



HAL
open science

Histoire thermique et interactions fluides-roches dans l'Est du Bassin de Paris

Thomas Blaise

► **To cite this version:**

Thomas Blaise. Histoire thermique et interactions fluides-roches dans l'Est du Bassin de Paris. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0238 . tel-01749630

HAL Id: tel-01749630

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749630>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



G2R

Géologie et Gestion des Ressources
minérales et énergétiques



ANDRA

La maîtrise des déchets radioactifs

Ecole doctorale **RP2E** (Ressources, Produits, Procédés et Environnements)
Collegium Sciences et Technologies
Laboratoire **G2R** (Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques), BP 70239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 03/12/12

Pour l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lorraine

(Spécialité : Géosciences)

Par

Thomas BLAISE

Histoire thermique et interactions fluides-roches dans l'Est du Bassin de Paris

Composition du Jury :

Rapporteurs :	Martin MAZUREK François ROURE	Professeur, Université de Berne (Suisse) Professeur IFP-EN, Université d'Utrecht (Pays-Bas)
Directeur de thèse : Codirecteur de thèse :	Michel CATHELIN Alain IZART	Directeur de Recherche CNRS, UdL Maître de conférences HDR, UdL
Examineurs :	François GUILLOCHEAU Yves GERAUD	Professeur, Université de Rennes 1 Professeur, UdL (ENSG)
Invités :	Maurice PAGEL Philippe LANDREIN	Professeur, Université Paris-Sud Ingénieur géologue ANDRA

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'UMR G2R «Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques» (désormais GéoRessources) dans le cadre des activités de recherche du GdR FORPRO. Il a été entièrement financé par l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Je souhaite remercier l'Andra pour m'avoir permis d'effectuer ce doctorat dans les meilleures conditions.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail : Martin Mazurek (Université de Berne), François Roure (IFP-EN), François Guillocheau (Université de Rennes), Yves Géraud (ENSG), Maurice Pagel (Université de Paris Sud) et Philippe Landrein (Andra).

J'ai eu la chance, durant ces trois années, de travailler avec de nombreux chercheurs de l'UMR G2R qui ont grandement contribué à cette étude :

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Michel Cathelineau, directeur de thèse, pour m'avoir transmis une partie de son expérience, de ses connaissances et de sa créativité, et qui m'a permis d'aller toujours plus loin dans ma réflexion. Egalement, à Alain Izart, co-directeur de thèse, pour m'avoir patiemment formé à l'étude des bassins, depuis la description des échantillons jusqu'à la modélisation.

Un grand merci également à Raymond Michels, pour l'intérêt porté à mon travail et son aide précieuse pour l'interprétation des données géochimiques et pour les corrections d'articles ; à Cédric Carpentier, pour avoir éclairé ma lanterne sur la sédimentologie du bassin de Paris et pour sa patience dans l'interprétation des données (notamment pour les terres rares...) ; à Alexandre Tarantola pour m'avoir, entre autre, transmis le savoir-faire suisse de la conception des figures et pour m'avoir appris à rester humble devant la ligne d'extraction de l'hydrogène ; à Marie-Christine Boiron pour ses encouragements et ses corrections ; à Christian Hibsich pour sa grande connaissance du terrain et pour la nomenclature détaillée des échantillons collectés ; à Yueming Lu pour tout le boulot fait à deux en début de thèse ; à Yann Hautevelle pour m'avoir aidé à décortiquer les chromatogrammes.

Ce travail est également le fruit de nombreuses autres collaborations. Je tiens ainsi à remercier :

Maurice Pagel, pour m'avoir pleinement intégré dans le programme de recherche TAPSS 2000 autour du forage profond, notamment en me confiant la responsabilité de l'article de synthèse sur la paléo-thermicité. Merci pour tout.

Norbert Clauer, pour tous les résultats acquis sur les illites, qui constituent un socle majeur de ce travail de thèse. Merci pour vos idées, vos corrections et vos encouragements.

Philippe Boulvais, pour m'avoir accueilli à Rennes, prêté des draps, initié à l'analyse isotopique des carbonates et m'avoir incité à enlever presque toute trace de texte sur les diapos des présentations.

Isabelle Techer, pour m'avoir accueilli à Nîmes et pour m'avoir appris à apprivoiser le triton.
Isabel Suarez-Ruiz, pour m'avoir accueilli à Oviedo, initié à la pétrographie et à la nomenclature obscure des macéraux.

Un grand merci à Philippe Landrein de l'Andra, qui a assuré le lien entre le doctorant perdu dans les données géochimiques et les préoccupations plus concrètes de l'agence. Merci également à Laetitia Moyemont, grâce à qui les ordres de missions ont été réglés en trois clics (désolé pour les demandes de dernière minute...).

Un grand merci à Christian France-Lanord qui m'a permis de travailler dans le laboratoire des isotopes stables du CRPG. Un grand merci à Thomas Rigaudier pour les dépannages en tous genres et pour sa patience.

Je remercie tous les chercheurs impliqués dans le programme TAPSS 2000 pour les échanges m'ayant permis de voir bien plus loin que mon sujet de thèse.

Je souhaite remercier les nombreuses personnes qui ont fait de ces trois années passées au laboratoire une expérience inoubliable : Marie-Camille et ses recettes, Antonin et Julien pour tous leurs conseils. Tous mes amis thésards, ceux entrés au labo en même temps que moi (Lucille, Stéphanie, Manu, Anthony, Yueming, Philippe, Wilfried), les plus vieux déjà docteurs (Mathieu, Apolline, Askar, Pascale...) et les jeunots (Andreï, Vanessa, Aurélien, Christophe, Maxime, Julien, Clément...). Merci à Emilie pour sa bonne humeur communicative (bonne thèse canadienne !).

Un grand merci à Patrick Lagrange, Laurence Moine et Marie-Odile Campadiou. Merci à Jacques Pironon et à Luis Martinez pour l'intérêt porté à mon sujet.

Ma connaissance du bassin de Paris s'est considérablement élargie grâce aux anciens du laboratoire GES, Jacques Le Roux, Micheline Hanzo et Marc Durand.

Je remercie Cédric Lheur pour m'avoir fait partager une partie de sa connaissance des gîtes miniers vosgiens et pour m'avoir fait visiter la mine de sel de Varangéville.

Merci à tous les stagiaires qui ont travaillé sur la diagénèse du bassin de Paris ou sur les Vosges : Rémi, Julie, Sam et Sofia. Et bien sûr, Jean-Philippe Blouet et ses nodules et ammonites (bonne thèse !).

Un immense merci à Clémence.

Un autre immense merci à mes amis et à ma famille, en particulier à ma sœur Camille et aux nouveaux arrivés, Luis et Jules. Je n'oublie pas ici mon père qui m'a transmis son goût de la nature. Enfin, un dernier immense merci à ma mère qui a toujours su me conseiller et qui m'a encouragé durant ces trois années et toutes celles qui précèdent.

Avant-propos

Ce travail de thèse est le fruit de plusieurs collaborations, et certaines données présentées dans ce mémoire n'ont pas été acquises par l'auteur. Avant la lecture du manuscrit, il convient de préciser les différentes contributions :

Chapitre II : Intercalibration des géothermomètres et paléo-thermicité :

- Les résultats exposés concernant les assemblages de minéraux argileux dans le Trias ont été acquis par Abderrazak El Albani et Florian Ploquin (HydrASA).
- Les données traces de fission dans l'apatite ont été acquises par Jocelyn Barbarand (IDES).
- Les données sur les assemblages de minéraux magnétiques nanométriques ont été acquises par Myriam Kars et Charles Aubourg (LFC-R).

Chapitre IV : Evolution paléo-hydrologique des aquifères du Jurassique moyen et supérieur : signatures isotopiques (O, C, Sr) des calcites authigènes :

Certaines données ont été acquises par Philippe Boulvais (Géosciences Rennes) et Isabelle Techer (GIS).

Chapitre VIII : Datation K – Ar des illites authigènes :

Les quantifications des éléments majeurs et traces, ainsi que les données isotopiques sur l'argon ont été acquises par Norbert Clauer (LHyGES). Les compositions isotopiques en oxygène des fractions fines riches en illite ont été acquises par Philippe Boulvais.

Résumé

A l'Est du Bassin de Paris, la superposition de roches sédimentaires aux propriétés hydrauliques, thermiques et mécaniques contrastées forme un système géologique compartimenté. En particulier, les séries aquifères du Jurassique moyen et supérieur et du Trias (faciès Buntsandstein) sont séparées par des niveaux aquitards constitués d'évaporites et d'argiles, parmi lesquelles la succession callovo-oxfordienne épaisse de 150 m, sélectionnée par l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Retracer l'histoire thermique des séries sédimentaires mésozoïques et lier cette histoire aux processus d'interactions fluides-roches ayant modifié les propriétés pétrophysiques des formations perméables constitue la problématique centrale de ce travail de thèse. Une étude pluridisciplinaire a ainsi été entreprise afin de répondre à cette problématique.

L'évolution des géothermomètres organiques (réflectance de la vitrinite, isomérisation des biomarqueurs moléculaires) le long d'un profil de 2000 m traversé par le forage profond EST433 permet d'apporter des contraintes sur les modèles thermiques 1D et 2D. Au niveau de la zone de transposition, la maturité des matières organiques sédimentaires est atteinte vers 1400 m de profondeur (Keuper). Les températures maximales d'enfouissement sont de 50 ± 5 °C dans les marnes du Callovo-Oxfordien et de 92 ± 5 °C dans les grès du Trias. Ces valeurs attestent d'un sur-enfouissement, possiblement lié aux dépôts de craie durant le Crétacé supérieur, dont l'épaisseur est estimée entre 200 et 400 m.

Les propriétés physico-chimiques des paléo-fluides ayant percolé dans les aquifères carbonatés du Jurassique moyen et supérieur sont recherchées à l'aide des teneurs en éléments traces et de la composition isotopique des phases minérales authigènes. Les signatures en $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des calcites en remplissage de géodes et fractures révèlent que les eaux à l'origine des cristallisations d'âge Cénozoïque sont principalement d'origine météorique. Le déséquilibre isotopique en strontium entre les paléo-fluides et les carbonates marins percolés est en relation avec les ratios fluides/roches élevés et le dynamisme des circulations durant l'ouverture d'un réseau de fractures au tertiaire. L'obtention des premiers spectres de terres rares par analyse *in situ* (LA-ICP-MS) des ciments carbonatés montre que les lanthanides sont transférés à très petite échelle durant les processus de dissolution/recristallisation. L'estimation de la salinité des eaux piégées en inclusions dans les minéraux authigènes permet de retracer l'évolution de la nature des paléo-fluides au cours du temps. En particulier, il est montré que les eaux à l'origine des paragenèses à calcédoine-quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien, ainsi que de la célestine et des premières générations de calcite dans le Dogger, étaient des saumures de concentrations variables en chlore (de 300 à 3800 mmol.l⁻¹), traduisant une dilution plus ou moins marquée. Ces saumures ont été progressivement remplacées par les eaux météoriques durant le Crétacé. Les inclusions fluides piégées dans les calcites d'âge Cénozoïque montrent des concentrations en chlore très faibles à nulles, démontrant que l'eau à l'origine des cristallisations était purement d'origine météorique, n'ayant pas interagi avec les séries triasiques. Les premières valeurs de δD des eaux piégées

en inclusions dans les calcites authigènes sont documentées, les paléo-fluides étant légèrement enrichis en deutérium par comparaison aux eaux souterraines actuelles. Les couples $\delta D - \delta^{18}O$ ont été utilisés pour déterminer les températures de cristallisation en considérant une eau d'origine météorique : celles-ci sont estimées entre 25 et 35 °C dans l'Oxfordien et entre 30 et 55 °C dans le Dogger.

Les grès du Trias moyen et inférieur (faciès Buntsandstein), enfouis à 1850 – 2000 m de profondeur au niveau de la zone de transposition, constituent le troisième aquifère étudié. Ces séries silicoclastiques ont été intensément affectées par les processus d'interactions fluides-roches, dont les témoins sont les surcroissances de quartz et de feldspath potassique (adulaire), et la cristallisation d'illite en filaments et lattes au sein de l'espace poral. Ces illites authigènes ont été extraites et séparées par classes granulométriques, jusqu'aux fractions les plus fines techniquement séparables, inférieures à 0.02 μm . Les datations K-Ar des différentes fractions documentent deux périodes de cristallisation à 179.4 ± 0.8 Ma et 149.4 ± 0.3 Ma, respectivement durant le Lias et à la période fini-Jurassique / début Crétacé. Ces âges correspondent aux périodes du rifting de l'Atlantique durant lesquelles des minéralisations sont reconnues à l'échelle de l'Europe de l'Ouest. La présence d'illite authigène dans les grès du Trias de l'Est du Bassin de Paris tend à montrer que ces événements géodynamiques ont pu se traduire par des percolations de fluides et/ou par des flux de chaleur temporellement anormaux même dans les zones considérées comme abritées des manifestations tectoniques.

Abstract

In the eastern Paris Basin, the succession of sedimentary rocks with variable hydro-thermo-mechanical properties leads to a compartmentalization of the system. Three aquifer units – the Middle and Upper Jurassic limestones and the Lower Triassic sandstones – are apart from each other by very low-permeable evaporites and clay-rich successions, among which the Callovian-Oxfordian claystones currently investigated by the French national radioactive waste management agency (Andra). This PhD thesis deals with the thermal history reconstruction and the fluid-rock interactions in the Mesozoic series through a multidisciplinary approach.

Organic thermal indicators, such as vitrinite reflectance and biomarker isomerization ratios, show a regular evolution with depth in the 2000 m deep EST433 well, maturity being reached at around 1400 m depth (Upper Triassic). Thermal modeling indicates that the Callovian-Oxfordian claystones and the Lower Triassic sandstones experienced maximum burial temperatures of 50 ± 5 °C and 92 ± 5 °C, respectively. Such temperatures are interpreted as a result of an overburden, likely reached during the late Cretaceous period associated with chalk deposits, which thickness is estimated between 200 and 400 m.

Major and trace element concentrations (including REE) and isotopic compositions of authigenic minerals were used to estimate the origin of paleo-fluids and their evolution through water-rock interactions. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of calcite infilling vugs and fractures in the Jurassic limestones reveal that waters involved in late calcite crystallization (Cenozoic) were of meteoric origin. Sr isotopic disequilibrium between waters and host limestones is related to high fluid-rock ratios and highly dynamic flows linked to the opening of a fracture network during the Cenozoic. For the first time, *in situ* REE distribution in carbonate cements were acquired by laser ablation-ICP-MS, showing that these elements are transferred at the mineral scale during dissolution / recrystallization processes. Estimation of chlorine concentration in fluid inclusions trapped in quartz-celestite assemblages at the top of the Callovian-Oxfordian and in celestite-calcite assemblages in the Middle Jurassic limestones reveals that a brine was involved in these crystallizations. The large range of chlorine concentrations, from 300 to 3800 mmol.l⁻¹, suggests a progressive dilution of the brines, as a result of meteoric water introduction during the Cretaceous. Fluid inclusions trapped in calcite crystallized during the Cenozoic show negligible chlorine contents, thus invalidating the hypothesis of cross-formational flows from the Triassic to the Middle and Upper Jurassic aquifers. This study documents the first systematic δD measurements of water trapped as fluid inclusions in authigenic calcite crystals in the Paris Basin. Paleo-waters were slightly enriched in deuterium in comparison with present-day groundwaters. δD - $\delta^{18}\text{O}$ pairs were used to estimate the crystallization temperatures, ranging from 25 to 35 °C in the Oxfordian and from 30 to 55 °C in the Middle Jurassic.

The Middle to Lower Triassic sandstones (Buntsandstein facies), buried at 1850 – 2000 m depth were strongly affected by dissolution / recrystallization, with quartz overgrowths, newly-formed K-feldspar rims (adularia) and an extensive illitization. Authigenic illite of various morphologies (hexagonal plates, with epitaxial crystallization of laths and/or fibers) were extracted and separated into several size fractions, until the finest technically separable fractions smaller than 0.02 micrometers. K-Ar dating documents two periods of crystallization at 179.4 ± 0.8 Ma and 149.4 ± 0.3 Ma. These ages fit with identified episodes of successive opening stages of the central Atlantic Ocean, thus suggesting that fluid circulations and/or abnormal heat flows were favoured during these major geodynamical events, even in a quiescent area of the basin.

Sommaire Général

Introduction générale.....	16
1. Contexte général de l'étude	18
2. Etat des connaissances	19
3. Problématique de la thèse et axes de recherche.....	23
4. Contexte géologique, structural et stratégie d'échantillonnage.....	27
5. Composition du mémoire de thèse	42
PARTIE 1 : Géothermométrie	44
CHAPITRE I : Sources des matières organiques sédimentaires et enregistrement thermique	49
CHAPITRE II : Intercalibration des géothermomètres et paléo-thermicité	81
CHAPITRE III : Modélisation thermique : de l'échelle du puits à celle du bassin.....	114
PARTIE 2 : Interactions fluides/roches	150
CHAPITRE IV : Evolution paléo-hydrologique des aquifères du Jurassique moyen et supérieur : signatures isotopiques (O, C, Sr) des calcites authigènes.....	155
CHAPITRE V : Evolution de la composition des eaux porales dans les aquifères jurassiques : salinités et rapports D/H des inclusions fluides dans les minéraux authigènes (calcite, quartz, célestine)	182
CHAPITRE VI : Les terres rares, traceurs des interactions fluides/roches	208
CHAPITRE VII : Authigenèse minérale dans les grès du Trias	226
CHAPITRE VIII : Datation K-Ar des illites authigènes	243
Conclusion générale	265
Conclusions.....	267
Perspectives	280
Conclusions méthodologiques	282
Références bibliographiques	285
Annexes	330
Annexe 1 : Données d'entrée utilisées pour les modèles thermiques 1D et 2D	331
Annexe 2 : Modélisation thermique 2D du Bassin de Paris : résultats complémentaires ..	336

Liste des figures

Introduction générale

Figure in-1. Méthodologie globale de l'étude	26
Figure in-2. Carte géologique du Bassin de Paris, localisation des accidents majeurs et transect W-E montrant également les bassins permien et carbonifères	28
Figure in-3. Principaux domaines structuraux du socle varisque du Bassin de Paris	29
Figure in-4. Principales étapes de la structuration du Bassin de Paris	30
Figure in-5. Bloc diagramme représentant la zone d'étude et les principales failles « hercyniennes »	31
Figure in-6. Carte structurale de l'Est du Bassin de Paris	35
Figure in-7. Evénements géodynamiques et orientations des paléo-tenseurs dans l'Est du Bassin de Paris et comparaison avec d'autres régions d'Europe de l'Ouest	36
Figure in-8. Forages réalisés par l'Andra au sein ou à proximité de la zone de transposition	38
Figure in-9. Stratigraphie et mesures diagraphiques du forage EST433	39
Figure in-10. Forages réalisés dans la zone du laboratoire de Meuse / Haute-Marne	40
Figure in-11. Affleurements étudiés pour la caractérisation des matières organiques sédimentaires (étoiles noires) et des paléo-circulations de fluides (étoiles blanches).....	41

Partie 1 : Géothermométrie

Figure I-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and locations of the studied boreholes and outcrops	55
Figure I-2. Photomicrographs of the major organic components identified in lignite and wood fragment samples (no kerogen concentrates)	62
Figure I-3. Photomicrographs of the major organic components identified in samples from EST433 treated for kerogen concentrates	63
Figure I-4. Observation in fluorescence microscopy. Algae (Tasmanites-type) from Lower Toarcian shales (1034 m) with yellow-green fluorescence	64
Figure I-5. S ₂ (mg HC / g rock) versus TOC (wt.%) diagrams for EST433 core (A) and outcrop (B) samples	65
Figure I-6. Depth (m) versus measured huminite/vitrinite reflectance (%R _O) in the EST433 well	67
Figure I-7. Comparison between chromatograms of the oil used for the drilling of EST433 (A) and of two Callovian-Oxfordian samples, the first from EST433 (B, contaminated) and the second from HTM102 (C)	69
Figure I-8. Evolution of hopane (m/z 191) and sterane (m/z 217) distribution in the EST433 well	70
Figure I-9. Depth (m) versus (a) hopene/hopane, (b) $\beta\beta/(\beta\alpha+\alpha\beta)$ C ₃₁ Homohopane, (c) Ts/(Ts+Tm), (d) $22S/(22S+22R)$ C ₃₁ Homohopane, (e) $22S/(22S+22R)$ C ₃₂ Bishomohopane, and (f) $\alpha\alpha\alpha - 20S/(20S+20R)$ C ₂₉ sterane from the EST433 well	71

Figure I-10. Distribution of the C ₃₁ hopane isomerisation ratios at the eastern margin of the Paris Basin	76
Figure I-11. Depth (m) versus hopene/hopane, $\beta\beta/(\beta\alpha+\alpha\beta)$ C ₃₁ homohopane, Ts/(Ts+Tm), 22S/(22S+22R) C ₃₁ homohopane from i) outcrops, ii) CB1 and SGRA boreholes and iii) EST433 borehole. All samples from outcropping formations and from CB1 and SGRA were plotted at the depth of the time-equivalent formations in EST433.....	78
Figure I-12. Vitrinite reflectance %R _O versus 22S/(22S+22R) C ₃₁ Homohopane and $\alpha\alpha\alpha - 20S/(20S+20R)$ C ₂₉ sterane for EST433 samples (full lines) and for the Japan Miocene samples (dotted lines) after Sakata and Akiyama (1989)	79
Figure II-1. Simplified geological map of the Paris Basin with the location of the studied EST433 borehole. lithostratigraphic column with position of sampling and present-day thermal gradient	87
Figure II-2. Clay Diffractograms from Triassic samples	89
Figure II-3. SEM microphotograph showing illite in epitaxy on dickite and diffractograms of diverse % of dickite (D) and kaolinite (K) after Cassagnabère et al. (1999) (sample 1999.4 m).....	89
Figure II-4. Clay mineralogy of core samples from the Triassic	90
Figure II-5. Histogram of homogenization temperatures (Th °C) showing the distribution of 75 measurements obtained on bi-phased (L+V) fluid inclusions in halite from Keuper .	92
Figure II-6. Vitrinite reflectance (R _o %), hopane and sterane isomerization ratios, and the T _{max} parameter values from Rock-Eval pyrolysis as a function of depth	94
Figure II-7. Apatite fission track ages	96
Figure II-8. Evolution of the saturation isothermal remanent magnetization (SIRM) for two samples from the top (573 m) and the middle part (1186.05 m) of the EST433 borehole	100
Figure II-9. Thermal modeling.....	104
Figure II-10. Sensitivity of the model	105
Figure II-11. Thermal history reconstructed from apatite fission-track data	106
Figure II-12. Maximum burial gradient extracted from thermal modeling calibrated against organic matter maturation parameters	108
Figure II-13. Evolution of the PM parameter as a function of burial.....	110
Figure III-1. Localisation des profils sismiques modélisés	116
Figure III-2. Evolution de l'épaisseur de la tranche d'eau (m) en fonction du temps, estimée selon la nature des faciès	118
Figure III-3. Evolution dans le temps de la latitude du Bassin de Paris et estimation des températures de surface	119
Figure III-4. Evolution du flux de chaleur (mW/m ²) en fonction du temps	119
Figure III-5. Modèle de l'enfouissement du bassin	120
Figure III-6. Pressions hydrostatiques estimées	121
Figure III-7. Evolution des pressions lithostatiques au cours du temps	121
Figure III-8. Evolution des températures d'enfouissement au cours du temps	122

