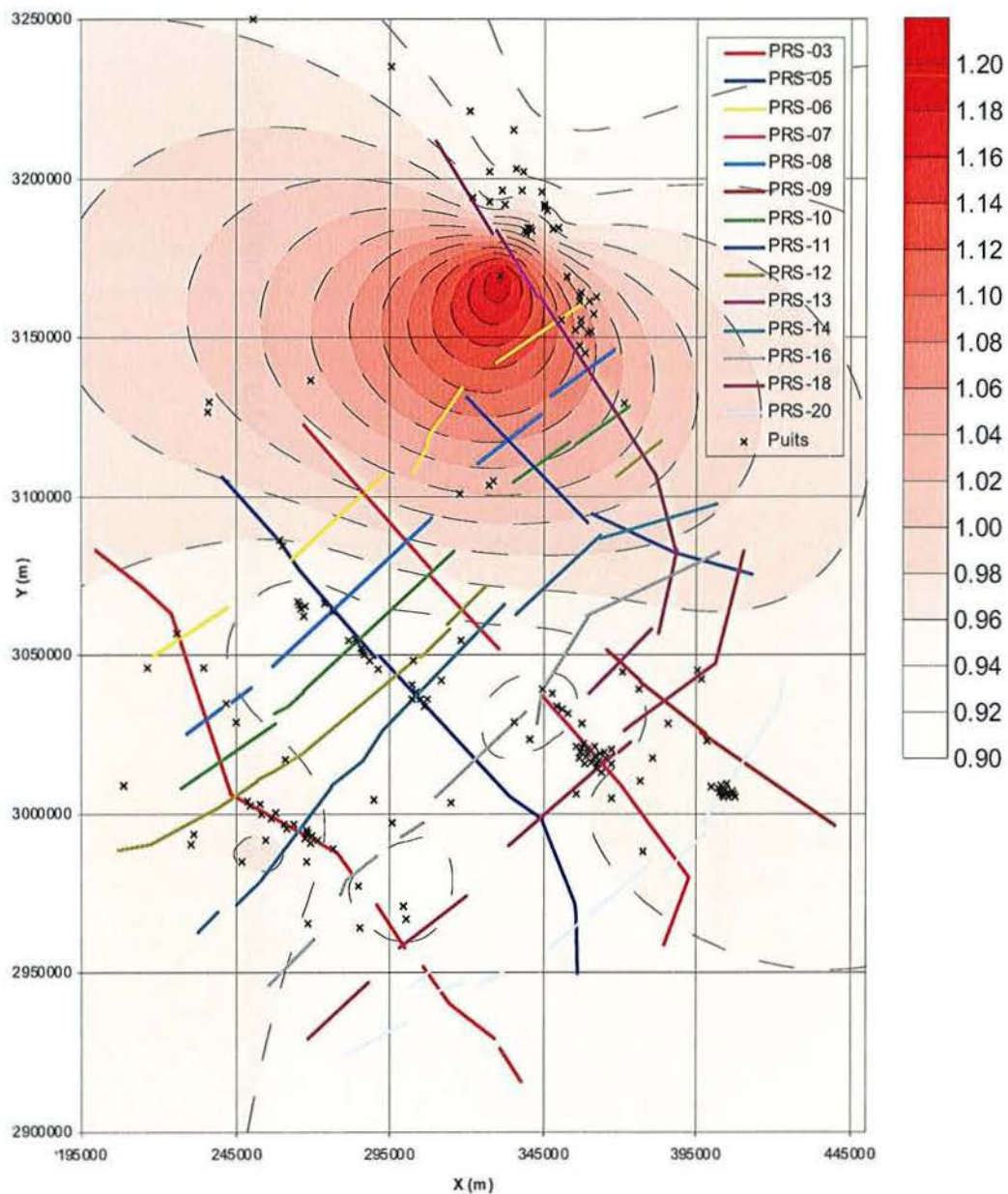


Figure V.22. Distribution du  $R_r$  (%) dans le niveau -700 m dans le Bassin de Sabinas - Piedras Negras.

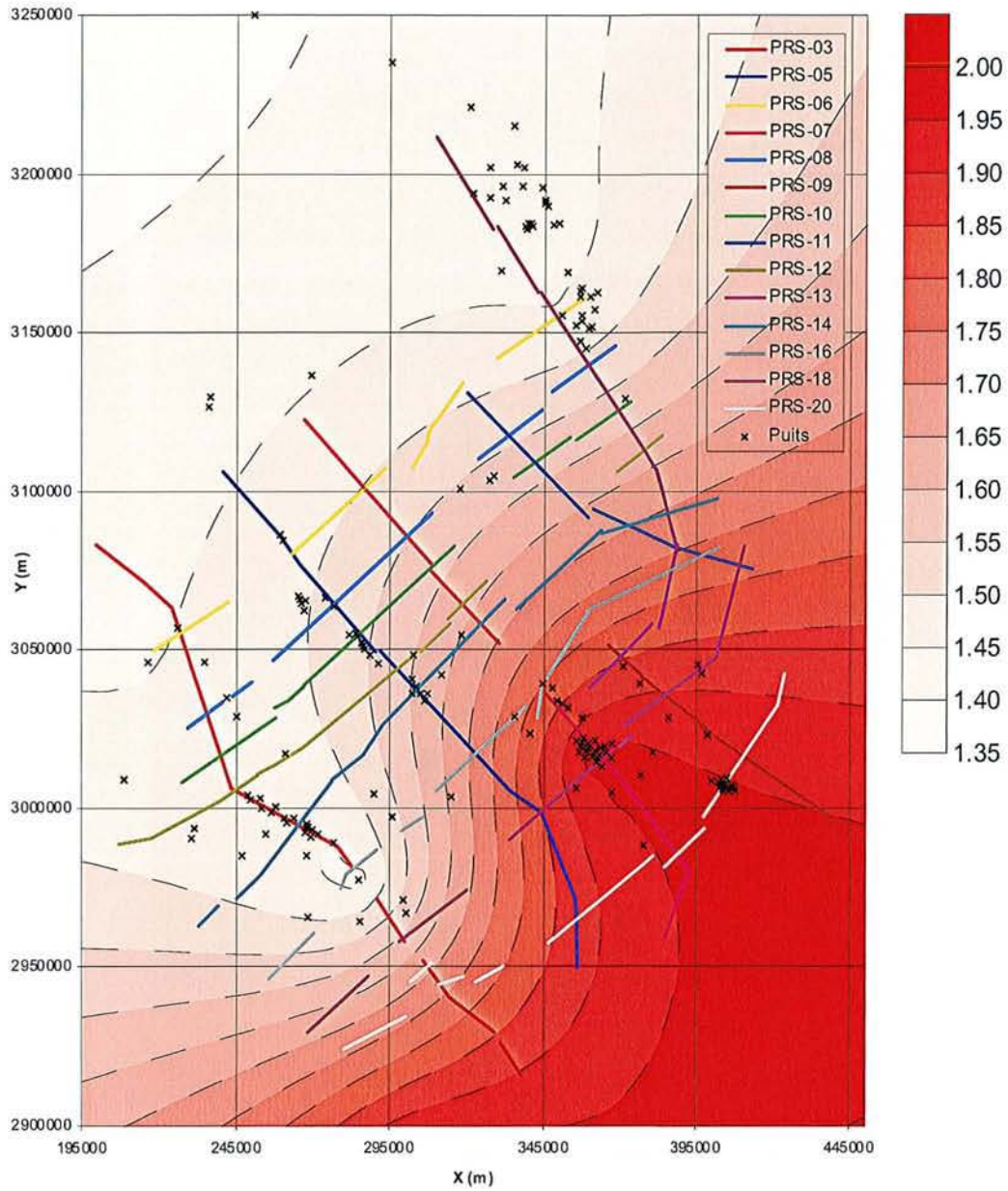


Figure V.23. Distribution du  $R_r$  (%) dans le niveau - 2200 m dans le Bassin de Sabinas - Piedras Negras.



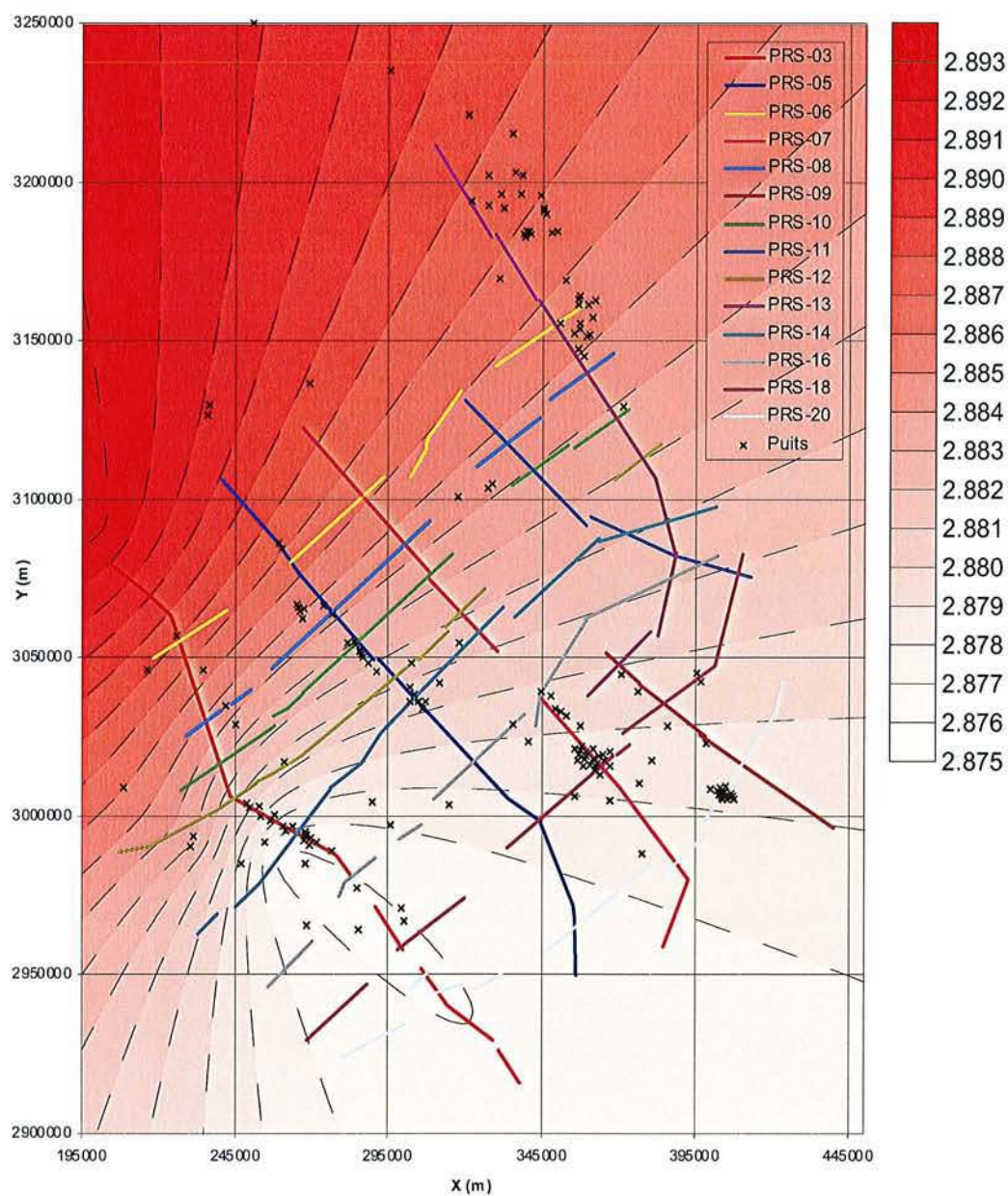


Figure V.24. Distribution du  $R_r$  (%) dans le niveau - 4000 m dans le Bassin de Sabinas - Piedras Negras.

- un peu plus fort au NW dans le niveau -4000 m,
- plus fort au SE dans le niveau -2200 m, et
- plus fort au NE dans le niveau -700 m

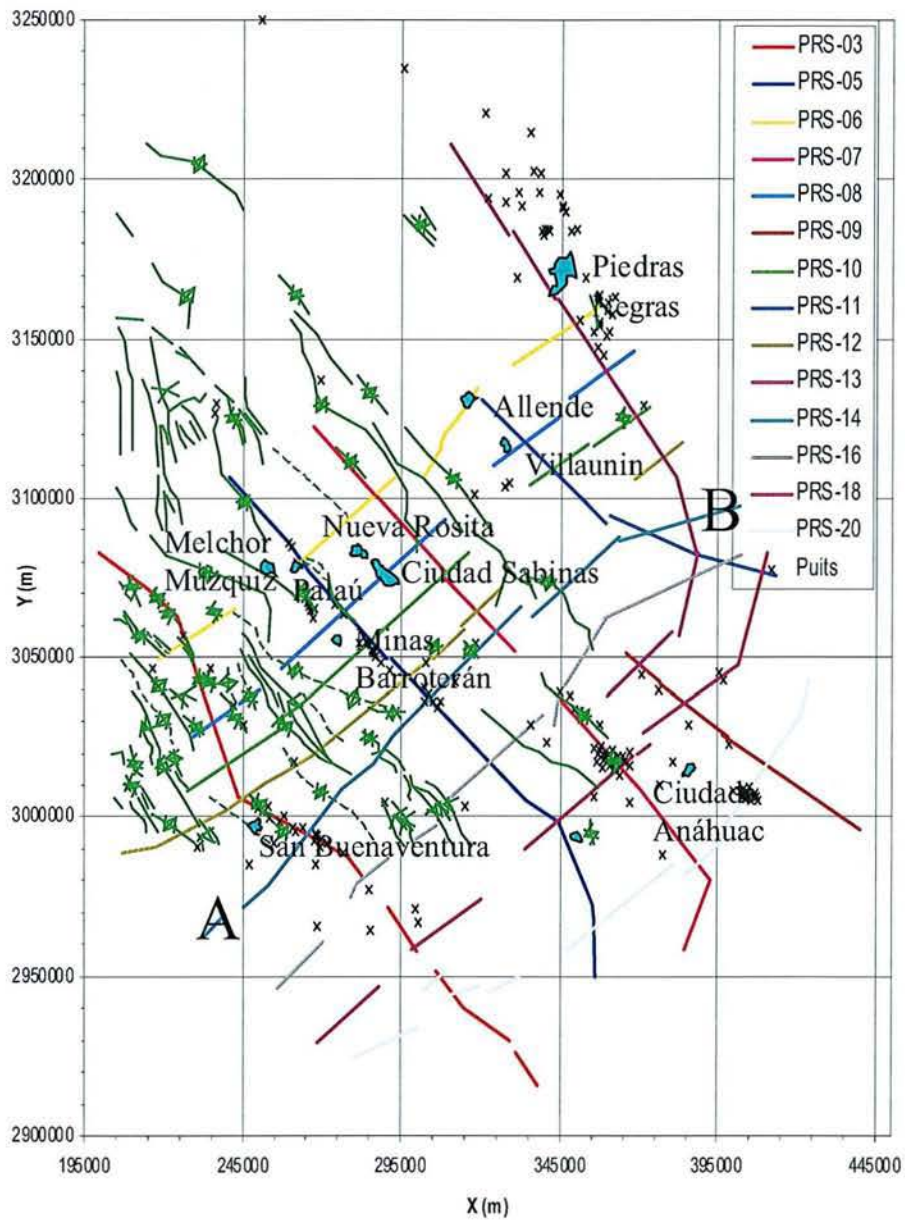
Ces résultats préliminaires suggèrent-ils des flux de chaleur en plus du flux normal d'enfouissement:

- la première tendance située à -4000 m augmentant vers le NW (Figure V.24) est de très faible amplitude (0.01%  $R_r$ ) et est négligeable. Il est normal à cette profondeur qu'il y ait homogénéisation des valeurs de réflectance. Cette tendance est peut-être liée aux derniers mouvements de soulèvement dans la région.
- la deuxième tendance située à -2200 m présente des ondulations d'axe NW-SE, maximale vers le SE (Figure V.23) correspondant à la zone anticlinale de Ciudad Anahuac (Figures V.25 et V.26) et moyenne dans le secteur synclinal de San Buenaventura (Figures V.25 et V.26) formée pendant l'Orogenèse laramienne. Donc, elle est clairement reflétée à la profondeur dans les structures captées par les lignes sismiques de la région (Figure V.26) ce qui confirme son origine dépendante de l'Orogenèse Laramide.
- la troisième tendance située à -700 m à maximum de forme elliptique dans la région NE (Figure V.22) et affectant les formations plus récentes pourrait être en corrélation avec le volcanisme de la fin du Crétacé et du début du Tertiaire. Et par conséquent, son caractère indépendant des structures géologiques confirme un flux de chaleur supplémentaire d'origine magmatique très marqué dans la zone du volcanisme de Nueva Rosita, Coahuila.

Néanmoins, d'autres analyses comme l'analyse géochimique des biomarqueurs et l'analyse isotopique globale, vont par la suite compléter ces observations et clarifier la chronologie des événements thermiques.