Figure III-9. Coupe Ouest-Est réalisée depuis le forage de Donnemarie-Dontilly jusqu'à la discordance Trias/Socle (Raon-sur-Plaine), avec localisation des forages utilisés pour la calibration du modèle	123
Figure III-10. Limites des bassins lorrains d'âge Carbonifère et Permien. Les failles majeures sont représentées ainsi que les principaux forages et lignes sismiques	125
Figure III-11. Bloc 3D illustrant la coupe W-E construite depuis le forage de Donnemarie jusqu'à la discordance socle/couverture, ainsi que la localisation des forages utilisés pour la calibration du modèle	126
Figure III-12. Grandes étapes d'évolution des bassins paléozoïques et du Bassin de Paris considérés pour la modélisation thermique	129
Figure III-13. Calibration des gradients géothermiques imposés à 30 °C/km pour une température de surface de 10 °C	131
Figure III-14. Calibration des mesures de réflectance de la vitrinite d'après l'algorithme de Sweeney and Burnham (1990)	132
Figure III-15. Calibration des mesures du rapport 22S/ (22S+22R) des C ₃₁ homohopanes d'après le modèle cinétique de MacKenzie and McKenzie (1983)	133
Figure III-16. Calibration des mesures du rapport 20S/ (20S+20R) des C ₂₉ ααα- stéranes d'après le modèle cinétique de MacKenzie and McKenzie (1983)	134
Figure III-17. Calibration des valeurs du paramètre T _{max} de la pyrolyse Rock-Eval	135
Figure III-18. Répartition spatiale des flux de chaleur à l'actuel, ajustée afin d'obtenir un gradient géothermique homogène de 30 °C/km sur le profil modélisé	136
Figure III-19. Répartition spatiale des températures à l'actuel	137
Figure III-20. Répartition spatiale des températures au maximum d'enfouissement (Crétacé supérieur)	138
Figure III-21. Conductivités thermiques modélisées des différentes formations (W/m/K)	139
Figure III-22. Pressions modélisées en régime hydrostatique (MPa) à l'actuel	140
Figure III-23. Zones de maturité d'après les valeurs modélisées de réflectance de la vitrinite (modèle de Sweeney et Burnham, 1990)	141
Figure III-24. Début de l'expulsion des hydrocarbures générés (Ma)	142
Figure III-25. Chemins de migration des gaz	143
Figure III-26. Chemins de migration des huiles	144
Figure III-27. Courbe d'évolution de la température d'enfouissement du Keuper en fonction du temps au niveau du forage de Donnemarie	146
Figure III-28. Limite des dépôts de craie d'épaisseur supérieure et inférieure à 100 m, replacée sur la carte des bassins d'âge Permien et Carbonifère de Lorraine	147
Figure III-29. Epaisseur de craie décroissante vers l'Est du bassin (géométrie supposée à ~ 65 Ma)	148

Partie 2 : Interactions fluides/roches

Figure IV-1. A- The Paris Basin and its border Hercynian massifs. B- The eastern edge of the Paris Basin, with major structural features and location of the studied outcrops (white

star symbols). C- Andra URL area, with the location of all studied boreholes. D- Simplified lithostratigraphic column of the Jurassic sedimentary sequence, with the position of all studied samples for oxygen, carbon, hydrogen and strontium isotope analyses. Diamonds correspond to authigenic calcite infilling, squares to bulk host rocks.....	163
Figure IV-2. Microphotographs under optical and cathodoluminescence microscopy showing the petrographic characteristics of calcite cements.....	169
Figure IV-3. Vertical distribution of calcite $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) values in authigenic infilling (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements)	172
Figure IV-4. Vertical distribution of calcite $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) values in authigenic infillings (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements)	173
Figure IV-5. Vertical distribution of calcite $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in authigenic infillings (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements).....	174
Figure IV-6. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of calcite parent-waters in (A) Oxfordian and (B) Middle Jurassic aquifers	178
Figure IV-7. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of calcite parent-waters in the Oxfordian aquifer	180
Figure V-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and location of the studied boreholes and outcrops	189
Figure V-2. Petrographic observations	194
Figure V-3. Microphotographs of fluid inclusions trapped in calcite crystals	196
Figure V-4. $\delta^{18}\text{O}$ values of parent-waters considering temperatures between 30 °C and 40 °C (mean: 35 °C) for calcite in bulk rock (Zheng, 1999), chalcedony (Kita et al., 1985), quartz (Zheng, 1993), and late calcite spar (Zheng, 1999) (sample PAX – 324 m).....	199
Figure V-5. Plot of δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) of calcite-parent waters from Oxfordian and Middle Jurassic core samples	202
Figure V-6. Ranges of chlorinity values (mmol/l) of present-day groundwater and paleowater trapped as fluid inclusions in the aquifers of the Paris Basin	204
Figure V-7. Plot of δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) of calcite-parent waters from vug and fractures samples within outcropping Oxfordian and Middle Jurassic limestones	206
Figure VI-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and location of boreholes (circled crosses) and outcrops (stars)	213
Figure VI-2. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones and marls showing a “seawater-like” distribution	215
Figure VI-3. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones and marls showing a “shale-like” distribution.....	216
Figure VI-4. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones, suggesting a mixed contribution of Fe-Mn oxides and marine carbonates	217
Figure VI-5. Shale-normalized REE patterns from both fracture-filling calcite and bulk limestones sampled at Augeville (AB7, Gondrecourt fault) and Leurville (LEU, Poisson fault), showing a “seawater-like” distribution. –E is for host rocks (black symbols), –C is for authigenic calcite (white and grey symbols).....	218

Figure VI-6. Shale-normalized REE patterns from vug-filling calcite and bulk limestones from the Ottange quarry (Bajocian). Such distribution is interpreted as resulting from the contribution of both iron oxides and marine carbonates in the total REE budget.....	218
Figure VI-7. Shale-normalized REE patterns from vug-filling calcite and bulk limestones from the Sommerécourt quarry (Bajocian).....	219
Figure VI-8. Cathodoluminescence microphotographs showing the position of laser-ablation spots and related shale-normalized REE patterns. A- Sample 25232 (EST205-Oxfordian), showing a fracture with some dolomite crystals on the borders and non-luminescent calcite. Dolomite displays negative Ce and positive Gd anomalies; note the consistency between the analyses. Calcite displays a seawater-like REE distribution. B- Same as A. Note the consistency between the analyses. C- Sample PAG40 (Pagny-sur-Meuse, Oxfordian), with “blocky” calcite showing flatter REE patterns.....	221
Figure VI-9. Shale-normalized REE patterns from fracture-filling calcite, showing a seawater-like distribution and a slight positive Gd anomaly (<i>in situ</i> LA-ICP-MS analyses)	222
Figure VI-10. Shale-normalized REE patterns from calcite filling the intergranular space (Pa, PAG: Upper Oxfordian; 29174: Bajocian), showing a rather flat distribution with a positive Gd anomaly, and a slight negative Ce anomaly for some calcite (<i>in situ</i> LA-ICP-MS analyses).....	223
Figure VI-11. Shale-normalized REE patterns from calcite filling the intergranular space (Pa, PAG: Upper Oxfordian; 29174: Bajocian), showing a bell-shaped distribution and a slight negative Ce anomaly for some calcite. Such a distribution may result from mixed REE sources, mainly detrital minerals and host marine limestones (<i>in situ</i> LA-ICP-MS analyses)	223
Figure VI-12. Normalized-REE patterns from solution-ICP-MS and LA-ICP-MS analyses of calcite infillings and bulk host limestones, showing a seawater-like REE distribution. Additional data are taken from André (2003)	225
Figure VII-1. Simplified map of the eastern Paris Basin showing the outcropping Triassic sandstones and Hercynian basement, together with the major structural features. The deep drilling EST433 and the two studied locations, Haut du Roc and Niderviller, are indicated	231
Figure VII-2. SEM photomicrographs showing the mineral authigenesis in the Triassic sandstones.....	233
Figure VII-3. SEM photomicrographs showing the morphological diversity of illite particles: comparison between core and outcrop samples.....	234
Figure VII-4. TEM observation on the fine fraction from Triassic cored sandstone.....	236
Figure VII-5. Crystal-chemical diagrams applied to illite analyses from Buntsandstein sandstones (TEM analyses)	237
Figure VII-6. Histogram of homogenization temperatures (Th °C) showing the distribution of 75 measurements obtained on bi-phased (L+V) fluid inclusions in halite from Keuper (samples taken between 1425.30 m to 1434.25 m depth).....	238
Figure VII-7. Temperature-Pressure diagram with indication of an isochore drawn for a salinity of 22 wt % eq. NaCl and a Th of 83°C.....	239
Figure VIII-1. Microphotographs showing different illite morphologies in the Triassic sandstones.....	249

Figure VIII-2. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ isochron plot for the finest sub-fractions <0.02 μm and 0.02 – 0.05 μm	251
Figure VIII-3. PAAS-normalized REE concentrations of each size fraction of the 6 samples from the Middle to Lower Triassic sandstones.....	254
Figure VIII-4. PAAS-normalized REE concentrations of each sample analyzed	255
Figure VIII-5. Plot of K-Ar ages vs. $\delta^{18}\text{O}$ for samples at 1952, 1882 and 1825 m depth	260
Figure VIII-6. Compilation of K – Ar ages of authigenic illite in the Paris Basin and Central Massif.....	263
Conclusion générale	
Figure c-1. Modèle conceptuel de formation des paragenèses à calcédoine-quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien, en considérant l’hypothèse d’une origine primaire de la saumure, formée durant la transition Jurassique / Crétacé	270
Figure c-2. Association calcite (première génération) – célestine. L’échantillon est coloré à la solution de Dickson (EST433, 799 m)	271
Figure c-3. Modèle conceptuel des processus de cimentation liés à l’ouverture du graben de Gondrecourt à l’Oligocène	275
Figure c-4. Synthèse des événements de percolation de fluides et de cristallisations associées durant l’évolution méso-cénozoïque de la bordure Est du Bassin de Paris .277-279	

Liste des tableaux

Partie 1 : Géothermométrie

Table I-1. Data from huminite/vitrinite reflectance, Rock-Eval pyrolysis and molecular geochemistry of all borehole samples.....	58
Table I-2. Data from huminite/vitrinite reflectance, Rock-Eval pyrolysis and molecular geochemistry of all outcrop samples	59
Table II-1. Apatite fission track data	97
Tableau III-1. Subdivisions de la séquence sédimentaire mésozoïque utilisées dans la construction des modèles 2D	117
Tableau III-2. Découpage séquentiel utilisé pour la construction du modèle conceptuel	127

Partie 2 : Interactions fluides/roches

Table IV-1. Data on bulk rock from core samples	165
Table IV-2. Data on authigenic calcite from core samples.....	166
Table IV-3. Data on bulk rock from outcrop samples	167
Table IV-4. Data on authigenic calcite from outcrop samples	167
Table V-1. Isotopic data and chlorinity of fluid inclusions in authigenic calcite from core (Upper part of the Table) and outcrop samples (Lower part).....	192
Table V-2. Chlorinity of fluid inclusions trapped in authigenic quartz and celestite crystals	192
Table V-3. Mineral isotopic data	192
Table VI-1. Rare earth element concentrations (ppm) determined by solution-ICP-MS and LA-ICP-MS in bulk-rock and authigenic calcite and dolomite.....	214
Table VII-1. Characteristics of the samples investigated in this study	235
Table VIII-1. Qualitative mineralogy of clay sub-fractions.....	250
Table VIII-2. K – Ar data and $\delta^{18}\text{O}$ of the size fractions from studied Triassic samples .	251
Table VIII-3. Major and trace element concentrations for each size fractions of the six samples from the Triassic sandstones	253

Liste des annexes

Annexe 1 : Données d'entrée utilisées pour les modèles thermiques 1D et 2D.....	331
Annexe 2 : Modélisation thermique 2D du Bassin de Paris : résultats complémentaires	336

Introduction

Générale

Sommaire

1. Contexte général de l'étude	18
2. Etat des connaissances	19
2.1. Histoire thermique	19
2.2. Paléo-hydrologie.....	20
3. Problématique de la thèse et axes de recherche.....	23
3.1. Problématique générale de la thèse.....	23
3.2. Axes de recherche.....	24
4. Contexte géologique, structural et stratégie d'échantillonnage.....	27
4.1. Le Bassin de Paris.....	27
4.1.1. Phases tectoniques	27
4.1.2. Structuration : les grandes étapes.....	29
4.1.3. Les grands cycles sédimentaires	30
4.2. L'Est du Bassin de Paris	31
4.2.1. Lithostratigraphie.....	32
4.2.2. Structures et tectoniques régionales.....	34
4.3. Stratégie d'échantillonnage	37
4.3.1. Les puits.....	37
4.3.2. Affleurements	41
5. Composition du mémoire de thèse.....	42

1. Contexte général de l'étude

A l'heure actuelle, environ 78 % des besoins en électricité de la France sont produits par énergie nucléaire par 58 réacteurs. Afin d'anticiper l'avenir de cette industrie, la gestion de ses déchets et son impact sociétal et environnemental, le CNRS a créé en 1997 le programme de recherche PACE (Programme sur l'aval du cycle électronucléaire), devenu par la suite PACEN (programme sur l'aval du cycle de l'énergie nucléaire). Les axes d'étude développés dans ce programme sont déclinés en différents Groupes de Recherches (GdR), impliquant de nombreux laboratoires et les principaux acteurs de la filière nucléaire (Areva, EDF, CEA, Andra, IRSN...). Ainsi, le GdR FORPRO (formations géologiques profondes) a été créé le 1^{er} Janvier 1998 en partenariat avec l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (Andra) dans l'objectif de caractériser le milieu géologique des sites de stockage potentiels des déchets de moyenne à haute activités et à vie longue, en complément de la recherche menée par l'Andra sur la prédiction du comportement des radioéléments et des déchets dans le milieu naturel et d'ingénierie pour la faisabilité et la sûreté d'un futur stockage.

Initialement, trois sites étaient considérés pour l'étude du stockage à long terme en milieu géologique : le site de la Vienne dans un environnement granitique, et les sites du Gard et de Meuse / Haute-Marne en environnement sédimentaire. Sur ces trois projets, seul le site de Meuse / Haute-Marne a été retenu en décembre 1998 pour l'implantation d'un laboratoire de recherche souterrain au sein de la succession marneuse callovo-oxfordienne, épaisse d'environ 150 m et située à une profondeur d'environ 500 m au niveau de la zone d'étude de l'Andra (ou « zone de transposition »).

Après dix années de recherche pluridisciplinaire sur les marnes du callovo-oxfordien et ses encaissants carbonatés sus-jacents (Oxfordien à Tithonien) et sous-jacents (Dogger calcaire), l'Andra réalise en 2008 un forage profond de 2000 m jusqu'aux conglomérats du Trias inférieur, principalement pour la caractérisation hydrogéologique du site et pour l'évaluation du potentiel géothermique dans le Trias. Un programme de recherche pluri-organismes se met en place, avec un financement du GdR FORPRO pour les équipes académiques, intitulé « TAPSS 2000 : Transferts Actuels et Passés dans un Système Sédimentaire aquifère-aquitard : un forage de 2000 mètres dans le Mésozoïque du Bassin de Paris », impliquant de nombreux laboratoires universitaires, l'Andra, et des équipes du BRGM, de l'IFP-EN et de l'IRSN. Sept thématiques de recherche sont ainsi développées dans ce programme grâce à l'accès aux formations profondes : (1) Stratigraphie, paléo-environnements et paléo-climats, (2) Contraintes et paléo-contraintes régionales, (3) Thermicité, paléo-températures et enfouissement, (4) Diagenèse et circulation des fluides, (5) Caractéristiques pétrophysiques des milieux peu poreux, (6) Transferts des gaz et des solutés, (7) Microbiologie dans les formations profondes.

La présente étude, financée par l'Andra, porte sur les thématiques (3) et (4).

Définir l'histoire thermique liée à l'enfouissement des séries sédimentaires et lier cette histoire aux processus d'interactions fluide-roche ayant modifié les propriétés pétrophysiques des formations perméables constitue la problématique centrale de ce travail de thèse.

2. *Etat des connaissances*

Depuis le début des campagnes de reconnaissance géologique du site de Meuse / Haute-Marne entrepris par l'Andra en 1994, les travaux de recherche ont permis d'accéder à une connaissance de plus en plus fine des processus diagénétiques ayant affecté les séries sédimentaires (Andra, 2001; 2005). Jusqu'en 2008, les différents forages réalisés au sein ou à proximité de la zone de transposition n'avaient pas atteint les formations sous-jacentes au Jurassique, ces séries profondes étant étudiées indirectement par la sismique et par des forages anciens à l'Est du Bassin de Paris. Ainsi, l'essentiel des travaux était focalisé sur les séries du Jurassique moyen à supérieur.

2.1. Histoire thermique

Le Bassin de Paris a été le cadre d'étude de plusieurs travaux pionniers sur l'évolution thermo-dépendante des matières organiques sédimentaires. Ainsi, les études réalisées sur le Toarcien affleurant à l'Est (Huc, 1976; Alpern and Cheymol, 1978; MacKenzie and McKenzie, 1983) ont démontré l'immaturation des matières organiques au sein de cette roche mère. L'épaisseur de sédiments érodés était considérée comme faible, inférieure à 1000 m, l'enfouissement maximal étant atteint au Jurassique supérieur (Tissot et al., 1971).

De la même manière, l'immaturation des marnes du Callovo-Oxfordien – actuellement enfouies à une profondeur de 300 – 500 m au niveau de la zone de transposition – a été clairement mise en évidence par l'étude de la fraction argileuse (Pellenard et al., 1999, 2003; Rousset and Clauer, 2003; Claret et al., 2004; Pellenard and Deckoninck, 2006) et de la matière organique extractible (Landais and Elie, 1997; Hautevelle, 2005; Grasset et al., 2010). Une température maximale d'enfouissement comprise entre 25 et 48 °C (correspondant à un enfouissement maximal de l'ordre de 500 – 700 m) a été proposée pour cette formation en utilisant un indice temps-température (Landais and Elie, 1997). Six températures d'homogénéisation d'inclusions fluides ont pu être mesurées dans les sparites tardives de géodes et fractures dans l'Oxfordien calcaire, comprises entre 31 et 38 °C (Buschaert et al., 2004). Cependant, ces cristallisations interprétées puis datées comme contemporaines de la formation du fossé de Gondrecourt à l'Eocène – Oligocène (Pisapia et al., 2011) sont postérieures à la période d'enfouissement maximal du bassin. La difficulté inhérente à l'estimation de paléotempératures pour des formations faiblement enfouies et les incertitudes concernant l'extension latérale des dépôts de craie du Crétacé supérieur ont amené une certaine controverse à l'égard de ces scénarios. En effet, l'existence d'une couverture de craie à l'Est du Bassin, recouvrant une surface d'érosion diachrone, n'a jamais été prouvée mais a été suggérée en s'appuyant sur des travaux démontrant son extension au Nord-est en discordance sur le massif des Ardennes (Bless et al., 1991) et sur la géométrie du réseau hydrographique actuel (Le Roux, 2000; Le Roux and Harmand, 2003). L'extrapolation des modélisations thermiques calibrées sur la maturation de la matière organique vers l'Est du bassin suggère des températures maximales d'enfouissement légèrement supérieures pour le Callovo-Oxfordien (de l'ordre de 60 °C) (Ménétrier, 2005). Les modèles d'évolution hydro-thermo-mécaniques calibrés sur les données des inclusions fluides des ciments du Keuper et du

Dogger ont également suggéré un sur-enfouissement de l'ordre de 300 à 500 m, constitué de dépôts de craie, au centre du bassin (Demars, 1994; Gonçalves et al., 2010).

L'Est du Bassin de Paris est dépourvu de ressources hydrocarbonées, à l'exception des petits gisements d'huile de Forcelles-St-Gorgon et de gaz à Trois-Fontaines-l'Abbaye, dont l'origine est à rechercher dans les bassins permien et carbonifères sous-jacents (Espitalié et al., 1987b). La signification de la présence de faibles quantités d'hydrocarbures légers (dont CH₄) dissous dans les eaux porales n'est pas clairement établie à l'heure actuelle, bien que leurs origines semblent thermogéniques (Prinzhofer et al., 2009).

2.2. Paléo-hydrologie

Le système hydrogéologique actuel du site d'étude comprend plusieurs niveaux aquifères séparés par des intercalations marneuses très peu perméables (Delay et al., 2006). Les eaux percolant au sein des horizons poreux de l'Oxfordien et du Dogger sont d'origine météorique (Rebeix et al., 2011). Les transferts diffusifs permettent la migration des solutés (Lavastre et al., 2005). Ainsi, les eaux porales connées du Callovo-Oxfordien ont été perdues par diffusion et progressivement remplacées par les eaux météoriques (Giannesini, 2006). Du fait de ces échanges diffusifs, l'hydrogéochimie des eaux actuelles ne renseigne que sur l'évolution récente du système (quelques millions d'années à quelques dizaines de millions d'années).

Afin d'évaluer l'évolution long-terme de l'hydrologie du bassin, une recherche sur les ciments authigènes comblant les fractures, géodes et la porosité matricielle des séries carbonatées de l'Oxfordien et du Dogger a été entreprise par l'Andra et de nombreux laboratoires de recherche. Les premiers travaux ont porté sur les isotopes stables de l'oxygène et du carbone des calcites authigènes dans les géodes de l'Oxfordien principalement (Buschaert, 2001; Buschaert et al., 2004). Cette approche a révélé que les fluides à l'origine des cristallisations étaient d'origine météorique et de basses températures (< 50 °C). Concernant l'âge des circulations, l'hypothèse d'une dynamique des fluides liée aux activités tectoniques tertiaires a été privilégiée.

Conjointement à cette étude, la géochimie du strontium a été utilisée sur le même type de matériel (sparites de remplissage de géodes et fractures) pour le traçage des chemins de percolations des fluides (Maes, 2002). L'enrichissement en ⁸⁷Sr des ciments en comparaison des signatures des roches encaissantes a conduit à l'hypothèse de sources de fluides externes. Ces anomalies en strontium radiogénique étant également identifiées dans les calcites des failles bordières du fossé de Gondrecourt, l'hypothèse d'une contribution d'eaux ayant interagi avec des formations silicoclastiques, notamment triasiques, a été avancée.

Un calendrier des épisodes de déformation dans l'Est du Bassin de Paris établi à partir de critères microstructuraux à l'affleurement a ensuite été proposé par André (2003). Le couplage entre l'orientation des objets et l'analyse géochimique des remplissages ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, éléments majeurs et traces, dont les terres rares) a permis de montrer les liens entre les événements pyrénéens et alpins et les mises en circulation des fluides météoriques à l'échelle régionale. Les spectres des terres rares ont été obtenus pour ces calcites par André (2003) par ICP-MS, après des tentatives de dosage par SIMS sur des fissures provenant d'échantillons carottés par Lecocq (2002). L'interdépendance entre l'ouverture du système et les signatures isotopiques des ciments a été clairement établie, les failles les plus drainantes étant comblées

par des calcites plus appauvries en ^{18}O et avec un écart plus important en $\delta^{13}\text{C}$ par rapport aux roches adjacentes (André et al., 2010).