Par ailleurs, les résultats d'IH suggèrent un craquage des bitumes qui ont migré à températures inférieures à 400° C (Figures IV.28a et IV.28b). Le manque de corrélation des données de Rock-Eval signale que la démarche pétrolière pour le Bassin de Sabinas - Piedras Negras doit privilégier les analyses de gaz et des résidus du craquage secondaire (bitumes et pyrobitumes; Jacob, 1989) car ce bassin est un bassin à gaz.

Les données géochimiques et l'apparition des bitumes et pyrobitumes dans le Bassin de Sabinas - Piedras Negras indiquent que ce bassin est un bassin de température élevée (Figures IV.30 et IV.31). Evidemment la présence des bitumes et pyrobitumes est contrôlée par la migration des hydrocarbures, et cette migration est apparemment une fonction des



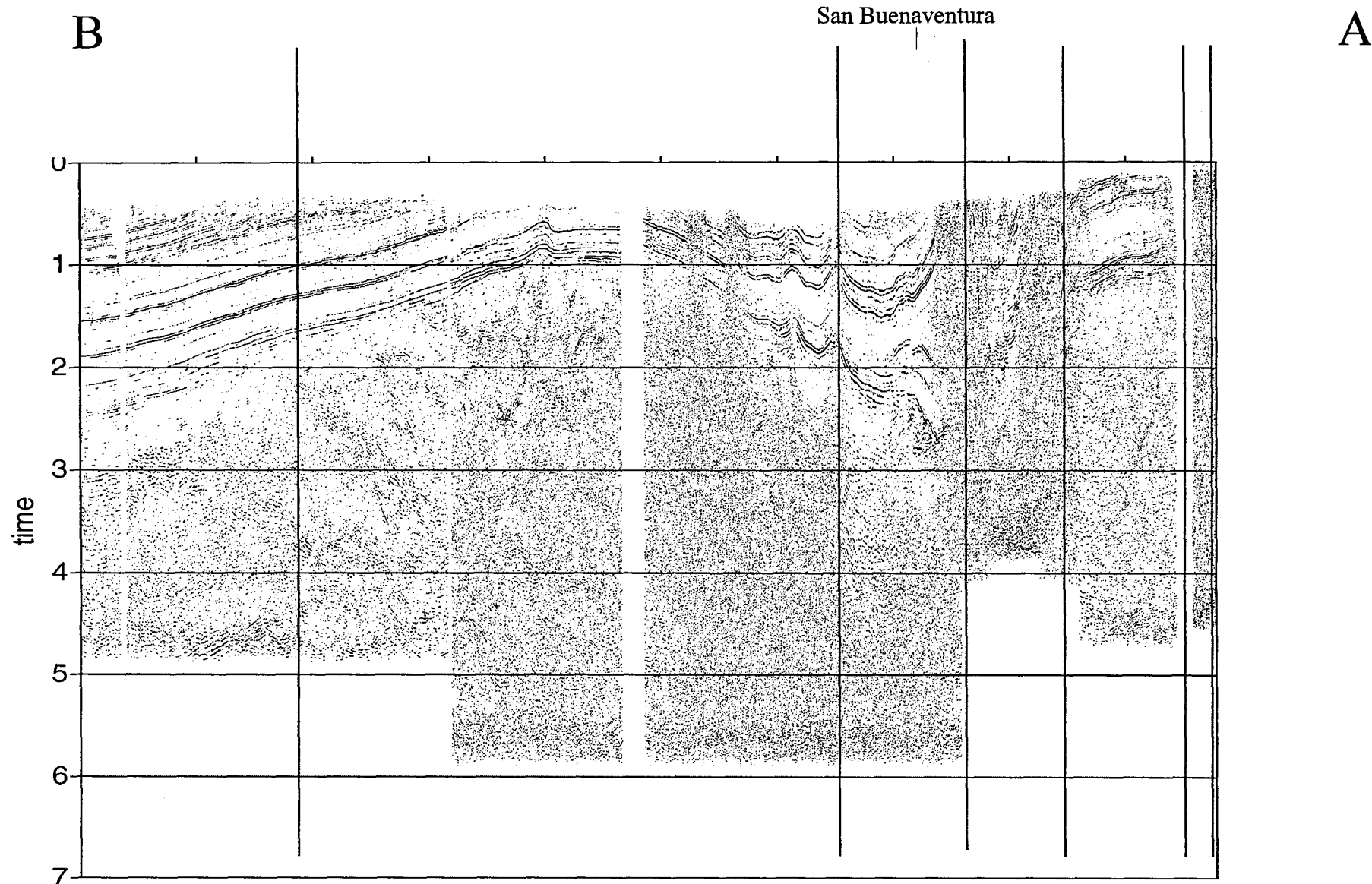


Figure V.26. Ligne sismique (sans interprétation) NE - SW qui montre les structures en profondeur du Bassin de Sabinas - Piedras Negras (A-B indiquent la localisation dans la Figure V.25; les lignes verticales signalent quelques puits sur la coupe; Données de PEMEX).

contrastes thermiques trouvés dans ce bassin. Les analyses d'isotopie, malgré quelques données difficiles à interpréter, suggèrent, pour le Bassin de Sabinas - Piedras Negras, une forte maturation des échantillons (Figures IV.30a, IV.31b et IV.31d), primordialement en indiquant la fenêtre à gaz; un mélange de familles d'hydrocarbures (Figures IV.30b et IV.31c); un mélange de procédés de génération des hydrocarbures en incluant le craquage primaire comme le craquage secondaire de gaz et d'huile ainsi qu'un comportement plusieurs fois de système ouvert, et quelquefois de système fermé, pour le bassin (Figures IV.30c); un mélange de procédés d'origine et de dégradation des hydrocarbures thermogéniques et microbiens (Figures IV.30c, IV.30d, IV.31a et IV.31c); et un mélange des hydrocarbures produits par la migration, par la migration et par la maturation thermique de la matière organique (Figures IV.30d, IV.31b et IV.31d). Donc, le caractère essentiellement gazeux du Bassin de Sabinas - Piedras Negras est suggéré par ces données.

### **V.2.2 Le flux de chaleur présent aujourd'hui dans le bassin**

Considérant les profils de température (Figure IV.32), les dolomites et les évaporites contenues dans la Formation La Virgen pourraient indiquer une augmentation dans la conductivité thermique totale de la formation qui est responsable d'une diminution dans le gradient thermique moyen. La présence d'évaporites dans le bassin produirait un niveau de maturation plus petit que celui calculé avec d'autres lithologies (Burrus et Audebert, 1990). Néanmoins l'épaisseur des évaporites n'est pas trop épais pour avoir un effet notable dans la maturation de la matière organique contenue dans les formations situées sous la Formation La Virgen (par exemple, la Formation La Casita). Généralement la distribution des valeurs de flux de chaleur d'aujourd'hui déterminée avec la modélisation est concordante avec les valeurs que nous attendions, par exemple, la distribution est plus élevée dans le centre du bassin que dans ses limites (Figure IV.33). La localisation des valeurs les plus élevées de flux de chaleur dans le nord du bassin n'était pas attendue mais elle peut être liée à la localisation des corps magmatiques dans la région de Nueva Rosita, Coahuila, et l'origine serait liée à une phase d'extension qui réaugmente le flux de chaleur régional, néanmoins il est nécessaire de considérer plus de puits et d'intégrer les bassins ci-joints pour expliquer cette observation et compléter cette étude.

Au sujet du test de sensibilité réalisé sur l'effet de la variation du flux de chaleur sur le profil de température simulé, les valeurs de flux de chaleur déterminés n'auraient pas de variations de plus de 10 % (Figure V.27).