Les travaux sur l'Oxfordien calcaire de Vincent (2001) et Carpentier (2004) ont permis de proposer une architecture précise des formations à l'échelle régionale. L'étude géochimique des ciments inter-granulaires a révélé une signature typique d'eau météorique de basse température (Vincent et al., 2007), similaire aux résultats obtenus sur les remplissages de géodes et fractures (Buschaert et al., 2004). Des recharges météoriques plus précoces ont été proposées par Vincent et al. (2007), ces ciments étant interprétés par ces auteurs comme contemporains de l'enfouissement de la série, car recoupés par les stylolites. Cependant, une part importante des stylolites est indéniablement d'âge tertiaire, induit par les contraintes pyrénéenne et alpine (André et al., 2010). D'après le modèle proposé par Vincent et al. (2007), les recharges météoriques se sont produites au niveau des Ardennes durant les périodes d'émersion au Crétacé inférieur, l'essentiel de la cimentation étant mésogénétique, par analogie avec le scénario proposé pour l'évolution du Bassin de Wessex (Hendry, 1993). L'accès aux formations du Dogger calcaire par le forage dévié EST210 destiné à la reconnaissance de la fracturation dans cette unité a permis une recherche similaire à celle effectuée sur les remplissages dans l'Oxfordien, en utilisant les mêmes outils pétrographiques, microstructuraux et géochimiques. Malgré la paucité des objets et leurs faibles volumes, l'isotopie de l'oxygène, du carbone et du strontium a tout de même pu être réalisée et a révélé des signatures interprétées comme résultantes de cristallisations à partir d'un fluide météorique dans les fissures, et montrant des excès en ^{87}Sr , cependant moins marqués que dans les calcites authigènes de l'Oxfordien (Hibsch et al., 2005). Par la suite, les travaux de Brigaud (2009) ont permis de proposer une architecture des corps sédimentaires constituant le Dogger calcaire. Le couplage de l'étude sédimentologique (Brigaud et al., 2009b), diagénétique (Brigaud et al., 2009a) et des données pétrophysiques (Brigaud et al., 2010) a amené à un modèle d'évolution du Dogger du dépôt jusqu'à l'actuel. Contrairement à l'Oxfordien, les signatures en isotopes stables de l'oxygène des ciments calcitiques sont hétérogènes, les ciments les plus tardifs étant les plus appauvris en ^{18}O . Les deux premières générations de calcite définies par Brigaud (2009) montrent des signatures intermédiaires entre les pôles marins et météoriques, pouvant correspondre soit à un mélange (eau de mer diluée par une contribution météorique), soit à des eaux météoriques ayant fortement interagi avec les roches encaissantes. Ces ciments ont été interprétés selon un modèle similaire à celui proposé par Vincent et al. (2007) pour l'Oxfordien, invoquant des recharges météoriques au niveau des zones émergées proche des Ardennes durant les périodes d'émersion reconnues au Crétacé inférieur. Les dernières générations de calcite, météoriques, ne représentent qu'une faible proportion du volume total de cimentation (< 10 %). De même que pour les cristaux sporadiques de dolomites en selle et de fluorine, ces calcites tardives ont été interprétées comme d'âge oligocène, contemporaines du régime extensif ayant engendré l'effondrement du fossé de Gondrecourt.

Les datations des calcites de géodes de l'Oxfordien et du Dogger par la méthode U-Pb ont apporté une contrainte temporelle essentielle (Pisapia et al., 2011). Ainsi, les calcites de géodes de l'Oxfordien définissent une isochrone donnant un âge à 33.2 ± 5.5 Ma, confortant les modèles de Buschaert et al. (2004) et André et al. (2010). L'âge isochrone obtenu pour les

calcites de certaines géodes du Dogger est de 149.2 ± 5.8 Ma, confortant le modèle de [Brigaud et al. \(2009\)](#).

L'étude pétro-géochimique des phases authigènes reconnues dans les marnes du Callovo-Oxfordien a démontré le rôle prépondérant des processus biotiques durant la diagénèse précoce, puis de leur inhibition lors de l'enfouissement de la série ([Lerouge et al., 2011](#)). Tous les auteurs s'accordent sur le fait que la série callovo-oxfordienne marneuse n'a pas été le siège de circulations advectives et s'est ainsi comportée en système fermé durant l'histoire du bassin, contrairement à ses encaissants carbonatés ([Rousset and Clauer, 2003](#); [Buschaert et al., 2004](#); [Lerouge et al., 2011](#); [Lavastre et al., 2011](#)).

3. Problématique de la thèse et axes de recherche

3.1. Problématique générale de la thèse

Après plus de quinze années de recherche sur l'évolution géologique des séries mésozoïques de l'Est du Bassin de Paris, de nombreuses questions restent ouvertes et sujettes à débat.

Concernant l'**histoire thermique des séries**, des questions fondamentales subsistent :

- La zone d'étude a-t-elle subi un sur-enfouissement au Crétacé supérieur, conséquent aux dépôts de craie ? Si oui, peut-on en estimer l'épaisseur ?
- Quelle est l'évolution des températures et pressions subies par les roches au cours du temps ? Peut-on contraindre les températures maximales d'enfouissement ?
- Peut-on retracer l'origine des gaz thermogéniques dissous dans les eaux porales des formations ? Peuvent-ils traduire un comportement « ouvert » de la couche hôte callovo-oxfordienne ?

Concernant les **paléo-circulations de fluides** à l'origine des cristallisations des ciments, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle unique et plusieurs questions restent posées :

- Existe-t-il une différence dans le régime hydraulique, l'âge et l'origine des fluides impliqués dans la cimentation des aquifères du Jurassique moyen et supérieur ?
- A quelle période les eaux météoriques ont remplacé les eaux connées ? D'autres types de fluides ont-ils été impliqués dans l'évolution hydrologique de cette partie du bassin ?
- Quelles sont les chemins de percolation des fluides ? Des transferts advectifs entre aquifères (« cross-formational flow ») se sont-ils produits ?
- Quelles sont les températures de cristallisation des ciments ? Les fluides-parents étaient-ils en équilibre thermique avec l'encaissant ?
- Où rechercher l'origine du fluor (fluorine), du magnésium (dolomite), de la silice (quartz), du strontium et des sulfates (célestine) et des éléments traces dans la calcite ?
- Qu'en est-il des circulations plus profondes (infra-Dogger ?)

L'objectif de cette thèse est de répondre, ou d'apporter des éléments de réponse, à ces différentes questions. Pour y parvenir, plusieurs axes de recherche ont été développés.

3.2. Axes de recherche

Afin de retracer l'histoire thermique et des percolations de fluides dans l'Est du Bassin de Paris, une étude pluridisciplinaire a été entreprise à partir d'un large échantillonnage en puits et à l'affleurement.

Quels géothermomètres pour renseigner l'histoire thermique de séries faiblement enfouies (< 100 °C) ?

Compte tenu des incertitudes sur les températures maximales d'enfouissement des séries, le forage profond fournit la possibilité d'étudier les séries mésozoïques profondes, ayant nécessairement subi des températures plus élevées, et de suivre l'évolution des marqueurs thermiques selon la profondeur. Ainsi, la recherche d'évolutions thermo-dépendantes le long du profil de 2000 m traversé par le forage profond EST433 constitue l'objectif initial de ce travail. A cette fin, l'étude des sources des matières organiques (kérogène et fraction extractible) et de leur enregistrement thermique est réalisée. Evaluer la variabilité des sources et de l'état de préservation des matières organiques constitue une étape essentielle avant d'utiliser cet outil comme géothermomètre. Egalement, les inclusions fluides au sein de minéraux authigènes et piégées dans la halite du Keuper sont considérées pour la détermination, entre autre, des températures minimales de piégeage dans le cas des inclusions biphasées. Grâce à une collaboration entre différents laboratoires de recherche, les résultats de ce travail sont comparés à d'autres indicateurs thermiques indépendants (traces de fission, minéraux magnétiques nanométriques, domaines de stabilité des argiles).

Quelle évolution P-T pour les séries mésozoïques de l'Est du Bassin de Paris ?

Modéliser l'histoire d'enfouissement de l'Est du Bassin en intégrant les variations lithologiques des séries et leurs propriétés pétrophysiques, puis calibrer ces modèles à l'aide des données d'évolution thermique des matières organiques est un des enjeux de cette étude. Le forage EST433 constituant un profil relativement peu profond en comparaison de certains puits pétroliers, une calibration à l'aide des biomarqueurs moléculaires est utilisée en complément de la réflectance de la vitrinite. La sensibilité des modèles est testée par divers scénarios. Les résultats obtenus par des méthodes indépendantes, notamment la modélisation des traces de fission de l'apatite, permet de confronter les approches dans le but de dégager un scénario d'évolution thermique pour la zone d'étude.

Quels traceurs pour les processus d'interaction fluides-roches ?

Les chronologies des ciments au sein des unités carbonatées de l'Oxfordien et du Dogger ont été établies sur la base de leurs caractéristiques pétrographiques et géochimiques. La cathodoluminescence et les colorations à l'alizarine ne renseignent que de manière qualitative sur les teneurs en Fe, Mg et Mn principalement, qui peuvent dépendre de nombreux facteurs, tels les ratios fluides/roches, les conditions redox et la présence de minéraux argileux dans le milieu. Parmi les outils géochimiques utilisés dans les études précédentes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$,

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), les isotopes stables de l'oxygène ont permis de discriminer efficacement les différentes générations de calcite en fonction de l'origine des eaux-parentes. Les signatures isotopiques en carbone et strontium dépendent de nombreux processus parfois délicats à évaluer. Un des objectifs de ce travail est donc de compléter la base de données pétro-géochimiques établie sur les ciments en utilisant les mêmes outils sur de nouveaux échantillons provenant de forages récents, de comparer les signatures de l'Oxfordien et du Dogger et d'interpréter les processus responsables de ces signatures (origine des fluides, températures de cristallisation, conditions redox, ratios fluides/roches, etc...).

Les incertitudes concernant l'évolution paléo-hydrologique de l'Est du bassin proviennent en partie du fait que certains marqueurs ont été peu, voire non considérés. En particulier, les inclusions fluides, échantillons directs des paléo-fluides à l'origine des cristallisations, ont été peu étudiées, seulement six températures d'homogénéisation et de fusion de glace étant reportées dans les calcites authigènes de l'Oxfordien (Buschaert et al., 2004). Ceci provient du fait que les inclusions biphasées au sein de ces calcites sont rares et difficiles à observer (inclusions de très petites tailles dans un minéral très biréfringent). Préciser l'origine des fluides responsables des cimentations à l'aide de l'étude des inclusions fluides représente ainsi un enjeu majeur de ce travail.

Enfin, la compréhension des transferts élémentaires depuis les roches encaissantes vers les minéraux authigènes *via* la phase fluide est essentielle pour déterminer d'éventuels apports allochtones. La géochimie isotopique et les spectres des terres rares sont ainsi utilisés pour renseigner ces processus.

Quelle histoire de circulation de fluides dans les séries sous-jacentes au Dogger ?

L'accès aux formations mésozoïques profondément enfouies au niveau de la zone de transposition permet à présent l'étude des paléo-percolations de fluides dans les aquifères profonds. En particulier, les grès du Trias moyen et inférieur (Buntsandstein) constituent une série particulièrement pertinente pour la paléo-hydrologie du secteur. L'existence de transferts de fluides depuis le Trias jusqu'aux aquifères calcaires jurassiques a été suggérée sur la base des enrichissements en ^{87}Sr des calcites authigènes de l'Oxfordien, interprétés comme témoins de contributions de fluides provenant des séries silicoclastiques triasiques (Maes, 2002). De tels transferts ont été démontrés au centre du bassin au niveau des accidents majeurs (Worden and Matray, 1995). Cette hypothèse a été également avancée pour l'origine des calcites en comblement de fractures dans le Dogger, contemporaines des dolomites en selle et des fluorines, ces cristallisations étant interprétées comme d'origine « hydrothermale », provoquées par des venues de fluides profonds (Trias) lors de l'extension oligocène (Brigaud et al., 2009a). Cependant, la géochimie des gaz rares, couplée aux datations ^{14}C et aux isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène des eaux actuelles a permis de démontrer l'absence de transferts du Trias vers le Dogger durant les derniers millions d'années (Marty et al., 2003). La détermination de la nature et de l'âge des percolations de fluides dans le Trias inférieur constitue un objectif majeur de cette étude.

Cette étude pluridisciplinaire est schématisée en [figure in-1](#).

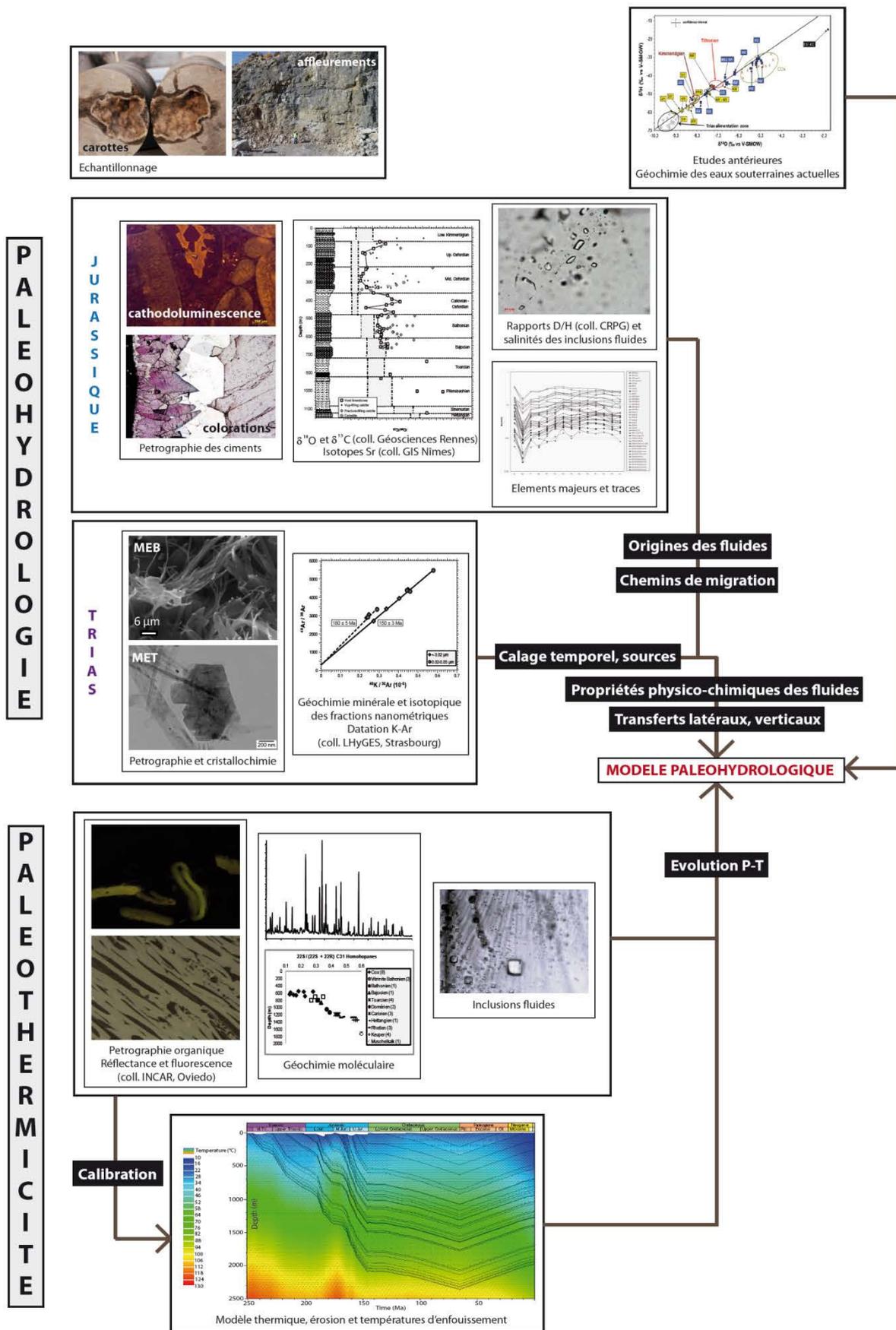


Figure in-1. Méthodologie globale de l'étude.

4. Contexte géologique, structural et stratégie d'échantillonnage

4.1. Le Bassin de Paris

Le bassin intracratonique de Paris forme une cuvette oblongue d'environ 650 km d'Est en Ouest et de 500 km du Nord au Sud (Fig. in-2). Les sédiments, d'âges méso-cénozoïques, sont bordés par des massifs cristallins paléozoïques : les Vosges à l'Est, le Morvan au Sud-est, le Massif Central au Sud, le Massif Armoricain à l'Ouest et les Ardennes au Nord-est. Au premier ordre, la subsidence à long terme du bassin est contrôlée par la relaxation thermique de la lithosphère (Brunet and Le Pichon, 1982; Prijac et al., 2000; Littke et al., 2000; Le Solleuz, 2003; Le Solleuz et al., 2004), en réponse à une extension tardi-carbonnifère à permienne ayant engendrée l'effondrement de la chaîne varisque (Henk, 1993), par délamination lithosphérique (Averbuch and Piromallo, 2012). Cet événement extensif majeur est enregistré par de nombreux bassins permien silicoclastiques délimités par des failles structurantes (Masclé, 1990). La sédimentation triasique est en fait rattachée au bassin germanique, et ce n'est qu'au Carnien (Trias supérieur) que le système bascule vers son centre de subsidence actuel (Mégny, 1980; Perrodon and Zabek, 1991).

4.1.1. *Phases tectoniques*

Des failles majeures, telles que celles de Metz et de Bray-Vittel, compartimentent le socle en grands blocs structuraux (Fig. in-3). Ces failles ont pu jouer durant les différentes phases tectoniques ayant affecté le Bassin de Paris :

- La phase Néocimérienne (intra-Norien, Trias supérieur) en relation probable avec la subduction de l'océan paléo-Téthys (Bourquin and Guillocheau, 1996).
- La phase Méso-cimmérienne ou Cimmérienne (limite Toarcien – Aalénien), en réponse à l'ouverture de l'océan Atlantique et au bombement thermique de la mer du Nord (Robin, 1997; Guillocheau, 2000 ; de Graciansky and Jacquin, 2003).
- La phase Eocimmérienne (Tithonien – Berriasien), due à l'ouverture et l'accrétion de l'océan Atlantique (Dercourt et al., 2000), également appelée LCU (« late Cimmerian unconformity »).
- La phase Autrichienne (Aptien – Albien), où la rotation du bloc Ibérique et l'ouverture de la Baie de Biscaye engendrent une compression au sein du Bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000). Elle est également dénommée LAU (« late Aptian unconformity »).
- La phase Laramide (transition Crétacé – Tertiaire) provoquée par la compression pyrénéenne N-S (Curnelle and Dubois, 1986).
- De nombreuses phases tertiaires, influencées par les orogènes pyrénéenne et alpine (Dercourt et al., 2000).

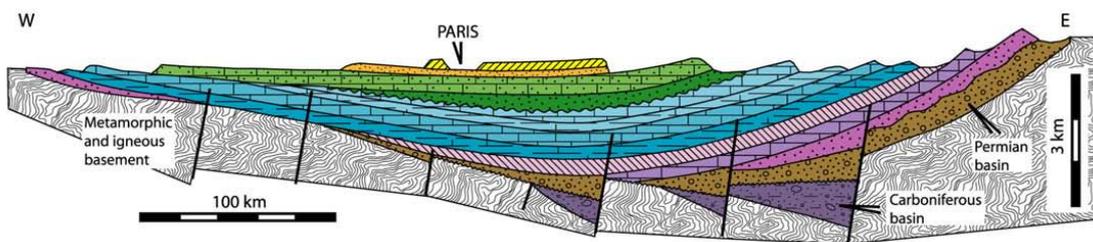
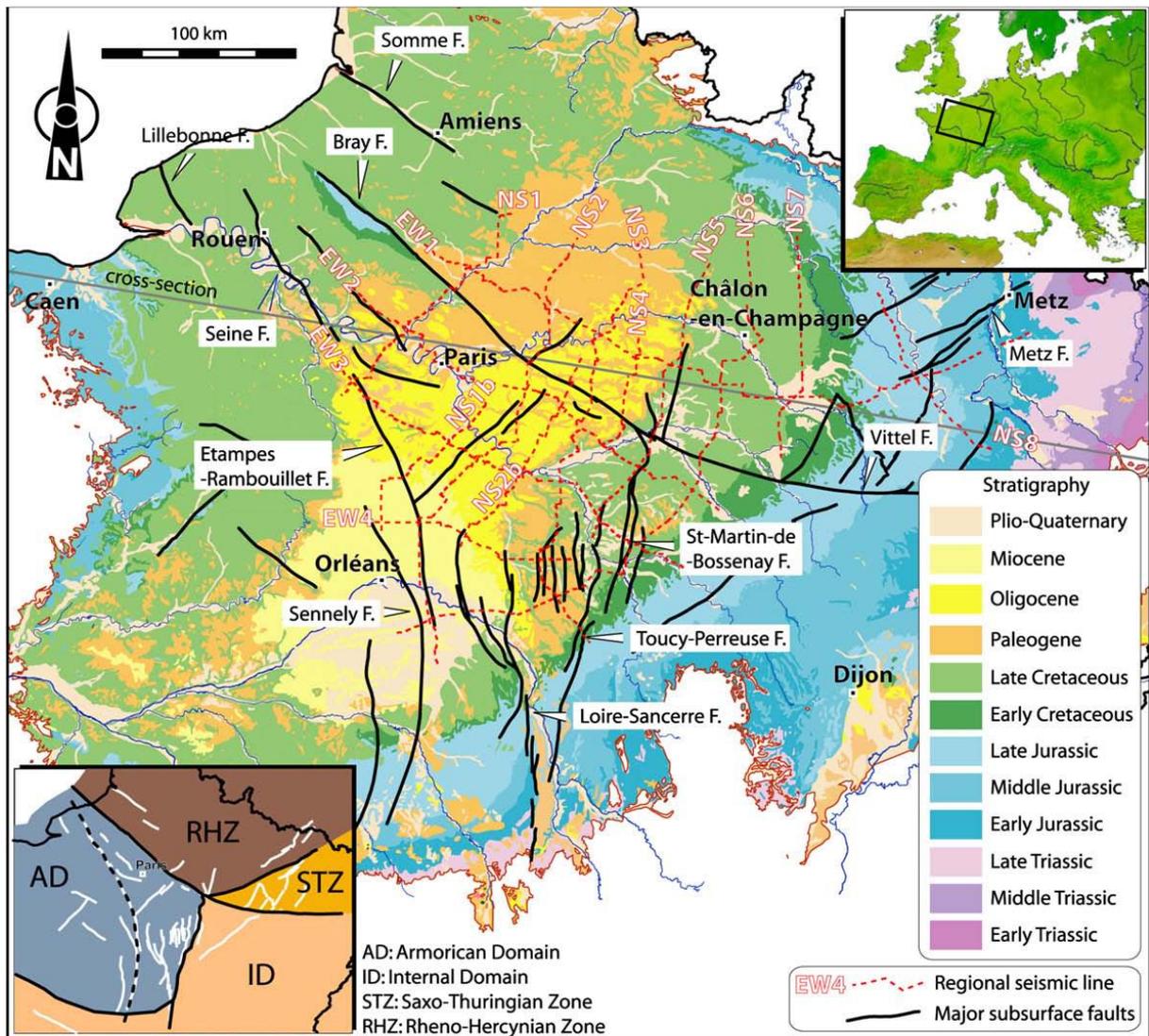


Figure in-2. Carte géologique du Bassin de Paris, localisation des accidents majeurs et transect W-E montrant également les bassins permien et carbonifères. D'après [Beccaletto et al. \(2011\)](#).