### **V.2.3 Histoire thermique et d'enfouissement**

Durant la reconstruction de l'histoire thermique du bassin (Menetrier et al., submitted), les suppositions préalables faites sur la variation du flux de chaleur avec le temps paraissent ne pas donner de bons résultats pour tous les puits étudiés. Cependant, si le flux de chaleur a atteint des valeurs plus élevées que  $60 \text{ mW/m}^2$  pendant la phase de compression, ou si un événement thermique est arrivé après la profondeur d'enfouissement maximal, un bon calibrage fut atteint. L'anomalie thermique serait liée à l'alignement igné de Candela, Coahuila, présent dans le centre du bassin. Ce scénario est considéré comme plus près de la réalité que les deux préalables et c'est pour cette raison que pendant l'étude pétrographique, divers types de pyrobitume furent observés signalant différents événements de réchauffement. Donc, cette observation pourrait confirmer l'hypothèse d'un événement thermique après l'enfouissement maximal. La nécessité de considérer une anomalie thermique fut notée par Román-Ramos et Holguín-Quiñones (2001) mais, comme les paramètres utilisés dans la simulation ne sont pas clairement définis, cette affirmation a besoin d'être vérifiée. A partir de ces résultats, ce scénario, qui intègre une anomalie thermique, fut appliqué aux autres puits. Les épaisseurs d'érosion déterminées furent calculées en considérant les dépôts préservés plus jeunes que la Formation Eagle Ford, c'est à dire, plus jeunes que le Turonien. Le cumul des dépôts est représentatif de la quantité de dépôt causé par le développement du bassin d'avant-pays. Une carte de ces épaisseurs estimées des dépôts fut établie (Figure IV.34) à partir des résultats obtenus pour les différents puits. Au sujet de la distribution des quantités estimées des dépôts à partir des profils de  $R_r$ , la distribution des dépôts est plus grande dans le sud (puits PMX-129, épaisseur estimée des dépôts = 3500 m, ou environ 11400 pieds) que dans le centre du bassin, où l'épaisseur estimée des dépôts atteint 2100 à 2500 m, ou environ 7000 à 8000 pieds. De la même façon, une diminution vers l'est est observée dans les calculs de la quantité considérée des dépôts. Les différentes observations faites, en utilisant une approche globale sur la carte d'épaisseur des dépôts (Figure IV.34) sont concordantes avec les études préalables. Dans le sud du Bassin de Sabinas - Piedras Negras (puits PMX-129), la différence entre les calculs pour le flux de chaleur d'aujourd'hui, en

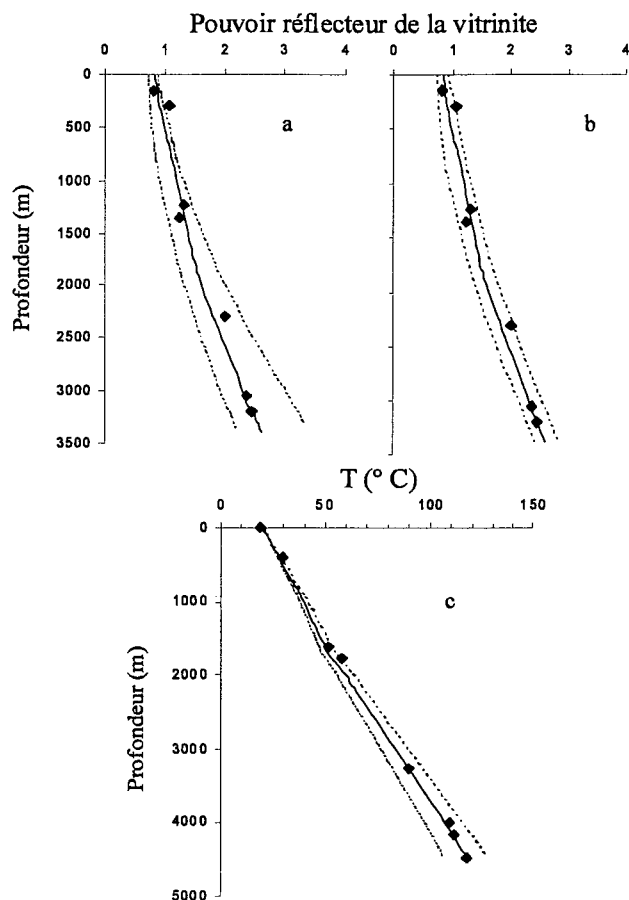


Figure V.27. Résultats des tests de sensibilité: a) et b) Effets de la variation du flux de chaleur et la quantité d'érosion sur les profils simulés de  $R_r \pm 10\%$ ; et c) Effet de la variation du flux de chaleur sur les profils de température actuels  $\pm 10\%$

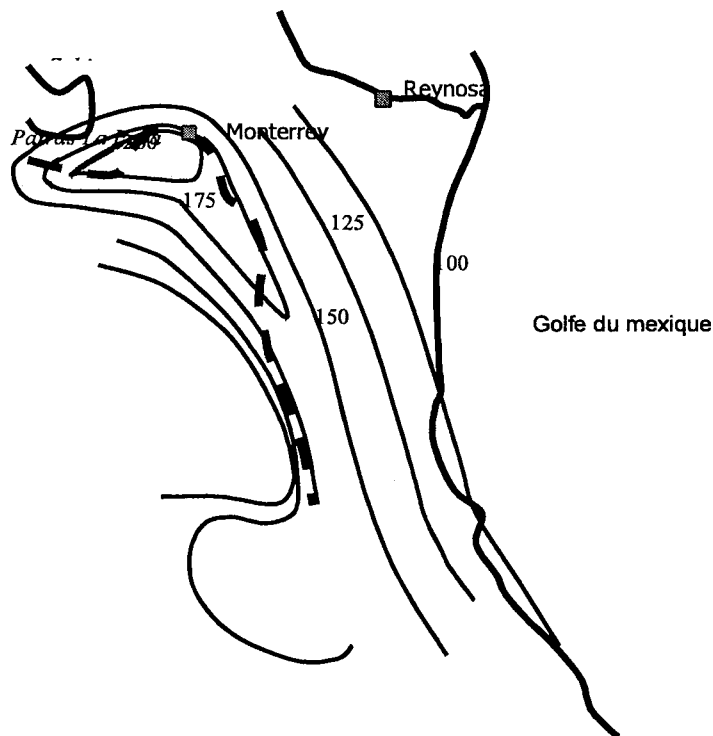


Figure V.28. Courbes isothermes maximales enregistrées par les inclusions fluides dans le bassin de La Popa, Parras et dans la zone située plus au sud (Ligne en pointillé = Sierra Mère Orientale; d'après Gray et al., 2001).

estimant un flux de chaleur d'aujourd'hui de près de 60 mW/m<sup>2</sup> et une paléotempérature d'enfouissement (par exemple, la température maximale la plus élevée atteinte durant l'enfouissement) est de près de 100 °C. Cette valeur est légèrement plus basse que les valeurs estimées à partir des courbes obtenues par Gray et al. (2001) pour la Bassin La Popa. La forme des gradients du degré d'érosion observée dans le Bassin Sabinas - Piedras Negras est aussi observée par Gray et al. (2001) dans sa région d'étude, où les températures maximales sont enregistrées près du front de la Sierra Mère Orientale (Figure V.28). Dans le Bassin de Sabinas - Piedras Negras, l'érosion maximale est proche du front et diminue en s'éloignant de cette limite. Cette supposition serait un autre élément en faveur de l'hypothèse d'un développement d'un bassin d'avant-pays. Une explication additionnelle pour la tendance W - E est que la migration vers l'est de la ligne côtière pendant le Crétacé Tardif et le début du Tertiaire donne un contraste de l'épaisseur des dépôts entre l'ouest et l'est. Les puits localisés sur les anticlinaux paraissent montrer des quantités de dépôts plus faibles que les puits localisés en dehors d'eux. Cette observation indiquerait que le plissement est arrivé durant la sédimentation. Clairement, ceci est vérifié dans la région de la Péninsule de Tamaulipas, un socle haut localisé dans la partie est de la zone d'étude, où l'épaisseur cumulative des dépôts est moins épaisse que dans le reste du bassin.

#### **V.2.4 Génération des hydrocarbures**

Les résultats obtenus pendant la simulation de la génération des hydrocarbures sont consistants avec les observations faites durant l'étude pétrographique: des traces d'imprégnation d'huile furent trouvées dans les Formations Eagle Ford, La Peña et La Casita. La matière organique terrigène dispersée dans les roches en suggérant un potentiel de génération d'huile est connue (Wilkins et George, 2002) mais on connaît très peu de champs pétroliers produits par ce type de matière organique. Cette huile aurait pour origine la dégradation thermique de la matière organique de type II ou de type III, mais comme la matière organique marine est seulement présente en très faibles quantités, il est probable que l'huile ait comme origine la matière organique terrigène.

Les résultats obtenus dans ce travail indiquent que l'huile fut générée avec une matière organique de type III ce qui signalerait que les paramètres utilisés pour délimiter le modèle sont très proches de la réalité. La génération de gaz fut aussi espérée dans les formation les plus profondes



parce que la matière organique de type III est une bonne génératrice de gaz. Les paramètres considérés pour délimiter le craquage secondaire suggère une production significative de gaz grâce au craquage secondaire des produits initialement générés. Durant l'étude pétrographique, la désvolatilisation et la fracturation furent observées dans les macéraux et elles pourraient être interprétées comme une évidence du craquage secondaire.

Sur ces résultats, la génération des hydrocarbures paraît être arrivée avant et pour la majeure partie, pendant la phase compressive qu'a subi le Bassin Sabinas - Piedras Negras. Si la phase de plissement est arrivée durant cette phase compressive, les pièges des hydrocarbures se sont formés et les hydrocarbures furent générés. Une étude plus complète est nécessaire pour comprendre entièrement les mécanismes de migration dans ce bassin.

### **V.2.5 Le test de sensibilité du modèle**

Les effets des trois principaux paramètres, le flux de chaleur d'aujourd'hui, la profondeur d'enfouissement maximale et la valeur de flux de chaleur pendant la subsidence thermique, furent testés pour obtenir une estimation des effets sur le modèle et avoir une idée sur la précision des résultats (Menetrier et al., submitted).

La précision du flux de chaleur d'aujourd'hui déterminée à partir des profils de température fut testée sur le puits PMX-95. Les températures d'aujourd'hui furent simulés en augmentant et en diminuant en 10 % la valeur assumé du flux de chaleur d'aujourd'hui. Les résultats obtenus montrent clairement que la valeur de flux de chaleur estimée varie entre ces deux valeurs (Figure V.27).

Les effets de la variation de la profondeur d'enfouissement maximale et de la valeur de flux de chaleur furent aussi testés sur le puits PMX-129. L'épaisseur des formations érodées, contrôlant la profondeur d'enfouissement maximale, fut augmentée et diminuée de 10 %. La valeur de flux de chaleur pendant la subsidence thermique fut aussi testée par des calculs réalisés avec des valeurs de flux de chaleur augmentées et diminuées de 10 %. Globalement, les résultats obtenus durant le test de la sensibilité du modèle sont consistants avec les résultats attendus (Sachsenhofer et al., 2003; Shymanovskyy et al., 2004): l'effet des variations du flux de chaleur sur le profil de  $R_r$  simulé est plus sensitive dans les formations les plus profondes que dans les formations les plus superficielles, tandis que les variations de la quantité d'érosion indiquent un changement du profil

complet. Les paramètres testés montrent une bonne précision dans la fourchette de valeurs utilisées pour ces tests.

## **Bibliographie**

- Adler, E., 1977. Lignin chemistry - past, present and future. *Wood Science Technology* 11, 69-218.
- Águeda, J.A., Bahamonde, J.R., Barba, F.J., Barba, P., Colmenero, J.R., Fernández, L.P., Salvador, C.I., Vera, C., 1991. Depositional environments in Westphalian coal-bearing successions of the Cantabrian Mountains, northwest Spain. In: Bertrand, P. (Editeur), *Coal: Formation, occurrence and related properties*. *Bulletin de la Société Géologique de France* 162, 325-333.
- Allan, J., Douglas, A.G., 1977. Variations in the content and distribution of *n*-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1223-1230.
- Aller, J., Brime, C., 1985. Deformación y metamorfismo en la parte sur de la Cuenca Carbonífera Central (NO. de España). *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 3, pp. 541-548.
- Alpern, B., Lemos de Souza, M.J., 2002. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels ; coal : definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. *International Journal of Coal Geology* 50, 3-41.
- Barker, C.E., Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to vitrinite reflectance geothermometer. *Geology* 18, 1003-1006.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R. F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal of Coal Geology* 53, 153-180.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Püttmann, W., 2001. Organic geochemical and stable carbon isotopic investigation of coals formed in low-lying and raised mires within the Eastern Alps (Austria). *Organic Geochemistry* 32, 1289-1310.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A., Püttmann, W., 2002. Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite

- (Styrian Basin, Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment. *International Journal of Coal Geology* 51, 31-57.
- Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modeling. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 46, 151-181.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology* 126, 247-260.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997. Thermal cracking kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321-339.
- Boreham, C.J., Summons, R.E., Roksandic, Z., Dowling, L.M., Hutton, A.C., 1994. Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Tertiary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia. *Organic Geochemistry* 21, 685-712.
- Bostick, N., Cashman, S., McCulloh, T., Wadell, C., 1979. Gradients of vitrinite reflectance and present temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Oltz, D.F. (Editeur), *Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals*. Pacific Section, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Los Angeles, pp. 65-96.
- Boyer II, C.M., Qingzhao, B., 1998. Methodology of coalbed methane resource assessment. *International Journal of Coal Geology* 35, 349-368.
- Burrus, J., Audebert, F., 1990. Thermal and compaction processes in a young rifted basin containing evaporites: Gulf of Lions, France. *AAPG Bulletin* 74, 1420-1440.
- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotropic and raised paleomires. *Bulletin de la Société Géologique de France* 162, 283-298.
- Carr, A.D., 2003. Thermal history model for the South Central Graben, North Sea, derived using both tectonics and maturation. *International Journal of Coal Geology* 54, 3-19.
- Colmenero, J.R., Prado, J.G., 1993. Coal basins in the Cantabrian Mountains, northwestern Spain. *International Journal of Coal Geology* 23, 215-229.
- Derbyshire, F., 1991. Vitrinite structure: alterations with rank and processing. *Fuel* 70, 153-161.

- Derbyshire, F., Davis, A., Lin, R., 1989. Consideration of physicochemical phenomena in coal processing. *Energy Fuels* 3, 431-437.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. *Advances in the study of the Sydney basin. 20 Newcastle Symposium Proceedings. University of Newcastle, Australia*, pp. 19-22.
- Diessel, C.F.K., 1992. *Coal-bearing depositional systems*. Springer, Berlin, 721 p.
- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., 2000. Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: comparison of chemical changes in hydrocarbons. *Energy & Fuels* 14, 854-861.
- Espitalié, J., Ungerer, P., Irwin, I., Marquis, F., 1988. Primary cracking of kerogens. Experimenting and modeling C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> and C<sub>15+</sub> classes of hydrocarbons formed. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1987. Part II. Analytical geochemistry. Organic Geochemistry* 13, 893-899.
- Fleck, S., 2001. *Corrélation entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements de dépôt*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1. Nancy, France, 387 p.
- Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P., 2001. Palaeoenvironmental assessment of Westphalian fluvio-lacustrine deposits of Lorraine (France) using a combination of organic geochemistry and sedimentology. *International Journal of Coal Geology* 48, 65-88.
- Flores, R.M., 1998. Coalbed methane: From hazard to resource. *International Journal of Coal Geology* 35, 3-26.
- Gayer, R., Graven, G., Rickard, D., 1998. Fluid migration and coal-rank development in foreland basins. *Geology* 26, 679-682.
- Gmur, D., Kwiecińska, B.K. 2002. Facies analysis of coal seams from the Cracow Sandstone Series of the Upper Silesia Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology* 52, 29-44.
- Gray, G. G., Pottorf, R.J., Yurewicz, D.A., Mahon, K.I., Pevear, D.R., Chuchla, R.J., 2001. Thermal and chronological record of syn- to post-Laramide burial and exhumation, Sierra Madre Oriental, Mexico. In: Bartolini, C., Bufler, R.T., Cantú-Chapa, A. (Editeurs), *The western Gulf of Mexico Basin: tectonics, sedimentary basins and petroleum systems. AAPG Memoir* 75, pp. 159-181.

- Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., 2001. Coal deposition in the Noric Depression (Eastern Alps): raised and low-lying mires in Miocene pull-apart basins. *International Journal of Coal Geology* 48, 89-114.
- Han, Z., Yang, Q., Pang, Z., 2001. Artificial maturation study of a humic coal and a torbanite. *International Journal of Coal Geology* 46, 133-143.
- Hawke, M.I., Martini, I. P., Stasiuk, L. D., 1999. A comparison of temperate and boreal peats from Ontario, Canada: possible modern analogues for Permian coals. *International Journal of Coal Geology* 41, 213-238.
- Hower, J.C., Gayer, R.A., 2002. Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coalfields. *International Journal of Coal Geology* 50, 215-245.
- Huang, W.Y., Meinschein W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Huang, W.Y., Meinschein W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- HUNOSA, 1995. Proyecto de investigación sobre extracción de metano en capas de carbón (C.M.R.) - Cuenca Carbonífera Central. Informe Final. 184 p.
- Jacob, H., 1989. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). *International Journal of Coal Geology* 11, 65-79.
- Jendzejewski, L., Littke, R., Rullkötter, J., 2001. Organic geochemistry and depositional history of Upper Albian sediments from the Kirchrode I borehole, northern Germany. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 174, 107-120.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. *Organic Geochemistry* 29, 1721-1735.
- Jiménez, A., Martínez-Tarazona, R., Suárez-Ruiz, I., 1999. Paleoenvironmental conditions of Puertollano coals (Spain): petrological and geochemical study. *International Journal of Coal Geology*, 41, 189-211.
- Killops, S., Jarvie, D., Sykes, R., Funnell, R., 2002. Maturity-related variation in the bulk-transformation kinetics of a suite of compositionally related New Zealand coals. *Marine and Petroleum Geology* 19, 1151-1168.
- Landais, P., Gérard, L., 1996. Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal. *International Journal of Coal Geology* 30, 285-301.