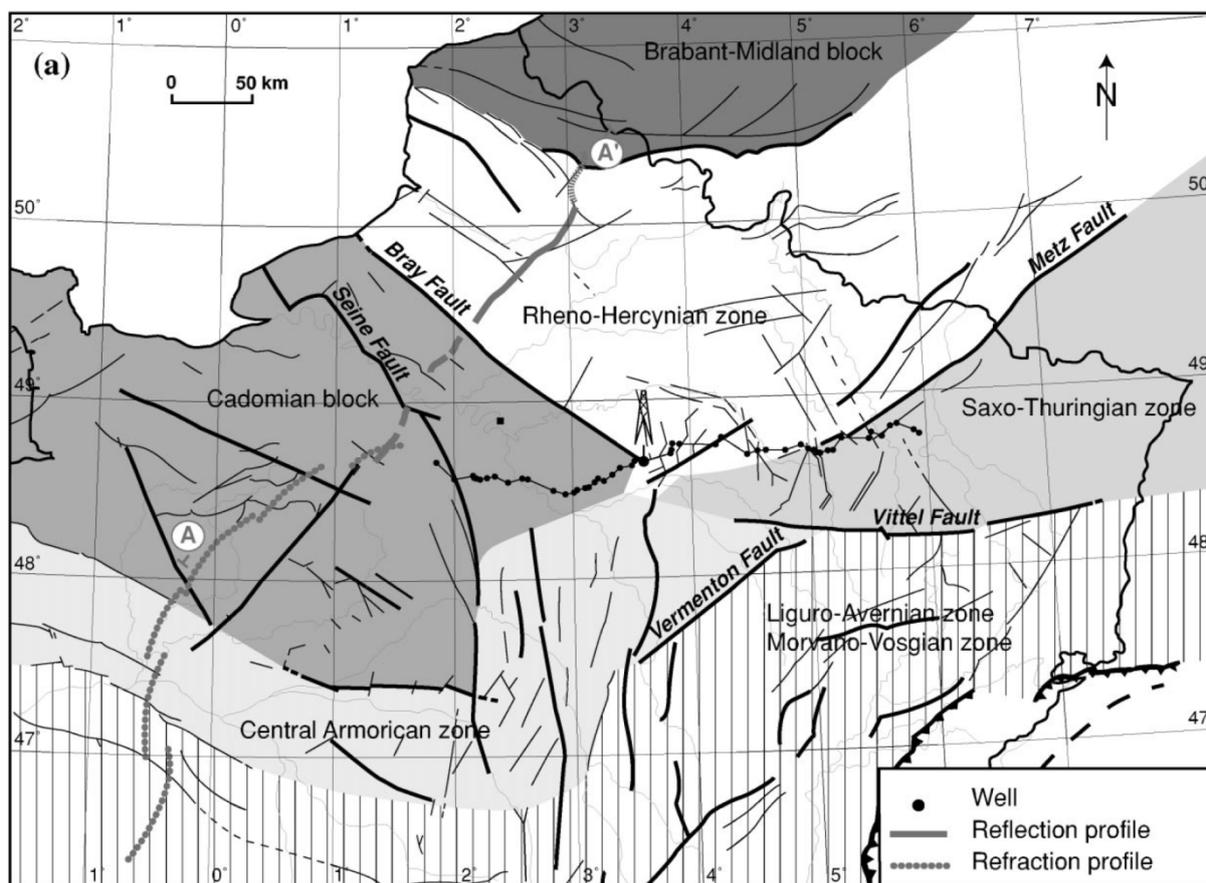


Figure in-3. Principaux domaines structuraux du socle varisque du Bassin de Paris. D'après Guillocheau et al. (2000) et Prijac et al. (2000).

4.1.2. Structuration : les grandes étapes

Les grandes étapes de la structuration du bassin sont schématisées en [figure in-4](#). Jusqu'au Keuper, la sédimentation est rattachée au bassin germanique, les failles de Metz et de Vittel délimitant les aires de sédimentation maximum. Au Trias supérieur, le Bassin de Paris s'ouvre réellement vers l'Ouest, la dépression engendrée par la subsidence thermique étant progressivement comblée par les dépôts marins jurassiques. L'uplift de la bordure Est du bassin se produit à la transition Jurassique / Crétacé, confinant les aires de sédimentation au Crétacé inférieur au centre du bassin, tandis que les bordures sont soumises à l'érosion ([Le Roux, 1980, 2000](#); [Wyns et al., 2003](#); [Thiry et al., 2006](#)). Les Ardennes sont alors émergées ([Quesnel, 2003](#)), permettant l'infiltration des eaux météoriques ([Vincent et al., 2007](#); [Brigaud et al., 2009](#)). Au Campanien – Maastrichtien, la transgression s'est probablement étendue à l'Est, la mer et les éventuels dépôts de craie recouvrant alors une surface érosive diachrone (surface « infra-crétacée », [Le Roux and Harmand, 2003](#)). Le Tertiaire est marqué par les orogénèses pyrénéennes et alpines, la transition entre ces deux régimes, durant l'Oligocène, conduisant à l'effondrement du graben du Rhin et de fossés satellites de moindre importance (comme celui de Gondrecourt) et la remontée du bati hercynien de part et d'autre du graben, au niveau des Vosges et de la Forêt-Noire. Le modelé géomorphologique évolue enfin durant

le Quaternaire, notamment par l'organisation du réseau hydrographique (Le Roux and Harmand, 1998; Cojan et al., 2006).

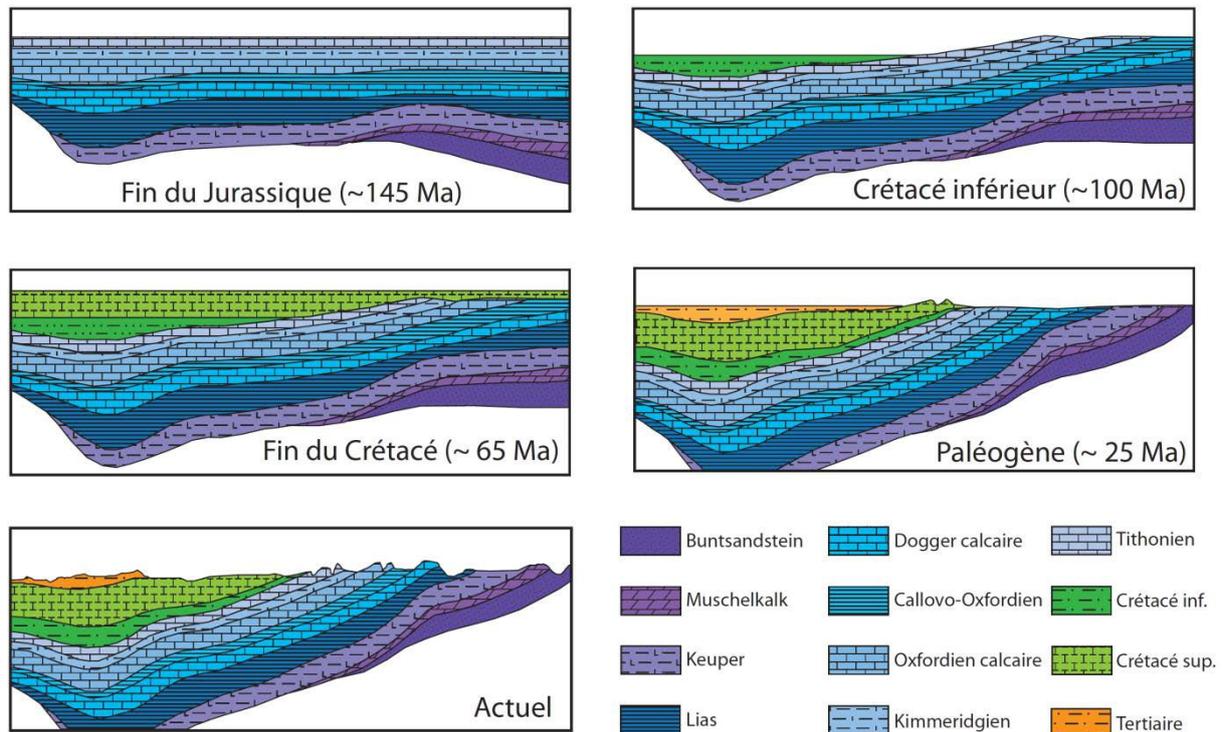


Figure in-4. Principales étapes de la structuration du Bassin de Paris. Modifié d'après Le Roux and Harmand, 2003.

4.1.3. Les grands cycles sédimentaires

Les corrélations séquentielles de plus de 1000 puits ont permis de proposer une géométrie stratigraphique 3D du Bassin de Paris et de définir les grands cycles sédimentaires (Guillocheau, 1991; Guillocheau et al., 2000):

- Le système germanique (Trias inférieur à supérieur), principalement constitué de dépôts détritiques fluviatiles et de faciès évaporitiques (Goggin et al., 1997; Bourquin et al., 2002) déposés en l'absence d'activité tectonique marquée.
- Le cycle Carnien (Trias supérieur) – Toarcien qui enregistre le passage de systèmes continentaux aux milieux marins (Bourquin and Guillocheau, 1996).
- Les cycles Aalénien – Bathonien inférieur puis Bathonien inférieur – Oxfordien marquent l'installation de plateformes carbonatées alternant avec des successions marneuses.
- Les cycles Kimméridgien – Berriasien, Berriasien – Barrémien et Barrémien – Albien marquant une transition vers un système de dépôt terrigène.
- Les cycles Albien – Cénomaniens et Cénomaniens – Maastrichtien composés de dépôts essentiellement sableux à crayeux.

- Le système tertiaire, montrant une évolution vers une continentalisation depuis des calcaires marins d'âge Eocène jusqu'aux dépôts sableux du Pliocène et du Pléistocène.

4.2. L'Est du Bassin de Paris

Le secteur étudié correspond à la bordure orientale du bassin parisien (Fig. in-5). Les séries sédimentaires mésozoïques y sont disposées en couches concentriques plongeant vers l'Ouest selon un faible pendage (1 à 2 °).

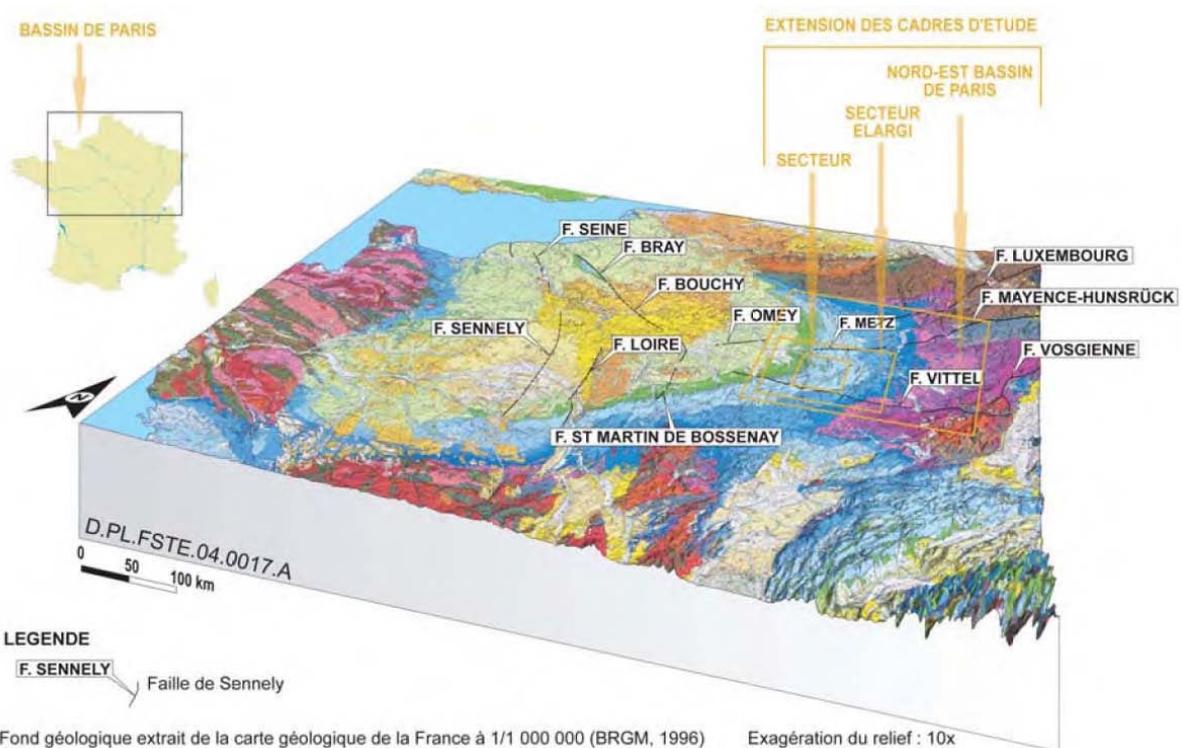


Figure in-5. Bloc diagramme représentant la zone d'étude et les principales failles « hercyniennes ». D'après [Elion et al. \(2005\)](#).

4.2.1. Lithostratigraphie

Les principaux faciès constituant la succession lithostratigraphique du Mésozoïque de la bordure Est du Bassin de Paris sont décrits ci-après:

Le Trias

Le faciès Buntsandstein

Les dépôts détritiques formant le faciès Buntsandstein sont représentés par des conglomérats, grès et argilites. Le *Conglomérat de Base* puis le *Grès Vosgien*, sont déposés par un réseau fluvial en tresse de direction NW – SE drainant les produits de démantèlement des massifs armoricains et – dans une moindre mesure – du Nord du Massif Central (Durand, 1978; Bourquin et al., 2006). Ces grès rouges sont séparés de la formation des Couches Intermédiaires, de granulométrie plus fine, par l'intercalation d'une seconde série conglomératique, le *Conglomérat Principal*. Enfin, les *Grès à Voltzia* montrent une transition vers un environnement deltaïque. Ces silts micacés s'enrichissent en argiles et en débris organiques vers leur sommet (Bourquin, 1991).

Le faciès Muschelkalk

Les faciès du Muschelkalk traduisent une transgression vers l'Ouest de la mer germanique (Vecsei and Düringer, 2003). Les dépôts gréseux, marneux et dolomitiques du Muschelkalk inférieur et moyen passent à des calcaires coquilliers de milieu marin franc au Muschelkalk supérieur (Düringer, 1984; Düringer and Vecsei, 1998).

Le faciès Keuper

La *Lettenkohle*, principalement dolomitique, marque une transition entre les milieux marins du Muschelkalk supérieur et les milieux évaporitiques du Keuper (Ainardi, 1977). Cependant, la *Lettenkohle* moyenne est constituée de matériaux détritiques, assez souvent associés à des débris végétaux, suggérant un épisode plus humide (Ainardi, 1977; Bourquin, 1991).

Les *Marnes Irisées Inférieures* sont constituées d'argiles à anhydrite (*Couches à Pseudomorphoses*) passant progressivement à des dépôts massifs de halite (*Formation Salifère*) (Marchal, 1983; Fanlo and Ayora, 1998). Les *Marnes Irisées Moyennes* comprennent des grès fluviaux (*Grès à Roseaux*) à leur base et des dépôts évaporitiques à dolomite et anhydrite à leur sommet (*Dolomie de Beaumont*). Les *Marnes Irisées Supérieures* sont constituées de faciès argilo-dolomitiques et évaporitiques. Enfin, le Rhétien est constitué de corps sableux s'enrichissant en argiles à leur sommet (*Argiles de Levallois*).

Le Jurassique

Le Jurassique inférieur (Lias)

La transgression de la Téthys est enregistrée par les dépôts marno-calcaires de l'Hettangien et du Sinemurien, précédant des accumulations essentiellement argileuses dues à l'ouverture du milieu au Pliensbachien – Toarcien (rifting de la Téthys, [Mégny, et al., 1980](#); [Curnelle and Dubois, 1986](#)). Les *Schistes Cartons* du Toarcien inférieur, riches en matières organiques d'origine algaire ont été déposés dans un milieu particulièrement anoxique.

Le Jurassique moyen (Dogger)

Le Bajocien inférieur voit l'installation d'une vaste plateforme carbonatée récifale (*Calcaires à Polypiers*) ([Lathuilère, 2000a, b](#); [Brigaud, 2009](#); [Brigaud et al., 2009](#)). La transition Bajocien inférieur / supérieur est marquée par la discontinuité vésulienne ([Durlot and Thierry, 2000](#)) et une interruption de la production carbonatée, laissant place à des faciès marneux (*Marnes à Ostrea acuminata*, *Marnes de Longwy*). Une seconde plateforme se développe au Bathonien, à prédominance oolitique (*Oolite Miliare*, *Oolite de Fréville*). L'envoyage de la plateforme entraîne le passage à des dépôts marneux au Callovien ([Collin and Courville, 2006](#)), jusqu'à l'Oxfordien inférieur (*Argiles de la Woëvre*) ([Pellenard et al., 1999, 2003](#); [Pellenard and Deconinck, 2006](#)).

Le Jurassique supérieur (Malm)

L'Oxfordien moyen est caractérisé par une puissante formation récifale, alternant avec des passées oolitiques / oncolitiques de shoal ([Vincent, 2001](#); [Vincent et al., 2006](#); [Carpentier, 2004](#); [Carpentier et al., 2004, 2007, 2010](#)). L'Oxfordien supérieur présente des faciès oolitiques, des calcaires à texture mudstone à packstone ainsi que des calcaires argileux ([Carpentier, 2008](#)). La crise de production carbonatée à la transition Oxfordien / Kimméridgien ([Lefort et al., 2011](#)) entraîne une sédimentation nettement plus marneuse (*Marnes à Exogyra*), avant de s'enrichir progressivement en carbonates et passer à des calcaires sublithographiques au Tithonien (*Calcaires du Barrois*). La transition Jurassique / Crétacé est marquée par l'uplift du massif ardennais ([Ziegler, 1990](#)) et une régression marine engendrant des dépôts de milieux confinés (dolomites et anhydrites du « Purbeckien »).

Le Crétacé

Le Valanginien, peu épais, est constitué de dépôts essentiellement argilo-sableux, d'origine marine. Ils précèdent les calcaires glauconieux de l'Hauterivien. L'extension de ces dépôts à l'Est de Saint-Dizier est peu probable, les faciès détritiques grossiers de cette région étant interprétés comme des dépôts de limites de rivages ([Stchépinsky et al., 1959](#)). Le Barrémien présente des dépôts détritiques essentiellement continentaux de faible puissance. Des sables verts puis des marnes micacées forment les dépôts de l'Albien. Enfin, les transgressions marines du Cénomaniens-Turonien puis du Campanien-Maastrichtien au Crétacé supérieur s'accompagnent d'énormes accumulations de craie, dont plus de 700 m sont préservées sous la plaine de la Brie ([Lasseur, 2007](#)).

4.2.2. Structures et tectoniques régionales

Les périodes du Permien et du Trias sont caractérisées par une extension globalement N-S (qui évoluera vers une direction E-W à la transition Trias / Jurassique) (Hibsch et al., 1995; Guillocheau et al., 2000) et par la réactivation des failles « hercyniennes » de Vittel et de Metz (Fig. in-6) (Robin et al., 2000). Le Jurassique inférieur est marqué par l'initiation du rifting de la Téthys dans un contexte extensif globalement E-W. Des manifestations hydrothermales associées à cet épisode sont connues (Jébrak, 1984; Edel, 1997; Clauer et al., 1996, 2008; Cathelineau et al., 2004; Dera et al., 2009). Cette tectonique extensive se poursuit au Jurassique moyen, qui voit l'ouverture de l'Atlantique Nord. Le contexte géodynamique du Jurassique supérieur est principalement contrôlé par les ouvertures atlantiques et téthysiennes, imposant une tectonique extensive de direction E-W (Curnelle et Dubois, 1986; Guillocheau et al., 2000). Durant la transition Jurassique / Crétacé, l'Europe de l'Ouest est le siège d'importantes activités hydrothermales (Cathelineau et al., 2012). Le régime tectonique devient compressif, à direction proche d'E-W, durant le Crétacé inférieur (phases tardi-Cimmérienne à Autrichienne). L'ouverture de la Baie de Biscaye à l'Aptien entraîne une émergence marquée dans le Bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000). Les événements tectoniques tertiaires ont fortement impacté l'Est du Bassin de Paris (André et al., 2006, 2010). La phase compressive pyrénéenne s'étend du Paléocène à l'Eocène supérieur (Fig. in-7), entraînant des jeux de failles principalement en décrochement (André, 2003). La période tardi-Eocène / Oligocène, est caractérisée par la mise en place des grabens ouest-européens (Bourgeois et al., 2007), dans un contexte tectonique extensif E-W (Coulon, 1992). C'est à cette période que s'ouvrent les petits fossés de Gondrecourt et de Joinville, satellites du Graben du Rhin (Fig. in-6). A partir du Miocène supérieur, se met en place un régime compressif, selon une direction NW-SE, sous le contrôle de l'orogène alpin.

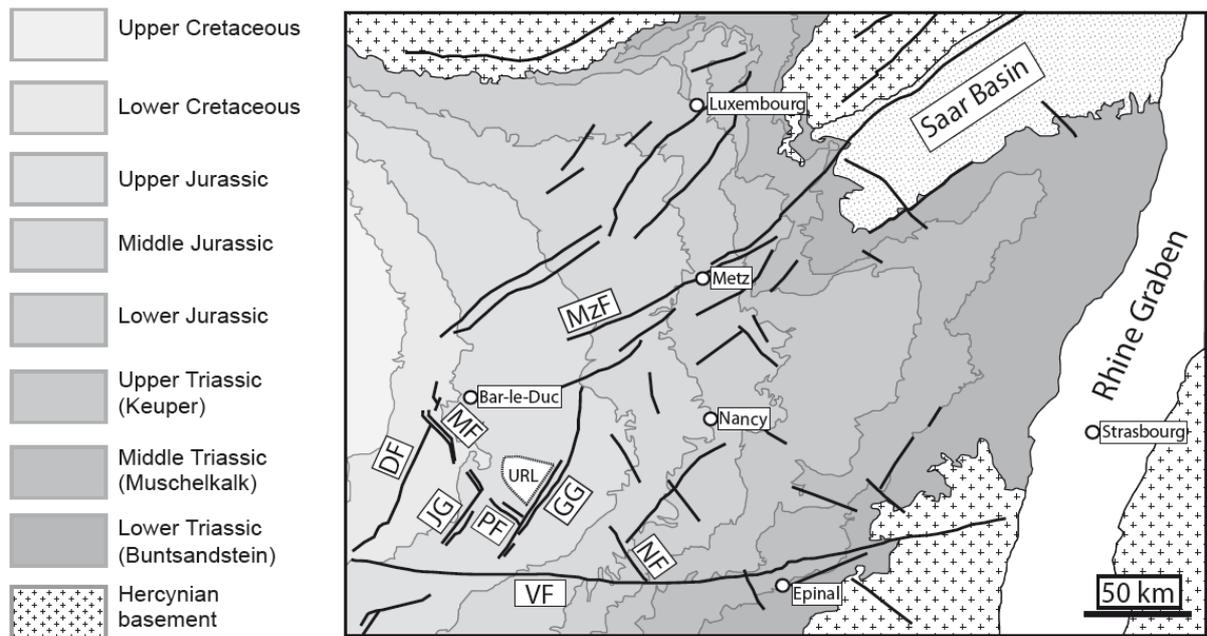


Figure in-6. Carte structurale de l'Est du Bassin de Paris. DF, Faille de Der ; GG, Graben de Gondrecourt ; JG, Graben de Joinville ; MF, Faille de la Marne ; MzF, Faille de Metz ; NF, Faille de Neufchâteau ; PF, Failles de Poisson ; VF, Faille de Vittel. URL : zone de transposition étudiée par l'Andra.