- Littke, R., Horsfeld, B., Leythaeuser, D., 1989a. Hydrocarbon distribution in coals and in dispersed organic matter of different maceral compositions and maturities. *Geologische Rundschau* 78, 391-410.
- Littke, R., Leythaeuser, D., Radke, M., Schaefer, R.G., 1989b. Petroleum generation and migration in coal seams of the Carboniferous Ruhr Basin, northwest Germany. *Organic Geochemistry* 16, 247-258.
- Loredo, J., Luque, C., García-Iglesias, J., 1988. Conditions of formation of mercury deposits from the Cantabrian Zone (Spain). *Bulletin de Minéralogie* 111, 393-400.
- Loredo, J., Ordóñez, A., Gallego, J.R., Baldo, C., García-Iglesias, J., 1999. Geochemical characterisation of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 67, 377-390.
- Luque, C., Gervilla, M., Sáenz de Santa-María, J.A., Laveine, J.P., Loboziak, S., Martínez-Chacón, M.L., 1985. Características sedimentológicas y paleontológicas de los paquetes productivos en el corte de La Inverniza-El Cabo (Cuenca Central Asturiana). *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 281-302.
- Martínez-García, E., 1981. Tectónica y mineralizaciones pérmicas en la Cordillera Cantábrica Oriental (Noroeste de España). *Cuadernos do Laboratorio Xeológico de Laxe* 2, 263-271.
- Martinez, L., Connan, J., Brévard, O., Sahuquet, B., Martinez-Ortegon, R., 1994. Étude de la migration primaire des hydrocarbures en laboratoire: le modèle EXPOIL (Laboratory study of primary migration of hydrocarbons: the EXPOIL model). *Bulletin du Centre De Recherches Exploration - Production Elf - Aquitaine* 18, Special Publication, 37-59.
- Mendez, C.A., 1985. Estudio de la evolución de los carbones de la Cuenca Ciñera-Matallana, León. *Thèse de Doctorat*. Universidad de Oviedo, Espagne.
- Menetrier, C., Piedad-Sánchez, N., Martínez, L., Izart, A., Elie, M., Suárez-Ruiz, I., Ziga-Rodriguez, G., (submitted). Thermal history and hydrocarbon generation in the Sabinas - Piedras Negras Basin: a scale 1D modeling basin study. *AAPG Bulletin*.
- Miller, K.B., McCahon, T.J., West, R.R., 1996. Lower Permian (Wolfcampian) paleosol-bearing cycles of the U.S. midcontinent: evidence of climatic cyclicity. *Journal of Sedimentary Research* 66, 71-84.

- Mishra, H.K., 1996. Comparative petrological analysis between the Permian coals of India and Western Australia: paleoenvironments and thermal history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 125, 199-216.
- Moore, T.A., Shearer, J. C., 2003. Peat/coal type and depositional environment - are they related?. *International Journal of Coal Geology* 56, 233-252.
- Nicolas, G., Pradier, B., Vannier-Petit, F., 1997. Reconstitution des environnements de dépôt des sédiments organiques de plaine deltaïque. Application à l'étude sédimentologique du groupe Brent (Mer du Nord). *Bulletin du Centre de Recherches Elf Exploration Production* 21, 249-264.
- Olszewski, T.D., Patzkowsky, M.E., 2003. From cyclothems to sequences: the record of eustasy and climate on an icehouse epeiric platform (Pennsylvanian-Permian, North American mid-continent). *Journal of Sedimentary Research* 73, 15-30.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Maxwell, J.R., Wheatley, R.E., 1979. The hopanoids, Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709-729.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.* Prentice Hall, New Jersey, 363 p.
- Phillips, T.L., Peppers, R.A., 1984. Changing patterns of Pennsylvanian coal-swamp vegetation and implication of climatic control on coal occurrence. *International Journal of Coal Geology* 3, 205-251.
- Philp, R.P., 1994. Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials. In: Scott, A.C., Fleet, A.J. (Editeurs), *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks?* The Geological Society, London, pp.71-91.
- Philp, R.P., Mansuy, L., 1997. Petroleum geochemistry: concepts, applications, and results. *Energy Fuels* 11, 749-760.
- Piedad-Sánchez, N., Izart, A., Martinez, L., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., 2004a. Paleothermicity in the Central Coal Basin of the Cantabrian Mountains (Spain). *International Journal of Coal Geology* 58, 205-229.
- Piedad-Sánchez, N., Suárez-Ruiz, I., Martinez, L., Izart, A., Elie, M., Keravis, D., 2004b. Organic petrology and geochemistry of the Carboniferous coal seams from the Central Asturian Coal Basin (NW Spain). *International Journal of Coal Geology* 57, 211-242.

- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., 1980. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1787-1800.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy, M., Albrecht, C., Cornford, C., De Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E., Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkötter, J., Speers, G. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiles and Sons. New York, pp. 504-512.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., 1982. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1831-1848.
- Román-Ramos, J.R., Holguín-Quiñones, N., 2001. Subsistemas generadores de la región norte de Mexico. *Boletín de la Asociación Mexicana Geólogos Petroleros* 49, 68-84.
- Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., Izart, A., Elie, M., Kortensky, J., Panova, E.A., Sotirov, A., Zhykaliak, M.V., 2003. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for palaeoecology. *International Journal of Coal Geology* 55, 225-259.
- Sáenz de Santa-María, J.A., Luque, C., Gervilla, M., Laveine, J.P., Loboziak, S., Brousmiche, C., Coquel, R., Martínez-Díaz, C., 1985. Aportación al conocimiento estratigráfico y sedimentológico del Carbonífero productivo de la Cuenca Central Asturiana. *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 1, pp. 303-326.
- Sánchez de la Torre, L., Águeda-Villar, J., Colmenero-Navarro, J.R, González-Lastra, J., Salvador-González, C., Martín-Llaneza, J., Barba-Regidor, P., 1985. Evolución sedimentaria del Carbonífero en la Cuenca Central de Asturias. *Compte Rendu du Dixième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère 1983*. Madrid, Espagne, 3, pp. 187-196.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., 1998. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. *Organic Geochemistry* 29, 137-154.
- Shymanovskyy, V.A., Sachsenhofer, R.F., Izart, A., Li, Y., 2004. Numerical modelling of the thermal evolution of the northwestern Dniepr-Donets Basin (Ukraine). *Tectonophysics* 381, 61-79.



- Spiering, E.D., Perida, L.R., Maldonado, C., Gonzales, S., Garcia, J., Varela, A., Arias, D., Martin-Izard, A., 2000. The gold belts of western Asturias and Galicia (NW Spain). *Journal of geochemical exploration* 71, 89-101.
- Strehlau, K., 1990. Facies and genesis of Carboniferous coal seams of Northwest Germany. *International Journal of Coal Geology* 15, 245-292.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 1559-1570.
- Sykes, R., Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1441-1455.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology: A New Handbook Incorporating Some Revised Parts of Stach's Textbook of Coal Petrology with contributions of Glick, D.C., Davis, A., Smyth, M., Swain, D.J., Vanderbroucke, M., Espitalie, J. Gebruder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, pp. 371-391.*
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1992. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. 2nd edition. Springer-Verlag, New York, 720 p.*
- Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Ragmar-Heum O., Audibert, A., 1988. Kinetic modelling of oil cracking. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Editeurs), *Advances in Organic Geochemistry 1987. Part II. Analytical geochemistry. Organic Geochemistry* 13, 857-868.
- Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W., 1994. Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4689-4702.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Editeur), *Biological markers in the sedimentary record. Elsevier, Amsterdam, pp.1-42.*
- Wagner, R.H., 1985. Upper Stephanian stratigraphy and palaeontology of the Puertollano basin, Ciudad Real, Spain. In : Lemos de Sousa, M.J., Wagner, R.H. (Editeurs), *Papers on the Carboniferous of the Iberian Peninsula (Sedimentology, stratigraphy, palaeontology, tectonics and geochronology). Anais Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal, Suppl. 1983, 64, pp. 171-231.*
- Wan Hasiyah, A., 2001. Suberinite - bituminite and phlobaphinite - inertinite associations in the oil - generating coals of Northwest Borneo. In:

- Petersen, H.I. (Editeur), Abstracts of The Society for Organic Petrology (TSOP) / International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). The 53rd meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology. Copenhagen, Denmark, pp. 146-151.
- Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology* 50, 317-361.
- Winkler, H.G.F., 1979. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Fifth Edition, Springer-Verlag, New York, 348 p.
- Wüst, R.A.J., Bustin, R.M., 2001. Low-ash peat deposits from a dendritic, intermontane basin in the tropics: a new model for good quality coals. *International Journal of Coal Geology* 46, 179-206.
- Wüst, R.A.J., Hawke, M.I., Bustin, R.M., 2001. Comparing maceral ratios from tropical peatlands with assumptions from coal studies: do classic coal petrographic interpretation methods have to be discarded?. *International Journal of Coal Geology* 48, 115-132.
- Wüst, R.A.J., Ward, C.R., Bustin, R.M., Hawke, M.I., 2002. Characterization and quantification of inorganic constituents of tropical peats and organic-rich deposits from Tasek Bera (Peninsular Malaysia): implications for coals. *International Journal of Coal Geology* 49, 215-249.