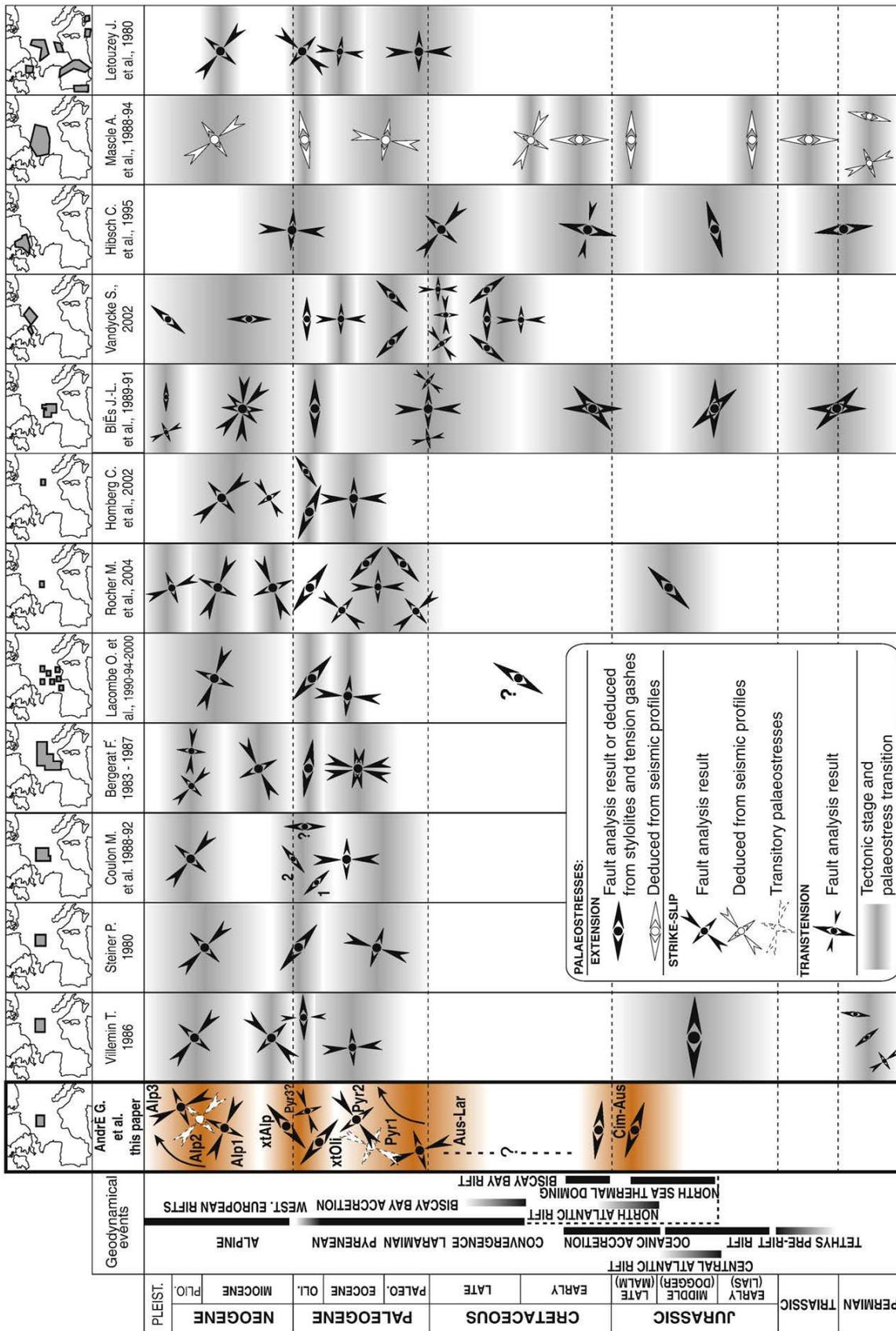


Figure in-7. Evénements géodynamiques et orientations des paléo-tenseurs dans l'Est du Bassin de Paris et comparaison avec d'autres régions d'Europe de l'Ouest. D'après [André et al. \(2010\)](#).

4.3. Stratégie d'échantillonnage

Les roches sédimentaires mésozoïques (Trias inférieur à Kimméridgien) étudiées dans le cadre de cette étude proviennent soit de forages, soit d'affleurements à l'Est du Bassin de Paris.

4.3.1. *Les Puits*

Les principaux puits considérés sont situés au niveau de la zone de transposition étudiée par l'Andra (Fig. in-8).

Le forage profond EST433 de Montiers-sur-Saulx

Trois forages ont été réalisés en 2008 sur la plateforme C de la zone de transposition (Fig. in-8), (commune de Ribeaucourt, forêt domaniale de Montiers-sur-Saulx) localisée à 8 km au Nord-ouest du laboratoire de recherche souterrain de Meuse / Haute-Marne. Les forages EST431 et EST432 avaient respectivement pour cible les encaissants carbonatés supérieur (Oxfordien à Tithonien) et inférieur (Dogger calcaire) de la couche hôte Callovo-Oxfordienne (COx).

Le forage EST433 a traversé les couches mésozoïques depuis le COx jusqu'à la formation du *Conglomérat Principal* du Trias (Buntsandstein). Il a permis le carottage de l'intégralité de la série marneuse callovo-oxfordienne et de la partie supérieure du Bathonien, ainsi que le carottage partiel de nombreuses formations sédimentaires sous-jacentes (Fig. in-9), jusqu'alors jamais atteintes par les précédents forages réalisés au sein de la zone de transposition (Landrein et al., accepted). Vingt carottes d'environ 8 à 9 m ont ainsi été prélevées durant la réalisation de ce forage (Fig. in-9). Les échantillons prélevés pour la réalisation de cette étude ont été sélectionnés selon différents objectifs; ainsi, l'échantillonnage détaillé sera précisé dans chaque chapitre du manuscrit.

Les autres forages

En complément du forage profond EST433 plusieurs autres puits ont été considérés pour cette étude : HTM102, EST413, EST205, EST210, EST103, EST106, PPA et PAX. Il s'agit principalement de forages réalisés au niveau de la zone de transposition (Fig. in-8) voire à proximité directe du laboratoire souterrain (Fig. in-10) (Trouiller, 2006; Delay et al., 2007). Enfin, les forages A901 (Montcornet, Ardennes) et Rn8, CB1 et SGRA (région de Nancy) ont également été choisis pour des échantillonnages complémentaires.

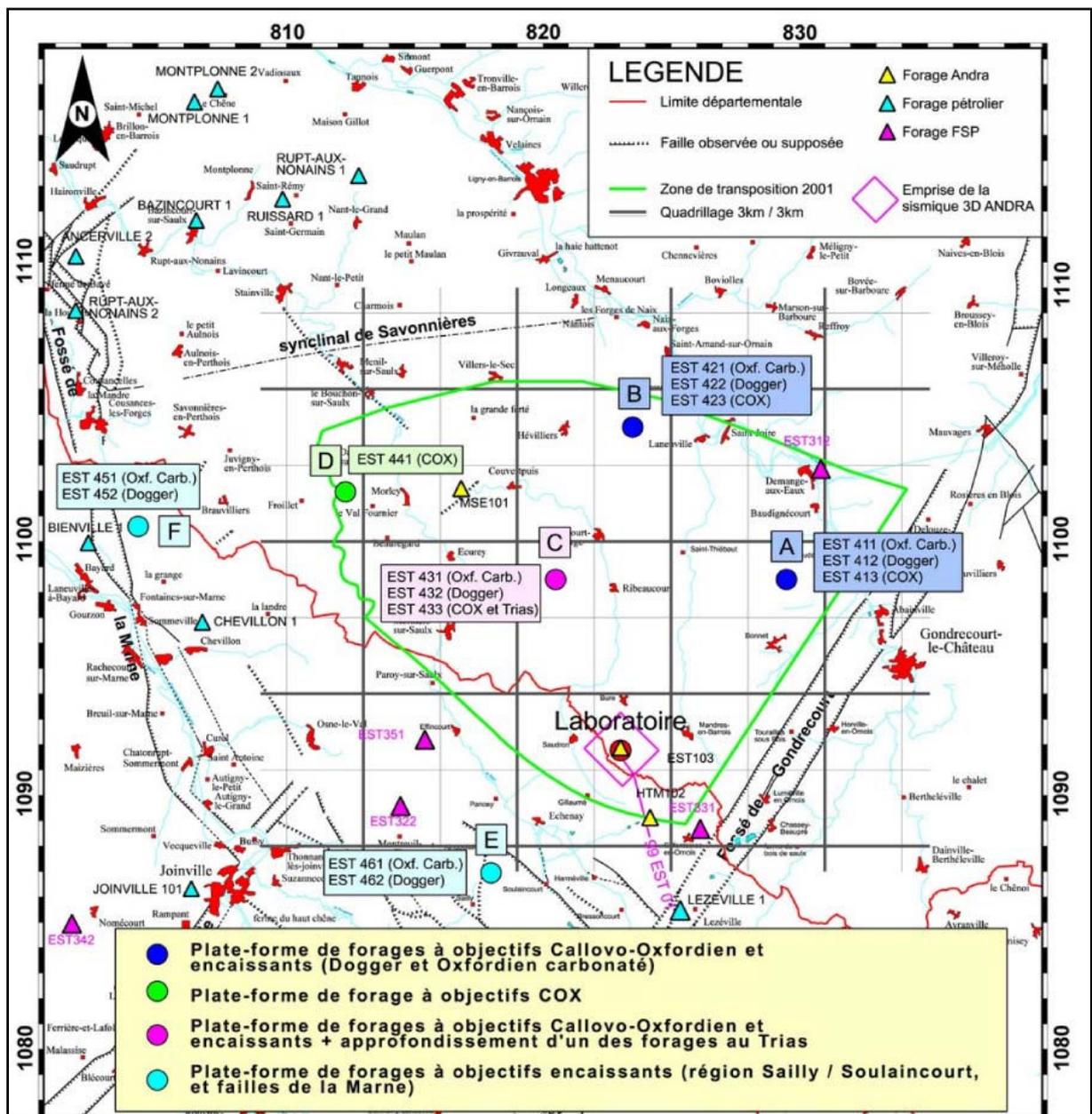


Figure in-8. Forages réalisés par l'Andra au sein ou à proximité de la zone de transposition.

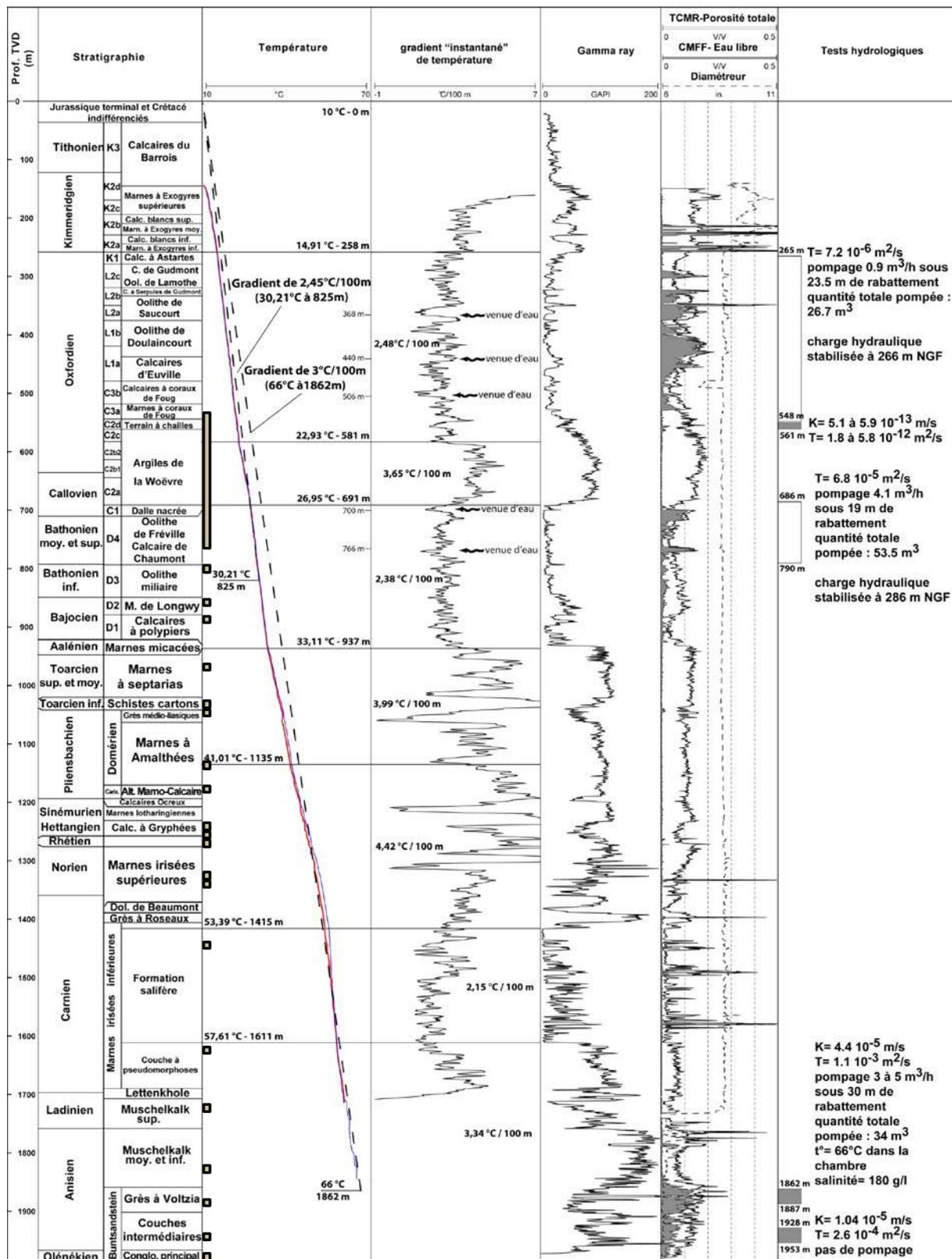


Figure in-9. Stratigraphie et mesures diagraphiques du forage EST433 (Landrein et al., accepted). Le carottage est représenté par les rectangles bruns, à gauche des courbes de température.

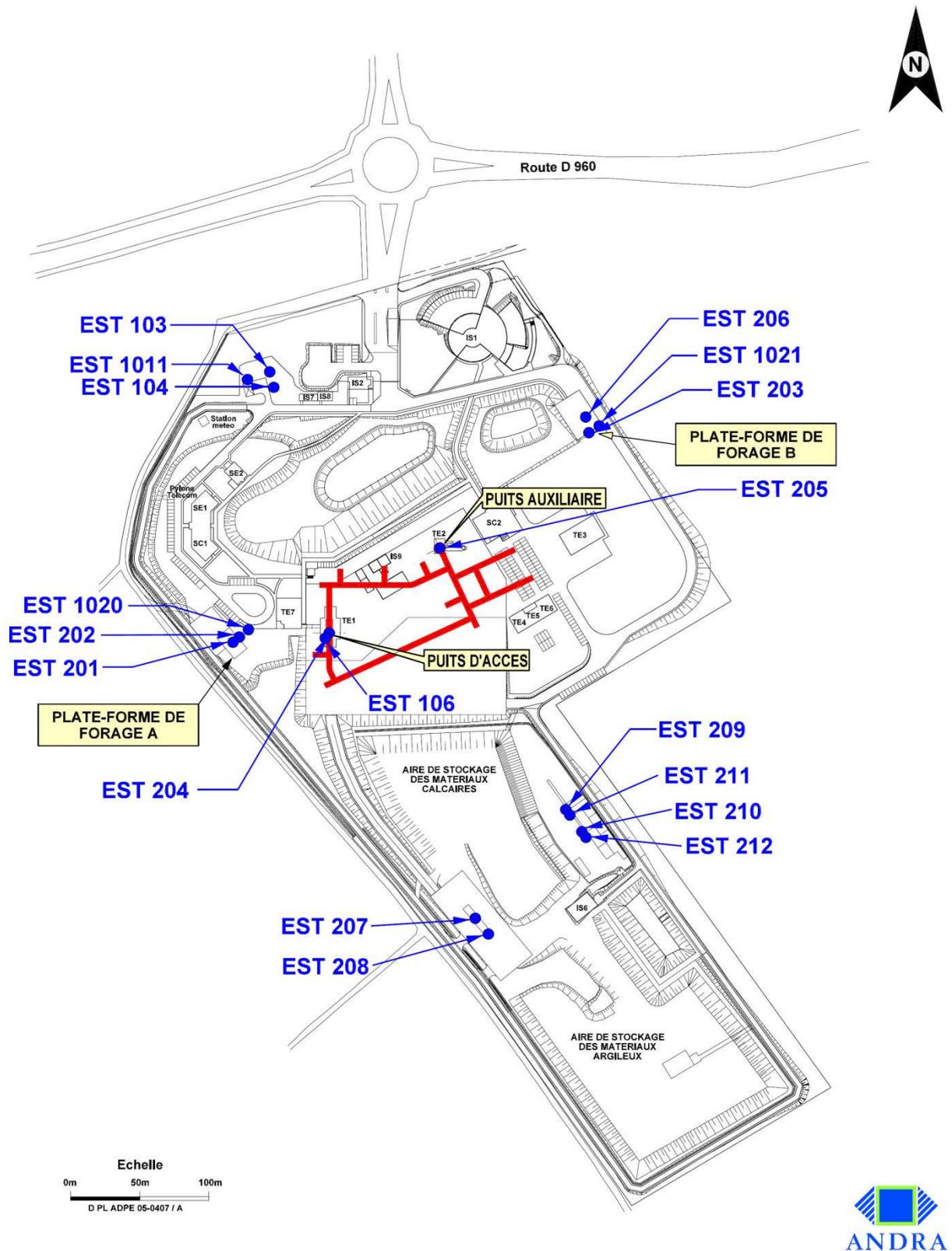


Figure in-10. Forages réalisés dans la zone du laboratoire de Meuse / Haute-Marne.

4.3.2. Affleurements

De nombreux affleurements ont été étudiés et échantillonnés pour les besoins de cette étude (Fig. in-11). Ils seront décrits au sein des différents chapitres du manuscrit.

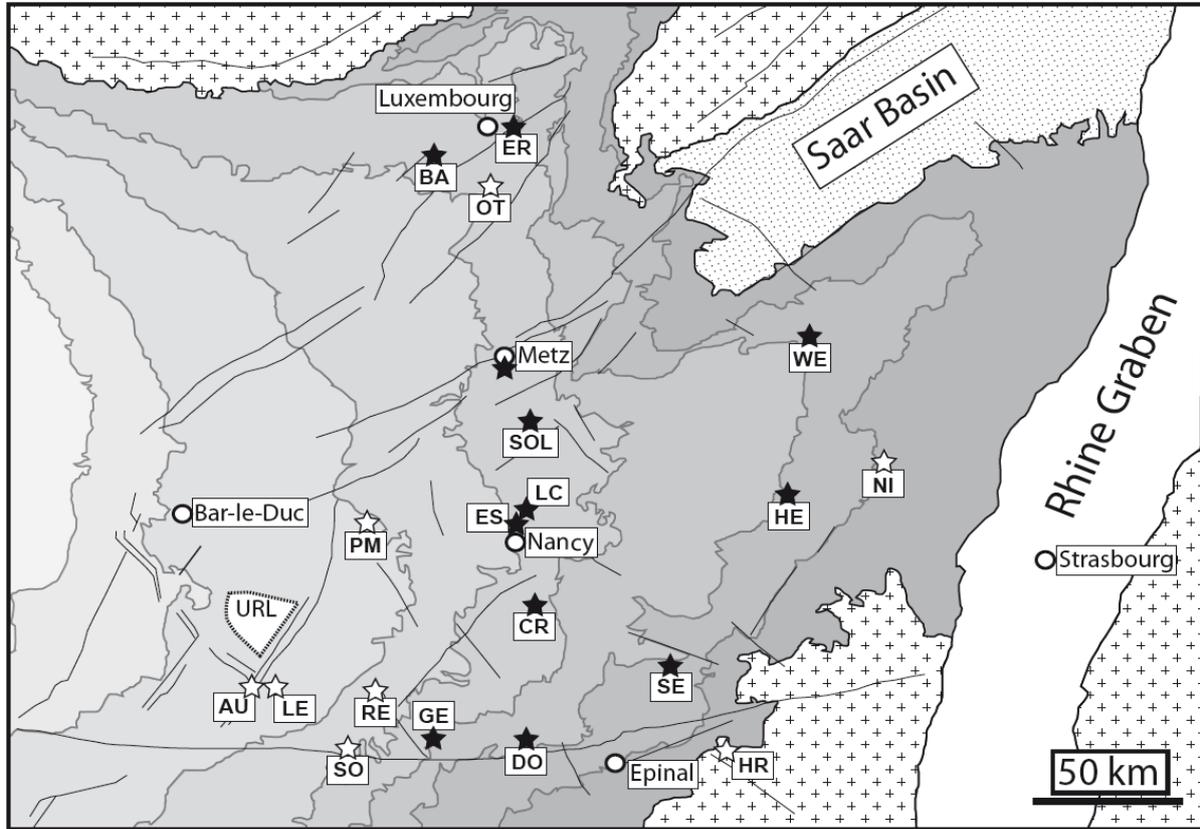


Figure in-11. Affleurements étudiés pour la caractérisation des matières organiques sédimentaires (étoiles noires) et des paléo-circulations de fluides (étoiles blanches). AU, Augeville (AB7) ; BA, Bascharage ; CR, Crentanoy ; DO, Dompaire ; ER, Ersange ; ES, Essey-lès-Nancy ; GE, Gemmelaincourt ; HE, Heming ; HR, Haut-du-Roc ; LC, Lay-St-Christophe ; LE, Leurville ; NI, Niderviller ; OT, Ottange ; PM, Pagny-sur-Meuse ; RE, Removille ; SE, Sercoeur ; SO, Sommerécourt ; SOL, Solgne ; WE, Welferding.

5. Composition du mémoire de thèse

Les résultats sont présentés en deux parties.

PARTIE 1 : Géothermométrie

Cette partie est subdivisée en trois chapitres.

- Le premier chapitre présente la caractérisation des sources et de l'état de préservation des matières organiques sédimentaires par l'étude de la fraction extractible et du kérogène dans les séries mésozoïques traversées en forage ou à l'affleurement. L'histoire thermique enregistrée par les matières organiques est ensuite discutée à l'échelle de l'Est du bassin.
- Le deuxième chapitre présente l'intégration des divers géothermomètres (matières organiques, traces de fission dans l'apatite, domaines de stabilité des minéraux argileux, inclusions fluides, assemblages des minéraux magnétiques nanométriques) pour l'interprétation de l'histoire d'enfouissement et d'érosion et l'estimation des températures maximales des séries sédimentaires.
- La modélisation thermique à différentes échelles (modélisation 1D à l'échelle du puits, jusqu'à la modélisation d'une coupe 2D du centre vers la bordure Est) est développée dans le troisième chapitre.

PARTIE 2 : Interactions fluides-roches

Cette partie est subdivisée en cinq chapitres.

- Le quatrième chapitre est consacré aux compositions isotopiques des calcites authigènes en comblement de géodes, fractures et de la porosité matricielle dans les unités carbonatées de l'Oxfordien et du Dogger. L'origine et les chemins de migration des fluides-parents sont discutés à l'aide des isotopes stables de l'oxygène et du carbone et des isotopes du strontium.
- Les mesures de la chlorinité et des rapports isotopiques de l'hydrogène des eaux piégées en inclusions fluides dans la calcite, le quartz et la célestine sont exposées en chapitre cinq. La géochimie des paléo-fluides est ensuite comparée à celle des eaux actuelles afin d'en décrire l'évolution au cours de l'histoire du bassin.
- Le chapitre six présente la détermination *in situ* des concentrations en terres rares dans les ciments carbonatés de l'Oxfordien et du Dogger par ablation-laser-ICP-MS. L'analyse conjointe des roches encaissantes et de calcites de fractures et géodes à

l'affleurement par solution-ICP-MS amène une discussion sur les mécanismes physico-chimiques régulant les transferts des terres rares et leur intégration au sein des réseaux cristallins des carbonates authigènes à faibles températures (< 60 °C).

- Les processus de dissolution / recristallisation ayant affecté les formations gréseuses du Trias, enfouies à ~ 1850 – 2000 m de profondeur sont décrits en chapitre sept, sur la base d'observations pétrographiques, de la cristallogénèse des illites authigènes et des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans la formation salifère du Keuper sus-jacente.
- Le chapitre huit présente l'étude géochimique détaillée des fractions nanométriques séparées de la matrice silicoclastique des formations du Trias moyen et inférieur. La diffraction aux rayons X, les teneurs en éléments majeurs et traces, les signatures en $\delta^{18}\text{O}$ et les datations K-Ar des différentes fractions granulométriques apportent des contraintes fortes sur l'origine et l'âge des cristallisations dans ces séries, dont les significations sont discutées.

En conclusion, les nouvelles connaissances apportées par cette étude sont intégrées aux résultats des travaux antérieurs afin de proposer un modèle d'évolution paléo-hydrologique de l'Est du Bassin de Paris.

Partie 1 :

Géothermométrie

Sommaire

Problématiques et objectifs	47
CHAPITRE I : Sources des matières organiques sédimentaires et enregistrement thermique	49
Article: <i>Vertical and lateral changes in organic matter from the Mesozoic, eastern Paris Basin: Variability of sources and burial history</i>	51
CHAPITRE II : Intercalibration des géothermomètres et paléo-thermicité	81
Article: <i>Reconstruction of low burial (< 100 °C) in sedimentary basins: a comparison of geothermometer sensibility in the intracontinental Paris Basin</i>	83
CHAPITRE III : Modélisation thermique : de l'échelle du puits à celle du bassin	114
1. Modélisations 2D au niveau de la zone de transposition.....	115
1.1. Localisation des profils.....	116
1.2. Modèle conceptuel	117
1.3. Conditions aux limites	118
1.3.1. Profondeur de la tranche d'eau	118
1.3.2. Températures de surface	119
1.3.3. Flux de chaleur	119
1.4. Résultats : Evolution P-T des séries sédimentaires mésozoïques au niveau de la zone de transposition	120
2. Modélisation 2D étendue à l'échelle du bassin	122
2.1. Localisation du profil.....	122
2.2. Modèle conceptuel	123
2.2.1. Géométrie et choix des formations sédimentaires	123
2.2.2. Etapes d'évolution des bassins, périodes d'érosion et épaisseurs érodées	127
2.3. Conditions aux limites	130
2.4. Calibration du modèle	130
2.4.1. Gradient géothermique	130
2.4.2. Réflectance de la vitrinite	131
2.4.3. Rapport d'isomérisation des C ₃₁ homohopanes	132
2.4.4. Rapport d'isomérisation des C ₂₉ stéranes	133
2.4.5. Paramètre T _{max} de la pyrolyse Rock-Eval	134
2.5. Résultats	135

2.5.1. Evolution P-T des séries sédimentaires	135
2.5.2. Maturité des matières organiques, genèse, migration et stockage des fluides hydrocarbonés	141
3. Discussion.....	145
3.1. Epaisseur de sédiments érodés et températures maximales d'enfouissement	145
3.2. Apport de la prise en compte de la bordure Est du Bassin de Paris et des séries paléozoïques : quelle origine pour les hydrocarbures contenus dans les sédiments mésozoïques de l'Est du bassin ?.....	148

Problématiques et objectifs

Le bassin de Paris est un bassin historiquement très étudié à l'égard de son évolution thermique et a fait l'objet de nombreux travaux pionniers concernant la compréhension de la cinétique de transformation de la matière organique sédimentaire et son utilisation pour la calibration de modèles numériques. Initiée dans les années 50, l'exploration pétrolière du bassin a fourni une quantité d'information exceptionnelle et les quelques 2000 sondages réalisés depuis ont permis de proposer des modèles sédimentologiques, structuraux et thermiques bien contraints. Cependant, la bordure Est du bassin n'a jamais été pleinement intégrée à ces modèles, du fait de ses faibles ressources en hydrocarbures conventionnels. Ainsi, les conditions de pressions (P) et températures (T) auxquelles furent soumises les formations sédimentaires sont mal connues dans le secteur d'étude. En effet, pour les séries du Jurassique supérieur et moyen intensivement étudiées par l'Andra, les géothermomètres usuels – matières organiques sédimentaires, inclusions fluides, traces de fissions, domaine de stabilité des argiles – sont à leurs limites d'applicabilité. Le forage profond EST433 réalisé par l'Andra en 2008 offre ainsi l'opportunité d'utiliser ces marqueurs thermiques et d'en suivre l'évolution sur un profil de 2000 m. L'objectif de cette partie est ainsi d'exploiter les données géothermométriques pour la reconstitution de l'histoire thermique de l'Est du Bassin de Paris. L'évaluation des conditions P-T et du sur-enfouissement ayant des conséquences importantes sur la compréhension des propriétés hydro-mécaniques actuelles des corps sédimentaires et de l'évolution géodynamique du bassin et de ses bordures. Cette partie est structurée en trois chapitres :

CHAPITRE I : Sources des matières organiques sédimentaires et enregistrement thermique

Quarante-six échantillons provenant du forage profond ont été prélevés et traités afin de suivre les sources, l'état de préservation et la maturité des matières organiques sédimentaires en fonction de la profondeur et des lithologies traversées. De nombreux prélèvements complémentaires sur d'autres forages ou à l'affleurement permettent une extension latérale. Les principaux résultats de ce chapitre sont le positionnement de la profondeur de la fenêtre de maturité thermique au niveau de la zone de transposition et l'interprétation des variations de maturité à l'échelle de la bordure Est du bassin.

CHAPITRE II : Intercalibration des géothermomètres et paléo-thermicité

Les résultats décrits au chapitre 1 sont ici comparés à différents marqueurs thermiques indépendants (traces de fissions, minéraux magnétiques nanométriques, inclusions fluides) afin de dégager une histoire thermique bien contrainte. L'évolution des températures d'enfouissement au cours de l'histoire du bassin est obtenue par une modélisation calibrée sur la maturité de la matière organique. Cette approche permet de définir les températures maximales atteintes par les différentes formations sédimentaires et d'estimer l'épaisseur érodée au niveau du secteur d'étude.

CHAPITRE III : Modélisation thermique : de l'échelle du puits à celle du bassin

L'estimation des conditions P-T, ainsi que des périodes de genèse et de migration des hydrocarbures et leurs quantifications, sont obtenues à l'aide de modélisations thermiques 1D et 2D. Une modélisation en 2 dimensions depuis le centre du bassin jusqu'à la discordance Trias / socle à l'Est, calibrée grâce à 9 forages, permet de rattacher l'évolution de la bordure Est à celle mieux connue du centre, et d'intégrer les bassins paléozoïques, permien et carbonifères, sous-jacents.

CHAPITRE I :

Sources des matières organiques sédimentaires et enregistrement thermique

Contexte et objectifs :

Les matières organiques contenues dans les sédiments à l'état dispersé ou sous forme de lignite ou de fragments de bois fossiles portent des informations clés sur leurs origines et enregistrent l'histoire thermique des séries sédimentaires. A ce titre, leur étude est complémentaire aux approches sédimentologiques et à d'autres méthodes d'analyses paléo-environnementales et diagénétiques. Le forage profond de 2000 m, réalisé dans la zone de transposition, a permis d'accéder aux formations jurassiques et triasiques et ainsi à leurs contenus organiques.

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord de documenter les sources des matières organiques sédimentaires, puis d'analyser l'évolution des marqueurs thermiques depuis l'échelle du forage à celle de l'Est du bassin.

Echantillonnage et méthodes :

Quarante-six échantillons ont été prélevés dans les différentes formations traversées par le forage profond EST433. Afin d'obtenir une vision des processus à l'échelle régionale, 5 autres puits ont été étudiés, ainsi que de nombreux affleurements des séries mésozoïques en bordure Est du bassin. Les matières organiques (MO) ont été caractérisées du point de vue pétrographique (identification des macéraux). Les rangs ont été déterminés par mesure de la réflectance de l'huminite et de la vitrinite et de la fluorescence de l'alginite. La pyrolyse Rock-Eval a permis, dans les cas favorables, de définir la nature et l'état de maturité du kérogène. Les matières organiques solubles ont été extraites puis analysées en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La composition moléculaire a apporté des contraintes fortes sur l'histoire thermique des séries par l'analyse des degrés d'insaturation et d'isomérisation des hopanes et stéranes.

Principaux résultats :

Ces approches couplées mettent en évidence :

- Les contrastes dans la nature des matières organiques: un flux terrigène est constant durant tout le Mésozoïque, les particules organiques déposées étant plus ou moins dégradées selon les conditions paléo-environnementales. Ces apports continentaux sont dilués lors des grandes transgressions jurassiques par des matières organiques d'origine marine, le point culminant étant l'épisode des *Schistes Carton* du Toarcien inférieur.

- L'évolution de la maturité thermique de la MO. Pour la première fois, des profils de maturité thermique sont déterminés au niveau de la zone de transposition. La maturité thermique ne dépend que de l'enfouissement sédimentaire. Les roches sont matures à 1300-1500 m (Keuper). Le Toarcien, roche mère à huile, est immature. Dans ces conditions de maturation, et compte tenu de la nature et de la quantité de kérogène, très peu d'hydrocarbures ont pu être produits dans les sédiments mésozoïques.
- A l'échelle régionale, les roches les plus anciennes présentent les maturités les plus fortes. Une carte des rapports d'isomérisation des hopanes montre le paléo-enfouissement à l'extrême-est du bassin.
- La maturité thermique de chaque formation décroît vers l'Est. Ceci est interprété comme le reflet d'une diminution de l'épaisseur de la couche sédimentaire érodée (principalement crétacée), indiquant probablement que les séries étaient déjà pentées vers l'Ouest dès le Crétacé.
- Les relations entre les valeurs de réflectance de la vitrinite et les valeurs d'isomérisation des stéranes sont comparables à celles reportées dans la littérature.

**Vertical and lateral changes in organic matter from the Mesozoic, eastern Paris Basin
(France): variability of sources and burial history**

Thomas BLAISE^{1,3,*}, Alain IZART¹, Raymond MICHELS¹, Isabel SUAREZ-RUIZ², Michel CATHELINÉAU¹, Philippe LANDREIN³

¹ G2R, Nancy-Université, CNRS, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC). Ap. Co. 73, 33080-Oviedo, Spain

³ ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France

* Corresponding author : Thomas Blaise, G2R, Université de Nancy, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France. e-mail : thomas.blaise@univ-lorraine.fr

Abstract

The Callovian-Oxfordian claystones located at 500 m depth in the eastern Paris Basin are currently being investigated by ANDRA (the French National Radioactive Waste Management Agency) for long-term geological nuclear waste disposal. For this purpose, a recent 2000 m deep well was drilled close to the ANDRA underground research laboratory. This borehole penetrated the Mesozoic sedimentary series for a detailed study of the sediments located beneath the target formation. It also provides the opportunity to study the vertical evolution of the sedimentary organic matter and its thermal maturity in this part of the Basin, where the thickness of sedimentary eroded cover is poorly constrained. To extend this study at the scale of the eastern Paris Basin, 5 more wells and numerous outcrops were sampled. Sedimentary organic matter characterization was performed on kerogen (Rock-Eval pyrolysis, organic petrography and mean huminite and vitrinite reflectance measurements) and on the extractible organic fraction (Gas Chromatography – Mass Spectrometry). Results show that inputs of organic matter during the Mesozoic were essentially of terrigenous origin, except during the Toarcian where marine contributions are predominant. The major macerals present are huminite (ulminite), vitrinite (collotelinite) and inertinite (inertodetrinite and fusinite). Vitrinite shows a regular increase of reflectance with depth in the 2000 m depth well. Correlations between T_{max} , vitrinite reflectance, and biomarker data define the thermal maturity of the Mesozoic sediments: maturity is reached at 1300 – 1500 m present day depth in the 2000 m well, in the Upper Triassic. At the regional scale, the organic matter maturity of each sedimentary formation decreases towards the eastern part of the basin, probably in

relation to a decrease of the Jurassic and/or Cretaceous cover thickness, which is now eroded. All results indicate the lack of hydrocarbon generation in the Mesozoic series in this part of the basin.

Keywords : Paris Basin, sedimentary organic matter, vitrinite reflectance, hopane, Rock-Eval pyrolysis, thermal maturity

1. Introduction

The intracratonic Meso-Cenozoic Paris Basin is one of the most studied basins in the world. Because its simple geometry and accessibility due to the relatively shallow depth of burial (up to 3000 m at the center of the basin), it has been used as a model for the understanding of kinetic reactions for the thermal evolution of organic matter (Tissot et al., 1971; MacKenzie et al., 1980, 1981; MacKenzie and MacKenzie, 1983). The French Institute of Petroleum (IFP) has contributed widely to the study of the petroleum system of the Paris Basin (Poulet and Espitalié, 1987; Espitalié et al., 1987a, b). Among the numerous sedimentary formations encountered within the basin, Toarcian shales (Lower Jurassic) form the main source rock and their organic matter has been used to study burial diagenesis (e.g., Alpern and Cheymol, 1978) and paleo-depositional environments (e.g., Huc, 1976).

The eastern part of the Paris Basin has not received much study because of a lack of major hydrocarbon resources. The thermal and erosional history in this area is still poorly constrained and subject to debate (Quesnel, 2003). However, reconstruction of the burial history in this part of the basin is of major importance as the French National Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) is studying the feasibility of geological disposal within the 150 m thick succession of Callovian-Oxfordian clays (present day depth between 400 – 550 m) (ANDRA, 2005). Indeed, thermal maturity of sediments is a key parameter for the understanding of their present day hydro-mechanical properties and to provide constraints on fluid/rock interactions, hydrocarbon generations, and geodynamical evolution of the basin. Thus, reconstruction of the paleothermal history in the eastern part of the Paris Basin has been investigated since the beginning of the ANDRA exploration program, in 1994. Diagenetic transitions of argillaceous minerals in Toarcian to Kimmeridgian sediments suggested only slight burial-related modifications (Pellenard et al., 1999; Pellenard and Deconinck, 2006; Dera et al., 2009). The thermal immaturity of the Callovian-Oxfordian clays has been clearly demonstrated (Faure et al., 1999; Grasset et al., 2010) and artificial maturation allowed estimation of a maximal burial temperature of approximately 40°C (Landais and Elie, 1997). However, extrapolation of the thermal modeling results published by Ménétrier et al. (2005) could lead to higher values (around 60°C). Previous geochemical studies of outcropping Toarcian shales by Tissot et al. (1971) and MacKenzie et al. (1980) demonstrated the thermal immaturity of this source rock in the eastern part of the Paris Basin.

Regarding the origin of sedimentary organic matter (OM), the main published contributions concern paleo-depositional environments and source variability based on palynological records (Fauconnier, 1995; Huault et al., 1995, 2003) and molecular geochemistry (Hautevelle et al., 2006, 2007) of Jurassic sediments. Disnar et al. (1996) showed correlations between

palynofacies, saturated hydrocarbon extracts and Rock-Eval pyrolysis data from Jurassic sediments at the northern part of the basin, near the Ardennes massif.

In 2008, ANDRA drilled a well (EST433) to the base of the Triassic at around 2000 m depth for the study of mineralogical, chemical and hydrological characteristics of the sediments beneath the target Callovian-Oxfordian claystones. In addition, this borehole also permits to determine the present day geothermal gradient, which is apr. 30°C/km (Andra, 2009a), close to other values determined from other wells at the center part of the basin (Gonçalves et al., 2010). Core samples from this borehole also provide a good opportunity to characterize sedimentary OM through all Mesozoic strata in the eastern part of the Paris Basin. The sedimentary OM has in addition been studied at the regional scale in outcrops from Lower Jurassic and Triassic formations from the eastern margin of the basin. The OM, which is either dispersed in marine sediments, or consists of wood fragments in fluvial sandstone and lignite, has been analyzed (kerogen by Rock-Eval pyrolysis, organic petrography and mean random reflectance measurements, and extractible organic matter by Gas Chromatography – Mass Spectroscopy (GC – MS)). The purpose of this work is to characterize and explain the vertical and lateral changes in the sources, degree of preservation, and thermal maturity of sedimentary OM in the eastern Paris Basin.

2. Geological setting

The intracratonic sedimentary Paris Basin was described in detail by Mégnien et al. (1980). It is bound by uplifted crystalline massifs (Ardennes, Morvan, Vosges, Central and Armorican Massifs) and by major tectonic structures such as the Upper Rhine Graben to the East (Fig. I-1). The basement consists of Variscan crystalline rocks and siliciclastic Permian basins. Rifting started to the East with a general collapse of the Hercynian Massif during Permian time followed by a westward shift of the subsidence towards the present day centre of the Paris Basin during late Triassic (Carnian) (Le Roux, 1980; Mégnien, 1980; Perrodon and Zabek, 1991). Thermal subsidence controlled the evolution of the basin at least until early Cretaceous time (Brunet and Le Pichon, 1982). During late Cimmerian and late Aptian, two stages of emersion associated with erosion occurred (Quesnel, 2003), as a result of both eustatic sea-level drop and distant influence of rift shoulder uplifts due to the North Atlantic rifting (Mégnien, 1980; Ziegler, 1990). These events formed an unconformity of the Upper Cretaceous chinks on the Ardennes and Armorican crystalline basements.

The Mesozoic sedimentary deposits at the eastern part of the Paris Basin are highly variable. During early Triassic, fluvial deposits constitute the Buntsandstein facies (Bourquin et al., 2006) and grades into Middle Triassic limestones and dolostones (Muschelkalk facies), interpreted as proximal shallow-water deposits (Düringer and Vecsei, 1998). In the late Triassic time, the sedimentation changed to coastal sabkha evaporite deposits (Keuper facies) due to a marine transgression from the German Basin (Bourquin and Guillocheau, 1996; Bourquin et al., 2002). During the Jurassic, high sea level caused the deposition of Liassic shales and Dogger carbonates. Carbonate sedimentation was interrupted during the Callovian-Oxfordian transgression with the deposition of marls, before the new carbonate deposition from Middle Oxfordian to Tithonian. The sea retreated in the late Jurassic causing detrital

sedimentation (sandstones and shales) during Lower Cretaceous. A large transgression occurred in late Cretaceous time resulting in deposition of chalk. The eastern basin margin definitively emerged and experienced weathering and erosion during the Cenozoic, allowing the progressive exhumation of the underlying Jurassic and Triassic sediments, which presently crop out in the study area.

In this area of the basin, maximum burial is thought to be reached during late Cretaceous (Guillocheau et al., 2000), but there is no agreement on the thickness and the geometry of the Upper Cretaceous chalk deposits (Clauer et al., 2007), which is now eroded. The thickness of the eroded chalk cover could be estimated between 100 – 200 m (Landais and Elie, 1997) and 500 – 600 m (Demars and Pagel, 1994; Ménétrier et al., 2005).

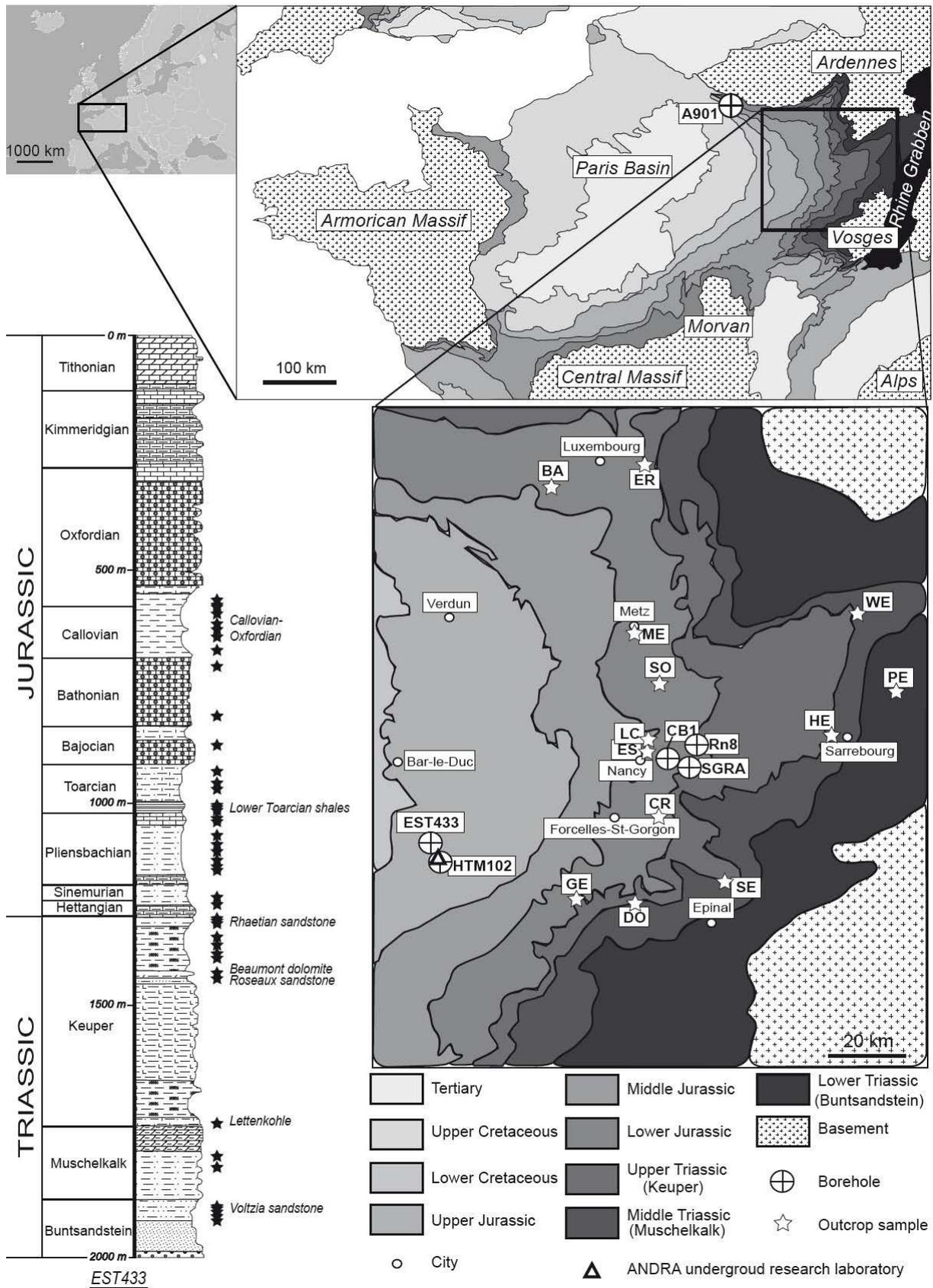


Figure I-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and locations of the studied boreholes and outcrops.

Abbreviations: A901, A901 borehole; BA, Bascharage; CB1, CB1 borehole; CR, Crentanoy; DO, Dompain; ER, Ersange; ES, Essey-lès-Nancy; EST433, EST433 borehole; GE, Gemmelaincourt; HE, Heming; HTM102, HTM102 borehole; LC, Lay-St-Christophe; ME, Metz; Rn8, Rn8 borehole; PE, Petersbach; SE, Sercoeur; SO, Solgne; SGRA, SGRA borehole; T-F, Trois-Fontaines-l'Abbaye and WE, Welferding. A simplified lithostratigraphic column of the EST433 well is shown on the left, with position of the samples.

3. Sampling and analytical procedures

3.1. Sampling

For this research, two types of samples were investigated: core and outcrops samples.

Core samples: The well EST433 was drilled 10 km North-west of the ANDRA Underground Research Laboratory (URL, [Fig. I-1](#)), and reached the base of the Triassic at around 2000 m depth. Partial coring allowed sampling of numerous formations never cored by previous wells around the URL area. Forty-six core and cuttings samples were studied ([Table I-1](#)): 2 coals (lignites) from Bathonian, 42 marine clays from Triassic and Jurassic, and 2 drifted wood fragments from the Lower Triassic (Voltzia sandstone formation). The drilling of EST433 was performed using an oil-based mud additive. Five more boreholes have been sampled: i) the borehole HTM102 drilled in 1995 in the URL area, where coring included the Callovian-Oxfordian claystones together with the top of the overlying Oxfordian carbonates and the base of the underlying Middle Jurassic limestone. Detailed mineralogical descriptions can be found in [Pellenard et al. \(2003\)](#) and data for the extractible organic fraction were reported in [Hautevelle et al. \(2006, 2007\)](#). Four Callovian-Oxfordian samples from HTM102 were studied to compare with the EST433 well. ii) The borehole A901 located at the northern margin of the Paris Basin, close to the Ardennes Massif. Jurassic sediments were cored down to the Lower Toarcian shales. Detailed descriptions of the sedimentary OM can be found in [Disnar et al. \(1996\)](#) and [Hautevelle et al. \(2006, 2007\)](#). Four Callovian-Oxfordian samples from A901 were studied to compare with the EST433 and HTM102 boreholes. iii-iv) Two older boreholes (CB1 and SGRA), located at 80 km to the East of the URL area were drilled in the 1960s during the exploitation of the Keuper halite (Upper Triassic). Due to frequent accumulations of organic debris within the sediments, 8 core samples from the Upper Keuper (“Roseaux sandstones” and “Beaumont dolomite” formations) were investigated for this study. v) The borehole Rn8 drilled 20 km East of Nancy, where 3 wood fragments from the Lower Triassic (Voltzia sandstone formation) were studied to compare with data from EST433.