## **VI. Conclusions**

## **VI. Conclusions**

### **VI.1 Le Bassin Carbonifère Central des Asturies**

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies présente de couches de charbons du Moscovien Supérieur avec un rang qui varie du charbon bitumineux avec une teneur élevée de volatiles jusqu'aux semi-anthracite et anthracite.

Les résultats pétrographiques et géochimiques de ce travail montrent trois populations de charbon qui peuvent être différenciées dans ce bassin: la première population représente le début de la fenêtre à huile (essentiellement vers le nord du bassin); la deuxième population est dans la fenêtre à huile mais elle montre une rétention des hydrocarbures et le commencement de son expulsion (principalement dans le centre du bassin); et la troisième population reste dans la fenêtre à gaz mais elle montre clairement une expulsion des hydrocarbures (primordialement vers le sud du bassin).

Pour ce bassin, les résultats géochimiques confirment une matière organique de type III et suggèrent un potentiel adéquat de génération de gaz.

Les résultats de la pétrographie organique sur les échantillons de ce bassin signalent un environnement de marécage avec un faciès riche en vitrinite, une teneur en cendres variable, et une teneur en soufre faible, localisé sur une plaine deltaïque avec un niveau phréatique relativement élevé.

Les biomarqueurs dans le bassin montrent également un rapport pristane/phytane élevé, en suggérant une augmentation de ce rapport à cause des phénomènes diagénétiques; et un rapport des diterpanes élevé suggérant un niveau phréatique élevé et un climat humide.

Les résultats de la stratigraphie séquentielle pour ce bassin indiquent que l'épaisseur maximale de charbon est localisée pendant la période maximale de faciès continental et minimale de faciès marins.

La variation du rang du charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies montre une direction N-S.

La variation observée du rang du charbon dans ce bassin ne peut pas être expliquée sur la base d'une évolution organique seulement provoquée par un gradient géothermique puisque ces variations ne sont pas ponctuelles ou locales et sont liées à l'effet d'un deuxième événement additionnel.

La corrélation entre cette tendance du rang du charbon et les paléotempératures calculées de différentes manières fut menée en suivant

- le procédé de Bostick et al. (1979) pour différentes durées de température maximale,
- de Disnar (1986) en utilisant les données du Rock-Eval,
- de Barker et Goldstein (1990), et Barker et Pawlewicz (1986, 1994) en utilisant leur formule pour le pouvoir réflecteur de la vitrinite et la "Th" en °C des inclusions fluides dans la calcite,
- et de Sweeney et Burnham (1990) en utilisant leur réaction d'Arrhenius avec une distribution des énergies d'activation.

Les paramètres préalables suggèrent un gradient thermique régional qui pourrait être décrit par l'addition d'un gradient géothermique normal de durée longue plus un flux thermique igné de durée courte depuis la région sud.

Les résultats des paléotempératures calculées montrent que le gradient thermique igné est plus récent que le plissement dans ce bassin, mais plus ancien que les chevauchements dans les Montagnes Cantabriques.

Pour le Bassin Carbonifère Central des Asturies, la simulation des paléotempératures autour d'un granite fut calculée et une coupe fut construite et comparée avec les cartes de paléotempératures obtenues par différentes méthodes. La profondeur de 2 km dans cette coupe construite pour une durée d'échauffement de 1 Ma et une épaisseur de 10 km de granite est compatible avec les températures de la carte produite par la méthode de Barker et Goldstein (1990), tandis que une profondeur de 1 km est aussi compatible avec la carte produite par la méthode de Sweeney et Burnham (1990) pour 5 Ma.

En tenant compte de la localisation et de la forme de cette anomalie thermique dans ce bassin, le métamorphisme de contact autour du granite fut l'explication la plus adéquate pour le métamorphisme du charbon, plus que l'hypothèse de flux des fluides hydrothermaux proposée par Hower et Gayer (2002) pour d'autres bassins d'avant-pays.

Par ailleurs, la pyrolyse confinée a permis de simuler l'évolution naturelle d'un charbon Asturien bitumineux avec une teneur élevée en volatiles avec l'augmentation de la température et du temps. Cette expérience a permis d'observer les changements chimiques et physiques dans le charbon original avec l'augmentation de la maturation, par exemple, la porosité, le pouvoir réflecteur de la vitrinite et l'augmentation de l'aromatisation.

Le modèle cinétique METAGAZ utilisé dans ce travail permet de reconnaître l'évolution de la maturation thermique de la matière organique des charbons étudiés. Le modèle donne des paramètres géochimiques simulés (%R<sub>r</sub>, T<sub>max</sub>) qui caractérisent la transformation du kérogène sous

l'action de la température et du temps. Particulièrement, ce modèle tient compte de la production des hydrocarbures en fonction de la composition du charbon en considérant les énergies d'activation reconstruites à partir de la composition macérale.

La distribution spatiale du gaz généré dans le bassin, en fonction de la profondeur, fut obtenue à partir des résultats du pouvoir réflecteur de la vitrinite et de la maturation artificielle. Le calcul fut accompagné de l'estimation de l'évolution des paléotempératures en tenant compte de l'histoire thermique du bassin.

Un bilan de masse et d'énergie total à partir de ces résultats a permis d'évaluer la teneur en gaz exploitable réel en fonction de la profondeur et de la situation géographique des couches de charbon dans le Bassin Carbonifère Central des Asturies. Cette méthode peut être utilisée si la génération des hydrocarbures par le modèle de simulation METAGAZ-1D et par la maturation artificielle est comparée avec les quantités de gaz adsorbées par le charbon.

Les résultats montrent le plus important potentiel de gaz et indirectement, de stockage du gaz, en profondeur au nord du Bassin Carbonifère Central des Asturies, et/ou au sud près de la surface si le gaz ne fut pas perdu dans l'atmosphère pendant le soulèvement.

## **VI.2 Le Bassin de Sabinas - Piedras Negras**

Les résultats pétrographiques de ce travail pour le bassin Sabinas - Piedras Negras montrent la présence importante de bitumes et pyrobitumes dans ses principales roches mères (les Formations Eagle Ford, La Peña et La Casita ) et signalent une évolution avancée de la matière organique pour ces échantillons du bassin (principalement, fenêtre à gaz).

Les résultats pétrographiques et géochimiques indiquent que ce bassin contient une teneur principale de matière organique type III avec une teneur moins faible de matière organique type II.

Cette première approche de la modélisation du bassin réalisée dans Sabinas - Piedras Negras, Coahuila, suggère que les valeurs de flux de chaleur d'aujourd'hui diminuent du centre de ce bassin vers les limites.

La modélisation de l'histoire thermique du Bassin de Sabinas - Piedras Negras signale qu'une anomalie thermique aiderait à expliquer les profils de maturation observés dans ce bassin. Cet événement thermique serait lié à l'occurrence des corps magmatiques intrusifs.

L'épaisseur des dépôts déterminés avec le modèle paraît favoriser l'hypothèse d'une évolution d'avant-pays pour le Bassin de Sabinas - Piedras Negras durant le Crétacé tardif et le Paléocène précoce.

Les socles en horsts localisés vers l'est du bassin paraissent induire un contrôle sur la sédimentation et causer une diminution d'épaisseur dans cette partie du bassin.

La génération des hydrocarbures dans ce bassin fut principalement produite par la phase d'enfouissement car l'anomalie thermique paraît ne pas induire une augmentation significative dans les quantités des hydrocarbures générés. Spécifiquement, dans la région de Monclova, Coahuila, les Formations Eagle Ford, La Peña et La Casita auraient produit du gaz et de l'huile en proportion faible.