Outcrop samples: A regional sampling of outcrops was carried out near the eastern border of the Paris Basin ([Fig. I-1](#)). Samples consisted of marine shales and carbonate from the Lower Jurassic and Triassic formations. Twenty-four Toarcian and Pliensbachian samples come from Essey-lès-Nancy, Metz, Crentanoy and Bascharage. Two samples from the Lettenkohle Formation come from Sercoeur and Dompain. Twenty-two Muschelkalk samples come from

Heming and Welferding. Four drifted wood fragments also were sampled in Solgne (Hettangian), Essey-lès-Nancy (Toarcian), Gemmelaincourt, and Ersange (Rhaetian).

3.2. Analytical procedures

3.2.1. Petrography

Organic petrography and mean random vitrinite reflectance (%R_O) measurements were performed on polished sections from 29 core and cuttings samples from EST433, 3 core samples from Rn8 and on 2 outcrop samples using a MPV-Combi Leitz microscope using oil immersion objectives (50 x) at the INCAR laboratory (Oviedo, Spain), following [ISO 7404-2 \(2009\)](#) and [ISO 7404-5 \(2009\)](#) norms and the ICCP nomenclature ([ICCP, 1998, 2001](#); [Sykorova et al., 2005](#)). Due to low concentrations of organic matter, 24 of the 29 petrographic samples from EST433 borehole were subjected to densimetric concentration of kerogen at ISTO laboratory. Rock powders were placed in polypropylene pots and filled with a bromoform-ethanol mixture with a density of 1.7 mg / cm³ ([Monnier et al., 1962](#)). The floating particles were recovered by filtration after 10 min of centrifugation at 3000 turns per minute. Filters were placed on small Plexiglas[®] plates and dissolved by adding a few drops of ethyl acetate and left to dry overnight. Fluorescence observations and photomicrographs were performed on a modified MPVII Leitz microscope using Leica camera and software to capture and analyze images.

3.2.2. Organic geochemistry

Rock-Eval pyrolysis ([Tables I-1, I-2](#)) was carried out on 25 core samples from the EST433 well, 8 core samples from HTM102, CB1, SGRA and Rn8, and 15 outcrop samples using a Rock-Eval 6 apparatus ([Lafargue et al., 1998](#); [Behar et al., 2001](#)) at the *Institut des Sciences de la Terre d'Orléans* (ISTO) laboratory (France). Samples exhibiting unrealistic results (*e.g.*, very high T_{max} values with low total organic carbon (TOC), HI and S2 values, [Peters, 1986](#)) were not considered in this study. Unreliable values could be explained either by (i) adsorption of some of the hydrocarbons liberated by pyrolysis on argillaceous minerals ([Espitalié et al., 1985](#); [Langford and Blanc-Valleron, 1990](#)) or by (ii) possible oxidation of kerogen (*e.g.*, [Copard et al., 2002](#)).

For molecular geochemistry analysis, 47 core samples and 51 outcrop samples were extracted with dichloromethane using an Accelerated Solvent Extractor ASE 200 ([Li et al., 1998](#)), following the methodology described by [Hautevelle et al. \(2006, 2007\)](#). Aliphatic, aromatic, and polar fractions were analyzed using an HP 5890 Series II Gas Chromatograph coupled with a HP 5971 Mass Spectrometer (GC – MS).

Sample	Depth (m)/ locality	Stratigraphic position	R ₀ (%)	Rock-Eval pyrolysis data					molecular geochemistry data												
				TOC (%)	T _{max} (°C)	S1 (mg HC/g rock)	S2 (mg HC/g rock)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg HC/g TOC)	Ey (mg HC / g rock)	ALI (%)	ARO (%)	POL (%)	Pr/Ph	CPI	hopene / hopane	RC3 1	RC3 2	Ts/(Ts +Tm)	ββ/(ββ+α β+βα) C31	R1
outcrop samples																					
LC500	Lay-St-Chris.	Up. Toarcian								0.04	9	8	83	2.3	2.4	0.16	0.13	0.34	0.30	0.59	0.18
E407	E-l-Nancy	Mid. Toarcian								1.45	21	14	64	0.8	1.3	0.61	0.35	0.38	0.45	0.38	0.18
E408	id.	id.								0.35	22	17	61	0.8	1.6	0.49	0.29	0.40	0.48	0.41	0.25
E409	id.	id.								0.09	11	6	83	1.1	1.9	0.42	0.21	0.35	0.42	0.45	0.15
E410	id.	id.								0.04	10	6	84	1.4	1.3	0.46	0.23	0.34	0.46	0.45	0.15
E411L	id.	id.	0.32							3.99	18	21	62								0.09
E412L	id.	id.								0.17	23	23	53	0.7	1.1	0.41	0.21	0.25	0.40	0.47	0.28
E405	id.	Low. Toarcian								2.73	18	19	63	0.8	1.3	0.63	0.22	0.37	0.45	0.47	0.19
E406	id.	id.								3.11	17	21	61	0.8	1.5	0.47	0.22	0.27	0.41	0.46	0.16
E413	id.	id.	8.35	419	0.37	50.74	608			24	21	54	0.8	1.2	0.15	0.28	0.40	0.53	0.47	0.20	
E414	id.	id.	8.25	420	0.35	50.55	613			25	20	56	0.7	1.1	0.15	0.29	0.39	0.50	0.46	0.19	
E415	id.	id.	9.66	418	0.5	60.52	628			22	24	54	0.8	1.3	0.15	0.28	0.38	0.48	0.45	0.18	
E416	id.	id.	9.97	418	0.68	66.03	662			20	23	57	0.9	1.2	0.15	0.29	0.39	0.48	0.44	0.18	
E417	id.	id.	10.56	422	0.9	72.18	684			26	22	52	0.8	1.2	0.11	0.29	0.32	0.43	0.45	0.19	
E418	id.	id.	10.30	417	0.87	69.73	677			26	23	51	0.8	1.2	0.12	0.31	0.37	0.45	0.44	0.18	
E419	id.	id.	8.36	420	0.55	56.99	682			25	25	50	0.8	1.2	0.12	0.31	0.41	0.46	0.44	0.19	
E420	id.	id.	10.56	422	0.85	71.64	678			23	23	54	0.7	1.0	0.11	0.28	0.36	0.45	0.46	0.16	
BAS01	Bascharage	id.	3.82	420	0.07	19.46	509	31	3.43	22	19	59	0.9	1.2	0.31	0.26	0.35	0.45	0.41	0.26	
E401	E-l-Nancy	Pliensbachian								0.08	18	11	71	1.4	2.1	0.44	0.19	0.34	0.37	0.32	0.18
E402	id.	id.								0.09	10	8	82	1.4	1.9	0.38	0.17	0.36	0.22	0.37	
E403	id.	id.								0.08	7	6	87	1.1	1.1	0.33	0.29	0.48	0.27	0.26	0.19
E404	id.	id.								0.03	41	24	35	1.0	1.1	0.22	0.44	0.54	0.46	0.21	0.24
C501	Crentanoy	id.								0.04	14	8	77	1.5	2.0	0.05	0.21	0.30		0.25	0.16
M502	Metz	id.								0.04	30	23	47	1.6	2.2	0.27	0.17	0.30	0.30	0.31	0.19
SOL02	Solgne	Hettangian	0.47							0.23	24	43	33	0.8		0.11	0.30	0.35	0.19	0.46	
GEM	Gemmelain.	Up. Keuper	64.20	423		78				15.18	5	26	69	0.7	2.1	0.08	0.44	0.51	0.68	0.10	0.21
ERS	Ersange	id.								1.71	6	27	67	2.3		0.07	0.40	0.33	0.75	0.06	0.22
SER03	Sercocour	Lettenkohle	0.34	438	0.01	0.16	48	205		0.03	27	6	67	3.0	1.1	0.02	0.50	0.50	0.82	0.01	0.48
DOM04	Dompaire	id.								0.64	26	3	70	3.1	1.1		0.52	0.52	0.89	0.00	0.00
WEL01	Welferding	Musch.								0.09	31	18	51	1.3	1.1	0.00	0.52	0.61	0.84	0.00	0.45
WEL03	id.	id.								0.04	39	8	52	1.1	1.3	0.00	0.52	0.54	0.85	0.00	0.43
M1	Hemling	id.								0.01				0.7	1.8	0.03	0.58	0.54	0.75	0.00	coelution
M2	id.	id.								0.004						0.02	0.59	0.55	0.82	0.00	id.
M3	id.	id.								0.01				1.4	1.2	0.03	0.59	0.55	0.82	0.00	id.
M3biot	id.	id.								0.004						0.02	0.60	0.52	0.84	0.00	id.
2B	id.	id.								0.04	19	9	71			0.02	0.58	0.54	0.90	0.00	id.
4B	id.	id.								0.01	25	12	63	1.4	1.5	0.02	0.58	0.54	0.90	0.00	id.
7B	id.	id.								0.02	15	9	76			0.02	0.58	0.60	0.86	0.00	id.
8B	id.	id.								0.01	12	7	81	1.3	1.4	0.03	0.59	0.56	0.86	0.00	id.
9B	id.	id.								0.02	30	12	58			0.02	0.57	0.61	0.87	0.00	id.
10B	id.	id.								0.01	21	0	79			0.03	0.58	0.55	0.86	0.00	id.
11B	id.	id.								0.01	26	0	74	2.0	1.4	0.02	0.57	0.54	0.86	0.00	id.
M3A	id.	id.								0.08	14	20	67	3.2	1.2	0.02	0.58	0.55	0.86	0.00	id.
M4A	id.	id.								0.03	22	21	57			0.02	0.59	0.56	0.86	0.00	id.
M5A	id.	id.								0.02	17	13	69			0.02	0.58	0.59	0.86	0.00	id.
M6A	id.	id.								0.04	16	8	76	2.6	1.6	0.02	0.59	0.57	0.87	0.00	id.
M7A	id.	id.								0.03	22	13	65			0.02	0.59	0.57	0.86	0.00	id.
M8A	id.	id.	0.03		0.01	0.02	65			0.05	20	19	61			0.02	0.59	0.58	0.87	0.00	id.
M10A	id.	id.	0.03		0.01	0.02	77			0.05	20	22	58	3.0	1.6	0.02	0.58	0.58	0.87	0.00	id.
M11A	id.	id.	0.16	431	0.01	0.08	51	272		0.05	38	7	55			0.02	0.59	0.56	0.86	0.00	id.
He-5	id.	id.	0.02	454	0.01	0.02	101			0.03	17	12	72	1.7	1.1	0.00	0.57	0.61	0.86	0.00	0.50

Table I-2. Data from huminite/vitrinite reflectance, Rock-Eval pyrolysis and molecular geochemistry of all outcrop samples.

Abbreviations: Lay-St-Chris., Lay-Saint-Christophe; E-l-Nancy, Essey-lès-Nancy; Gemmelain, Gemmelaincourt; Ey, Extraction yield; Pr/Ph, pristane/phytane; CPI, Carbon Preference Index; R₀%, mean huminite/vitrinite reflectance; RC31, 22S/(22S+22R) C₃₁ hopane isomerization ratio; RC32, 22S/(22S+22R) C₃₂ hopane isomerization ratio; R1, ααα – 20S/(20S+20R) C₂₉ sterane isomerisation ratio.

4. Results

4.1. Source variability of the sedimentary organic matter

4.1.1. Petrographic analysis

Photomicrographs from wood fragments and lignite from core and outcrop samples are shown in Fig. I-2. The two wood fragments from the outcrop (E411, Lower Toarcian shales and SOL02, Hettangian marls, Table I-2) reveal as expected well preserved biological structures. Both are composed of huminite macerals, such as textinite and ulminite (Fig. I-2a, b, c). In sample E411, cell lumens are almost always filled by resinite (Fig. I-2a) or phlobaphinite

(Fig. I-2b) but are empty in sample SOL02 (Fig. I-2c) In the Bajocian and Bathonian lignite from EST433 core samples (698 m and 792 m, Table I-1) the more common macerals identified are ulminite and semifusinite (Fig. I-2d), together with phlobaphinite and resinite infilling the cell cavities, while fusinite is uncommon. Observations in fluorescence mode (blue-violet excitation light) reveal the presence of cutinite in the 792 m depth lignite sample (Fig. I-2e). Core samples from the EST433 well (1890 m – Buntsandstein facies) contain wood debris associated with pyrite crystals, and show well preserved OM structures (Fig. I-2f). All macerals in these wood fragments are from the vitrinite group, collotelinite being the more abundant.

Petrographic analyses were also performed on kerogen concentrates from core and cuttings samples in most formations penetrated by the EST433 borehole (Fig. I-3). In most of the studied samples, a mixture of collotelinite (or ulminite when $\%R_O < 0.5$), and inertinite constitute more than 90 % of the identified macerals (Fig. I-3a, b, c, d, e). Ulminite is sometimes associated with pyrite crystals (Fig. I-2d). Inertinite macerals are mainly fusinite (Fig. I-2b, e) and inertodetrinite (Fig. I-2a, c) or some macrinite. However, a few samples show specific variations in the distribution of the macerals contents: i) In the Lower Toarcian shales, algal material is predominant. All alginite show Tasmanites-type morphologies (Fig. I-4). Low-reflecting hydrogen-rich huminite also was identified as a major component of the total dispersed organic matter (DOM) within these sediments. Macerals derived from terrigenous input are less common, especially those of higher reflectance such as fusinite and inertodetrinite. ii) In the Lower Keuper samples, all macerals are identified as inertinite. iii) In the Buntsandstein samples, collotelinite and telinite are predominant. Rims of higher reflectance are observed on ~ 10% of the particles, suggesting that a part of the OM is oxidized (Fig. I-3f). Macerals from the inertinite group were never observed in the Buntsandstein samples.

4.1.2. Rock-Eval data (HI and TOC)

Data from Rock-Eval pyrolysis show a high variability of the TOC content (Tables I-1, I-2), which is related to the nature of the samples. The highest TOC value (64.2 wt.%) was shown by the coal fragment (GEM, Table I-2). TOC values between 11 – 22 wt.% characterize lignite-rich samples.

The Lower Toarcian shales exhibit high TOC values of 8 – 11 wt.% combined with a Hydrogen Index (HI) higher than 600 mg HC / g TOC and petroleum potential (S2) between 50 and 75 mg HC/g rock. Such values are typical of a Type II kerogen (Fig. I-5) and suggest that the Toarcian shales are the only potential oil-prone source rock identified in this study. Apart from an outcrop sample located in the northern part of the study area (BAS01, Table I-2) with low TOC, S2, and HI values, no differences between core and outcrop samples were found from Rock-Eval pyrolysis of the Toarcian shales.

Core samples from the Upper Keuper sampled in the SGRA borehole exhibited variable TOC contents (2 – 11 wt.%) and low HI values. These samples come from the fluvial deposits of the “Roseaux sandstone” Formation. Sample CB1-01 (Table I-1) is a dolomicrite from the “Beaumont dolomite” Formation. Both formations are characterized by frequent lignite accumulations within the sedimentary deposits.

All other studied samples show very low TOC contents (under 1.3 wt.%) with HI values corresponding either to Type III or Type IV kerogen (40 – 300 mg HC / g TOC) or mixed Type II – Type III kerogen (300 – 430 mg HC / g TOC).

Thus, petrographic observations agree with Rock-Eval data: the Lower Toarcian shales are the only Type II source rock (predominance of Tasmanite-type alginite, HI >600 mg HC / g TOC), while in other Jurassic and Triassic formations, the organic matter inputs are essentially of terrigenous origin (presence of lignite, HI <430 mg HC / g TOC).

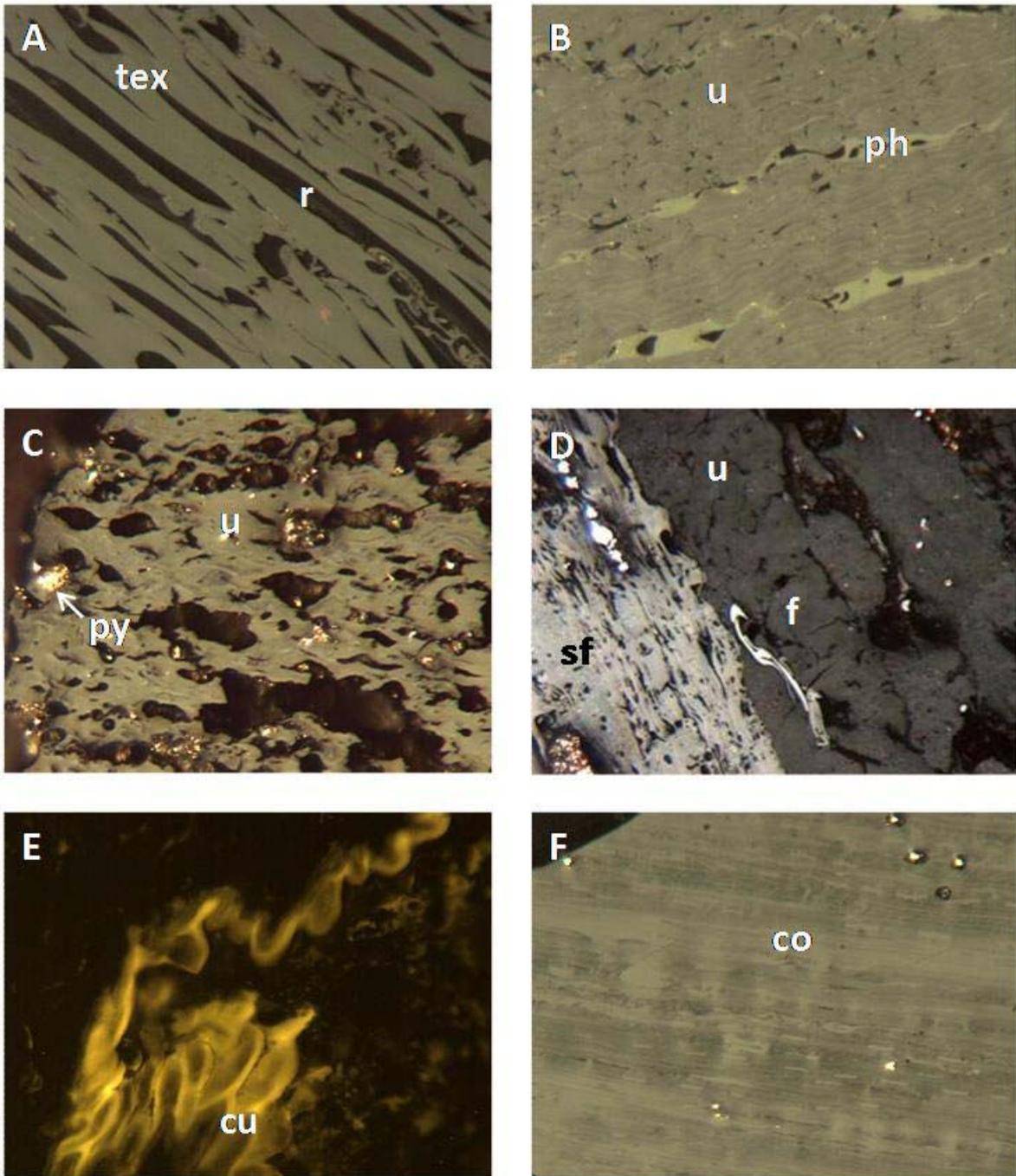


Figure I-2. Photomicrographs of the major organic components identified in lignite and wood fragment samples (no kerogen concentrates) in reflected white light (except E). A - Wood fragment in Lower Toarcian shale (Essey-lès-Nancy, E411), with well preserved cell wall relics (tex = textinite) and cell cavities filled by resinite (r). Resinite is fluorescent. B - Same sample showing ulminite (u) together with cell lumens filled by phlobaphinite (ph). C - Wood fragment in Hettangian mudstone (Solgne, SOL02), with well-preserved gelified tissues (u = ulminite) and empty cell lumens, together with pyrite crystals (py). D - Bathonian lignite (EST433 – 792 m): ulminite (u) associated with macerals of the inertinite group: semifusinite (sf) and fusinite (f). E – Same sample observed in fluorescence mode: cutinite (cu). F - Wood

fragment from Lower Triassic (EST433 – 1890 m): well preserved gelified tissues forming collotelinite (co) layers. Width of the long dimension of the pictures: 200 μ m.

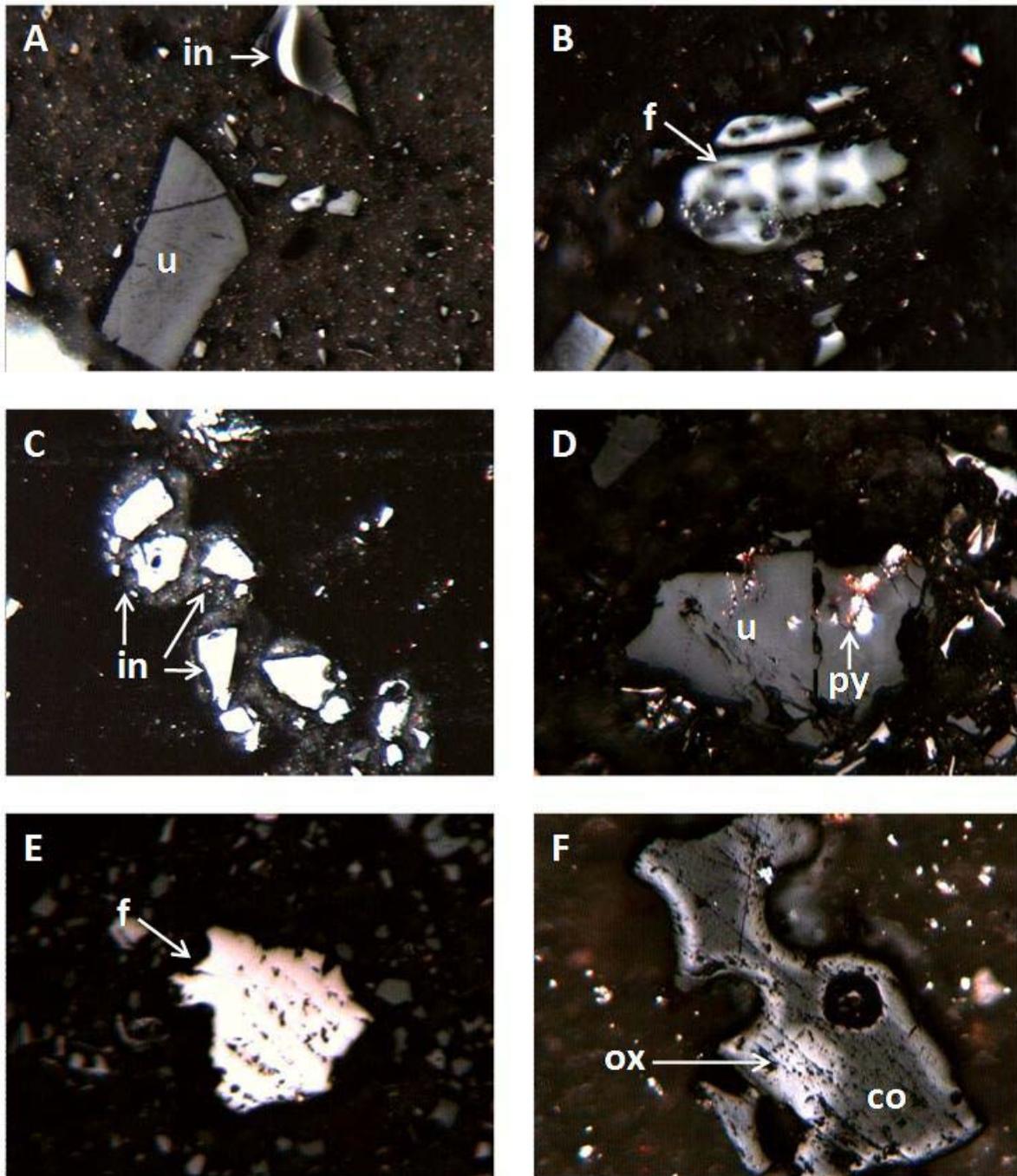


Figure I-3. Photomicrographs of the major organic components identified in samples from EST433 treated for kerogen concentrates using reflected white light. A - Callovian-Oxfordian clays (631 m), with fragment of non-oxidized ulminite (u) and inertodetrinite (in) of higher reflectance. B - Callovian-Oxfordian clays (583 m), with fusinite exhibiting well preserved intercellular pores. C - Callovian-Oxfordian clays (544 m), with high reflecting inertodetrinite (in) particles D – Upper Pliensbachian shales (1044 m), with ulminite (u) associated with pyrite crystals (py). E - Upper Pliensbachian shales (1132 m), with a fusinite (f) particle. F -

Cuttings sample, Lower Triassic (Buntsandstein, 1901 m), with collotelinite (co) particule showing oxidation (rims of higher reflectance). Width of the long dimension of the pictures: 200 μm .