Tous les résultats simulés avec le modèle EASY%Ro sont concordants avec les observations pétrographiques réalisées sur les roches mères (principalement, La Casita, La Peña et Eagle Ford) dans ce bassin.

Ces résultats furent obtenus par la modélisation 1D et dans une future étude, ils seront inclus dans la modélisation 2D où d'autres phénomènes seront intégrés (par exemple, la migration des fluides, la fracturation et la surpression).

### **VI.3 Perspectives**

En plus d'apporter quelques données pour la prospection des hydrocarbures, cette étude signale l'importance de continuer la recherche dans les bassins charbonniers pour:

- Intégrer, avec efficacité et efficacie, les données de la pétrographie organique et de la géochimie avec les résultats d'autres techniques (d'isotopes, d'inclusions fluides, de traces de fission, etc.) pour la meilleure connaissance des procédés physiques et chimiques pendant la génération des hydrocarbures.
- Comprendre plus précisément les mécanismes d'expulsion et de migration des hydrocarbures dans ces types de bassins.
- Signaler l'importance d'incorporer la variation du flux thermique dans les modèles d'évaluation des bassins sédimentaires. La modélisation de la paléothermicité 1D et 2D du bassin des Asturies reste à faire.
- Obtenir des données très fiables pour réaliser la modélisation 2D et 3D des bassins sédimentaires. Par exemple, des données minières sur les quantités de gaz réellement mesurées dans les mines des Asturies seraient nécessaires pour tester notre modèle.

- Rechercher les équations qui incorporent les variations du flux thermique durant la modélisation, par exemple dans les énergies d'activation.
- Appliquer ces connaissances dans d'autres domaines de la géologie, par exemple, dans le stockage du CO<sub>2</sub>.

## **Bibliographie**

- Barker, C.E., Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to vitrinite reflectance geothermometer. *Geology* 18, 1003-1006.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1986. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter. In: Bunterbarth, G., Stegena, L. (Editeurs), *Paleothermics*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, pp. 79-93.
- Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures – A Comparison of Methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Editeurs), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter. Applications and limitations*. American Chemical Society. Symposium Series 570, Washington, U.S.A., pp. 216-229.
- Bostick, N., Cashman, S., McCulloh, T., Wadell, C., 1979. Gradients of vitrinite reflectance and present temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Oltz, D.F. (Editeur), *Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals*. Pacific Section, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Los Angeles, pp. 65-96.
- Disnar, J.R., 1986. Déterminations de paléotempératures maximales d'enfouissement de sédiments charbonneux à partir de données de pyrolyse. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II, Paris*, 303, 691-696.
- Hower, J.C., Gayer, R.A., 2002. Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coalfields. *International Journal of Coal Geology* 50, 215-245.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 1559-1570.





## Liste de publications

1. **Piedad-Sánchez, N.**, Izart, A., Martinez, L., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., 2004a. *Paleothermicity in the Central Coal Basin of the Cantabrian Mountains (Spain)*. International Journal of Coal Geology 58, 205-229.
2. **Piedad-Sánchez, N.**, Suárez-Ruiz, I., Martinez, L., Izart, A., Elie, M., Keravis, D., 2004b. *Organic petrology and geochemistry of the Carboniferous coal seams from the Central Asturian Coal Basin (NW Spain)*. International Journal of Coal Geology 57, 211-242.
3. **Piedad-Sánchez, N.**, Martínez, L., Izart, A., Suárez-Ruiz, I., Elie, M., Menetrier, C., (submitted). *Artificial maturation of a high volatile bituminous coal from Asturias (NW Spain) in a confined pyrolysis system: petrographic study and numerical simulation of the vitrinite reflectance,  $T_{max}$  maturation parameters, and gas production*. Journal and Analytical and Applied Pyrolysis.
4. Menetrier, C., **Piedad-Sánchez, N.**, Martínez, L., Izart, A., Elie, M., Suárez-Ruiz, I., Ziga-Rodriguez, G., (submitted). *Thermal history and hydrocarbon generation in the Sabinas - Piedras Negras Basin: a scale 1D modeling basin study*. AAPG Bulletin.



Monsieur PIEDAD – SANCHEZ Noé

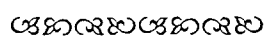
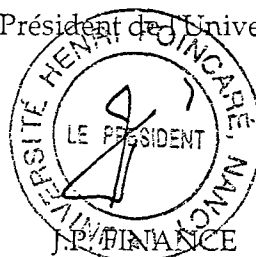
DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en GEOSCIENCES - ENVIRONNEMENT

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N°971

Nancy, le 15 Novembre 2004

Le Président de l'Université





## Résumé

C'est la meilleure connaissance de la transformation et de l'évolution de la matière organique pendant la génération des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires qui permettra d'améliorer la prospection du gaz naturel. En envisageant ce problème géologique, l'influence thermique sur la matière organique fut analysée dans deux bassins présentant des caractéristiques différentes (l'âge, la composition de la matière organique, la lithostratigraphie, la profondeur, l'épaisseur des couches de roches, la maturation de la matière organique, etc.) afin de comprendre les processus naturels dans la génération de l'huile et du gaz. Pour étudier ce phénomène géologique, ce travail présente pour la première fois l'étude de la composition chimique et macérale, du rang du charbon et des caractéristiques géochimiques de la matière organique sur les deux bassins sédimentaires: Le Bassin Carbonifère Central des Asturies (Espagne), et le Bassin Sabinas - Piedras Negras (Mexique). Une approche pour élucider l'histoire thermique et l'évolution de la matière organique à travers la modélisation 1D dans les deux bassins est aussi développée.

Le Bassin Carbonifère Central des Asturies représente un district minier charbonnier important où les charbons vont des charbons bitumineux avec une teneur élevée en matière volatile à l'antracite. L'étude pétrographique et géochimique dans cette région a montré que les charbons correspondent à l'intervalle de la génération de l'huile et du gaz avec une expulsion efficace de l'huile, et ont été formés dans un environnement de marécage avec un faciès riche en vitrinite, une teneur en soufre et en cendres faible et une teneur variable en matière minérale. Pour la reconstruction paléoenvironnementale, les biomarqueurs suggèrent un marécage avec un niveau phréatique relativement haut et un climat humide. Le rang du charbon, la réflectance de la vitrinite et la teneur en matières volatiles dans le bassin montrent une tendance N-S qui peut être corrélée avec les paléotempératures calculées dans ce travail. Ces données suggèrent l'influence de deux gradients thermiques dans la région: Un gradient thermique normal de durée grande et un gradient thermique oblique de durée courte à cause d'un pluton. L'évolution des macéraux du bassin fut observée dans les résidus solides à travers la maturation artificielle: La pétrographie montre que la porosité, la taille du pore, la teneur en vitrinite et en inertinite, et le pouvoir réflecteur de la vitrinite augmentent quand la durée et la température s'accroissent pendant l'expérience. Le modèle METAGAZ-1D fut utilisé pour simuler la production des hydrocarbures dans ce bassin.

Le Bassin Sabinas - Piedras Negras est une région gazière importante et au travers des données de la réflectance de la vitrinite et de la modélisation cinétique des roches mères principales, le bassin montre une diminution du flux de chaleur mesuré depuis le centre vers ses limites. Les épaisseurs des dépôts déterminés avec le modèle suggèrent une évolution d'avant-pays pendant le Crétacé tardif et le début du Paléocène pour ce bassin. Les horsts de socle localisés dans la partie est du bassin paraissent avoir contrôlé la sédimentation et ont diminué les quantités des dépôts dans cette zone. L'histoire thermique simulée indiquerait une anomalie thermique qui expliquerait les profils de maturation observés dans ce bassin. Ce gradient thermique est lié aux corps intrusifs, particulièrement dans la région de Monclova, Coahuila. La simulation et les observations pétrographiques dans ce bassin suggèrent que la génération des hydrocarbures fut principalement provoquée par l'enfouissement, tandis que l'anomalie thermique n'a pas induit une augmentation significative de la production des hydrocarbures.

Ce travail montre l'importance de l'étude de l'évolution thermique dans les bassins sédimentaires et contribuera aux futures études géologiques complémentaires dans les bassins, et spécifiquement à la prospection des hydrocarbures.

**Mots clés:** Carbonifère, Pennsylvanien, Bassin Carbonifère Central des Asturies, Espagne, Bassin Sabinas - Piedras Negras, Mexique, charbon, pétrographie, géochimie, biomarqueur, paléotempérature, maturation artificielle, pyrolyse confinée, simulation cinétique, gaz de charbon, histoire thermique, génération des hydrocarbures, modélisation 1D.