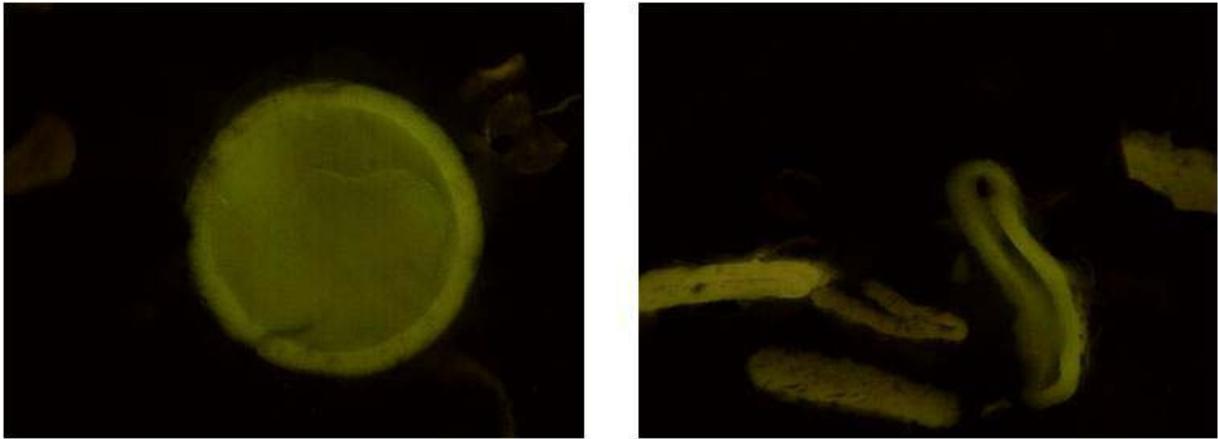


Figure I-4. Observation in fluorescence microscopy. Algae (Tasmanites-type) from Lower Toarcian shales (1034 m) with yellow-green fluorescence. Width of the long dimension of the pictures: 200 μm .

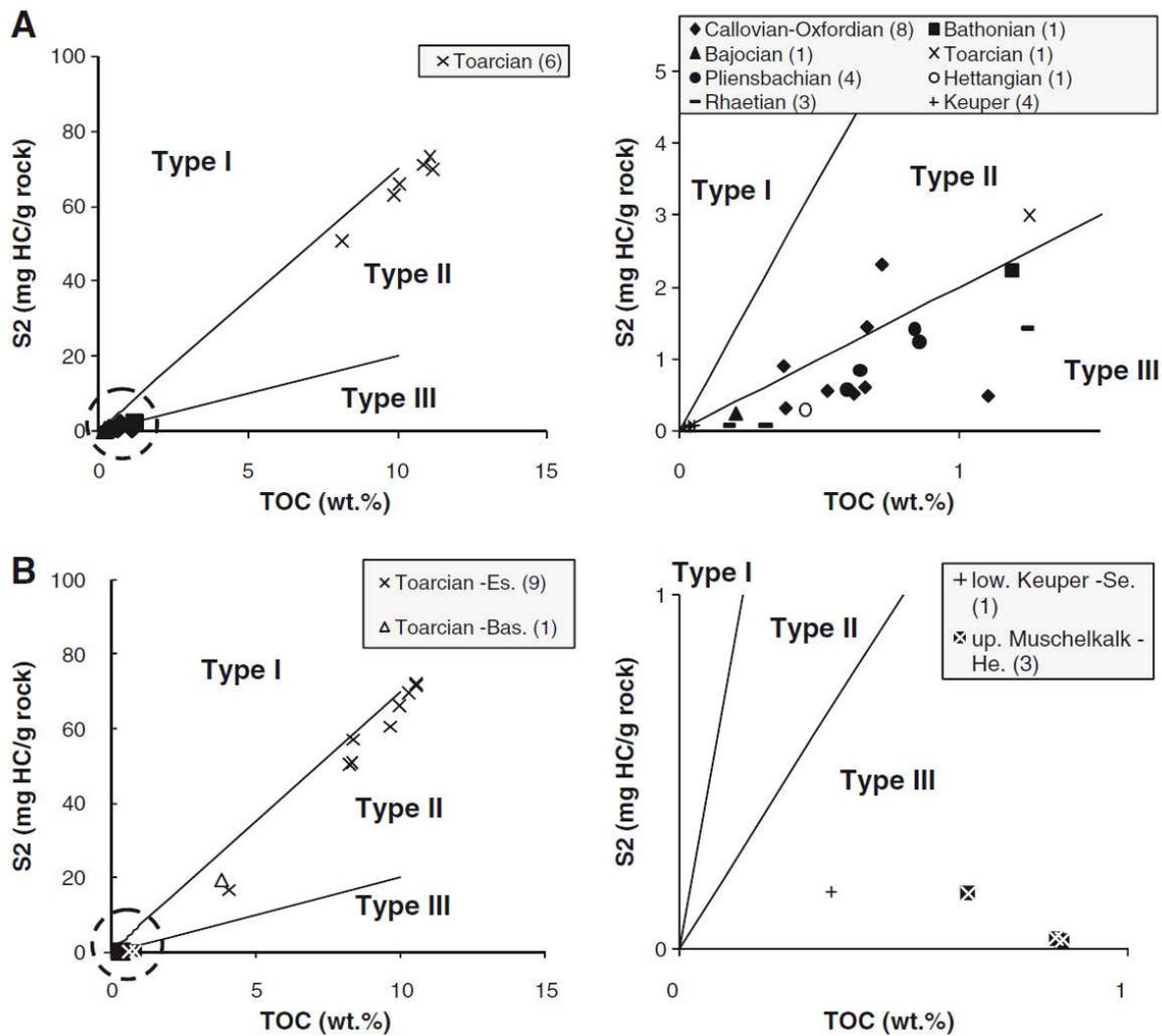


Figure I-5. S2 (mg HC / g rock) versus TOC (wt.%) diagrams for EST433 core (A) and outcrop (B) samples. Abbreviations: Bas, Bascharage; Es, Essey-lès-Nancy; He, Heming; low, lower; Se, Sercoeur and up, upper. Diagrams on the right side correspond to detailed views of the lowest values (dotted circles).

4.2. Thermal maturity data from the EST433 well

4.2.1. Rock-Eval data (T_{max})

Twenty-five T_{max} values were determined from 544 m (Callovian-Oxfordian) to 1271 m depth (Rhaetian). These values range from 413°C (Callovian-Oxfordian – 698 m depth) to 436°C (Pliensbachian – 1132 m depth), with high variability between samples from the same formation. No marked relationship between T_{max} versus depth was observed. It is possible that the low TOC concentrations in most of the sediments may render the use of T_{max} as a maturity parameter unreliable. In sediments where TOC < 1 wt.%, matrix effects are indeed expected

and can lead to unreliable T_{\max} values (Peters, 1986). Furthermore, the oil-based mud used during the drilling might lower these values (Peters, 1986). However, a comparison with T_{\max} data from A901 (Disnar et al., 1996) and from two samples from HTM102 (Table I-1) do not show significant differences with EST433 values. Most T_{\max} values are lower than 435°C, a value commonly used as the beginning of the oil window (Peters et al., 2005).

4.2.2. Reflectance measurements and fluorescence observations

Reflectance measurements were carried out on 29 samples from the EST433 borehole (Fig. I-6). Huminite and vitrinite reflectance (carried out on ulminite and collotelinite particles) increases linearly ($R^2 = 0.92$) from 0.35 % R_O (Callovian-Oxfordian) to 0.75 % R_O (Buntsandstein) in the EST433 borehole. Mean random reflectance values of ~ 0.6 % R_O are reached between 1300 m and 1500 m depths within Upper Triassic sediments (Table I-1). However, oil-based mud used during the drilling might lower the % R_O as reported by Mukhopadhyay (1992).

All samples also were observed in fluorescence microscopy. Ulminite and collotelinite never exhibit fluorescence. The algal material identified in samples from the EST433 borehole shows some fluorescence that evolves with increasing depth. In the Toarcian shales, yellow-green intense fluorescence indicates low maturity, consistent with the huminite/vitrinite reflectance values of about 0.5 % R_O (Fig. I-4). Tasmanite-type alginite was also identified in Triassic sediments in very low concentrations, especially in Rhaetian samples where the fluorescence color is yellow-orange, characterizing the beginning of the oil window (Robert, 1985).

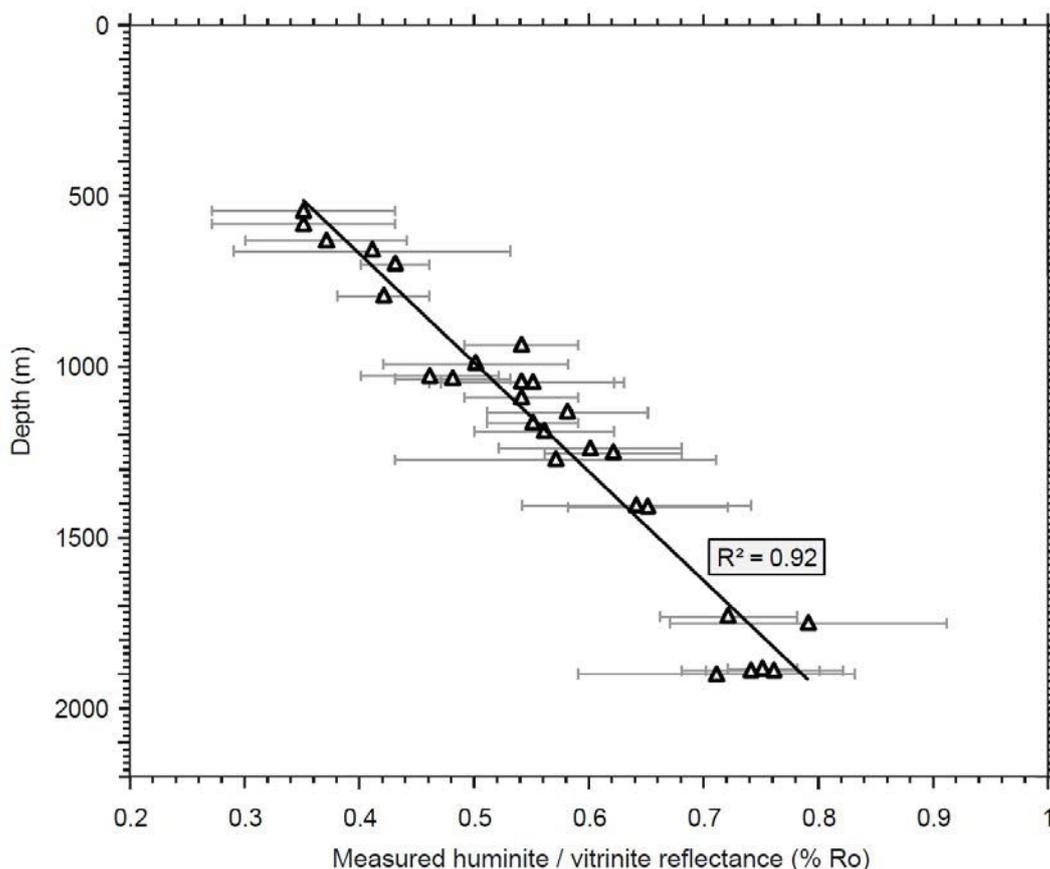


Figure I-6. Depth (m) versus measured huminite/vitrinite reflectance (% R_o) in the EST433 well.

4.2.3. Molecular geochemistry

To check the overprint of drilling oil contamination on the extractible organic matter fraction, a sample was analyzed by GC – MS after dilution in an organic solvent (*n*-hexane). The results highlighted a lack of polar compounds. Light saturated aliphatic hydrocarbons such as C_{11} to C_{25} *n*-alkanes and *iso*-alkanes (pristane and phytane) were predominant, which is typical of the diesel fuel oil (e.g., Kaplan et al., 1997). No terpane or steroid compounds were identified. As almost all samples from the EST433 borehole were impregnated by drilling mud except the Triassic sandstones, a significant contamination is clearly visible in the chromatograms from the saturated fractions. Hence, no interpretations were made based on *n*-alkanes or pristane and phytane distribution. Molecular data contained in Table I-1 can be used to identify the contribution of the oil-based mud from Callovian-Oxfordian samples from HTM102 (drilled without oil) and EST433 (Fig. I-7). This comparison is reliable because these claystones are comparable with respect to thermal maturity and organic matter content at the scale of the eastern Paris Basin (Hauteville et al., 2007). The oil-based mud additive contributes with apr. +0.18 mg HC / g rock to the extraction yield including +29% aliphatics and +7% aromatics. No difference was observed for hopane and sterane, thus showing that the EST433 drilling mud does not contribute to any modification in the distribution of these biomarkers. With the exception of the EST433 well, all other boreholes (HTM102, A901, Rn8, SGRA, and CB1, Fig. I-1) were drilled without oil-based mud additive.

Comparison of hopane distributions ($m/z=191$) at different depths in EST433 well (Figs. I-8, I-9) reveals a clear thermal evolution. The $\beta\beta$ biological configuration of C_{29} to C_{35} hopane tends to decrease with burial depth. This is illustrated by the $\beta\beta/(\beta\beta+\beta\alpha+\alpha\beta)$ C_{31} hopane ratio (Fig. I-9a), which decreases with depth until reaching values of about 0.1 in Lower Jurassic formations. However, $\beta\beta$ configurations do not completely disappear, as they are found in low concentration in Triassic sediments. The progressive transformation of the hopene into hopane is clearly evident in EST433 samples (Fig. I-9b). Hopene/hopane ratio ranges between 0.35 – 0.5 in the Callovian-Oxfordian claystones and decreases to 0.1 – 0.2 in the Lower Jurassic sediments. Residual concentrations of unsaturated hopane are found in Triassic sediments. The $Ts/(Ts+Tm)$ ratio increases linearly with depth (Fig. I-9c). However, it remains constant from Callovian-Oxfordian to Toarcian. The value of this ratio reaches 0.94 in the Muschelkalk sample (1729 m depth). $22S/(22S+22R)$ isomerization ratios of C_{31} hopane increase from 0.1 – 0.3 (Callovian-Oxfordian) until the isomerization equilibrium (~ 0.6) is reached at 1729 m depth (Fig. I-9d). Isomerization values ranging from 0.55 to 0.59 are obtained in the Upper Triassic formations. $22S/(22S+22R)$ isomerization ratios also were measured on C_{32} hopane (Fig. I-9e). Values are highly variable and do not show a clear relationship with increasing depth. Such dispersion might be due to the low concentration of these compounds which induces uncertainty in the peak area measurements. Despite, in the Triassic formations (the deepest investigated) data are consistent with those of C_{31} hopane isomerization: values reach ~ 0.55 in the Upper Triassic and isomeric equilibrium is reached in the deeper sample from Muschelkalk (1729 m depth).

The $20S/(20S+20R)$ $\alpha\alpha\alpha - C_{29}$ sterane isomerization ratio along EST433 increases gradually with depth in EST433 (Table I-1) but with significant scatter (Fig. I-9f). This dispersion might be due to large variability in sterane concentrations within the extractible organic fraction or to diagenetic variations dependent on the lithology. However, the deepest sample from Muschelkalk (1729 m) shows a sterane isomerization value of 0.47, which seems consistent with its R_O values of about 0.7 %.

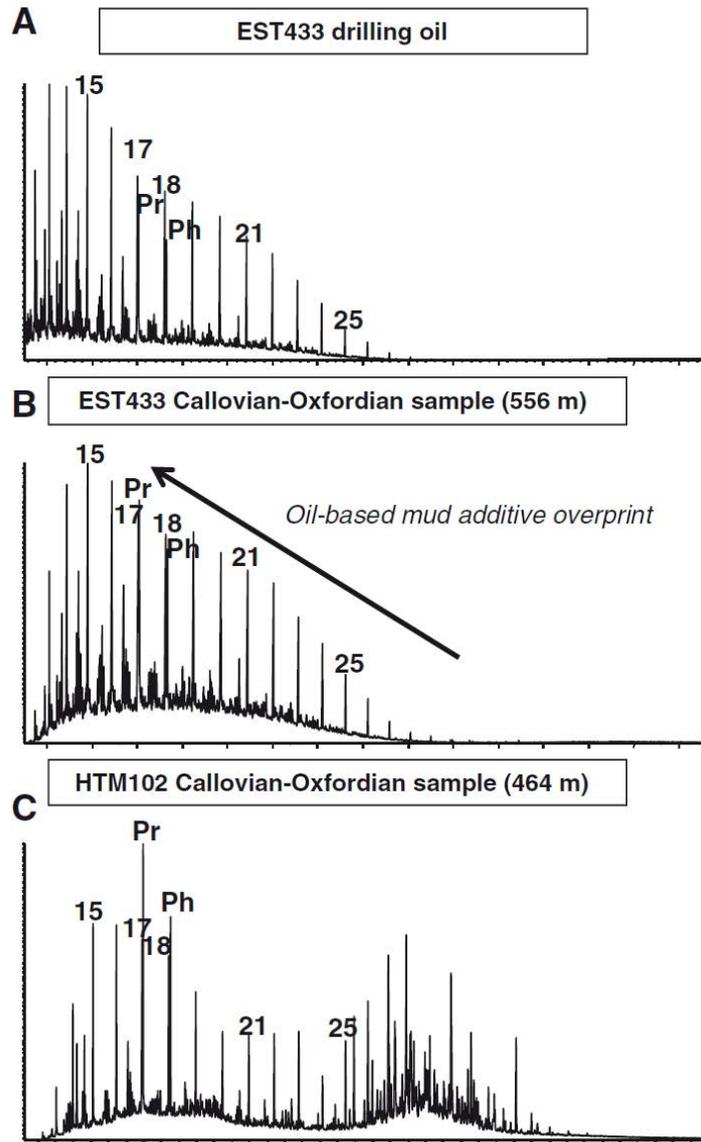


Figure I-7. Comparison between chromatograms of the oil used for the drilling of EST433 (A) and of two Callovian-Oxfordian samples, the first from EST433 (B, contaminated) and the second from HTM102 (C).

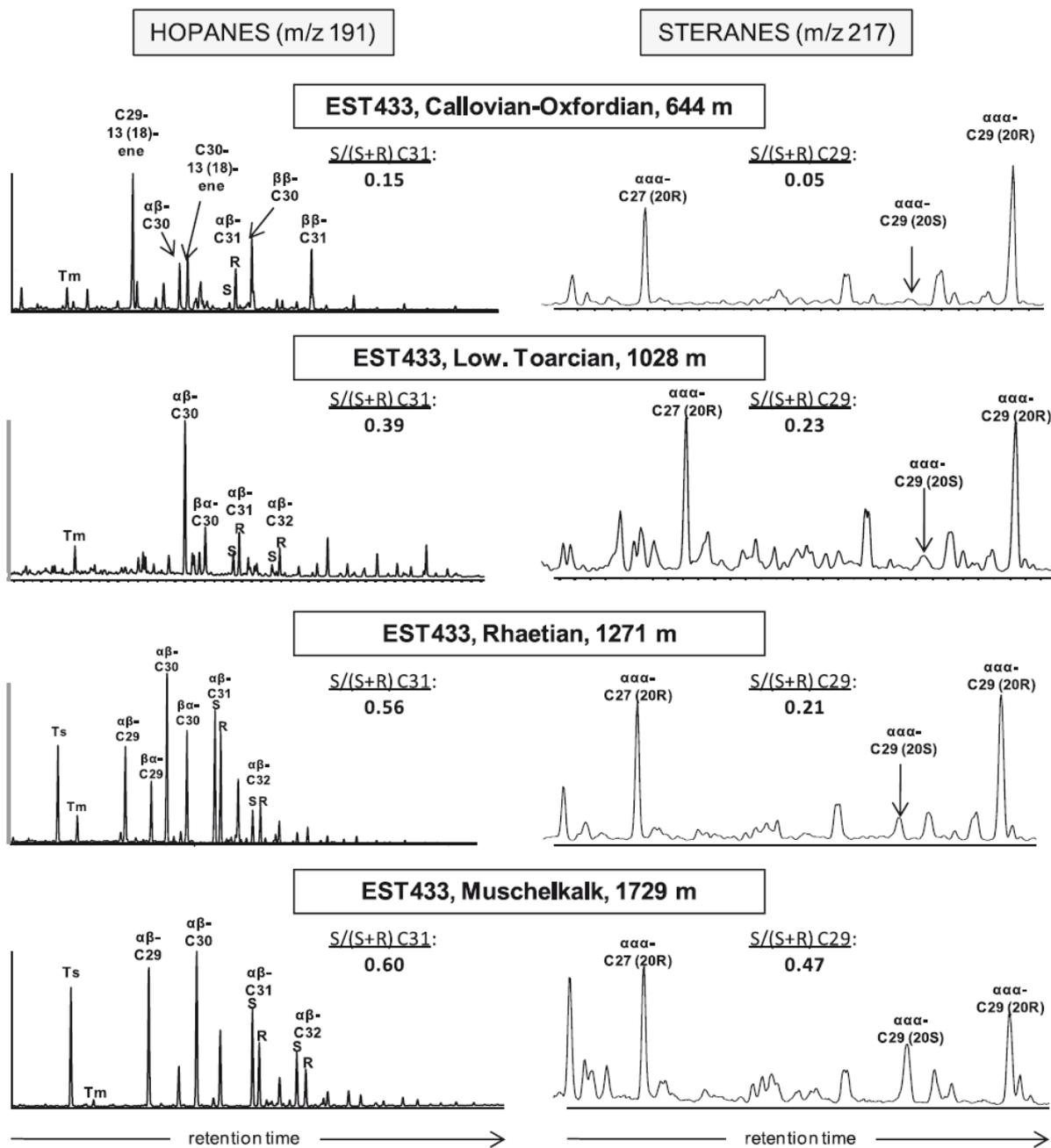


Figure I-8. Evolution of hopane (m/z 191) and sterane (m/z 217) distribution in the EST433 well.

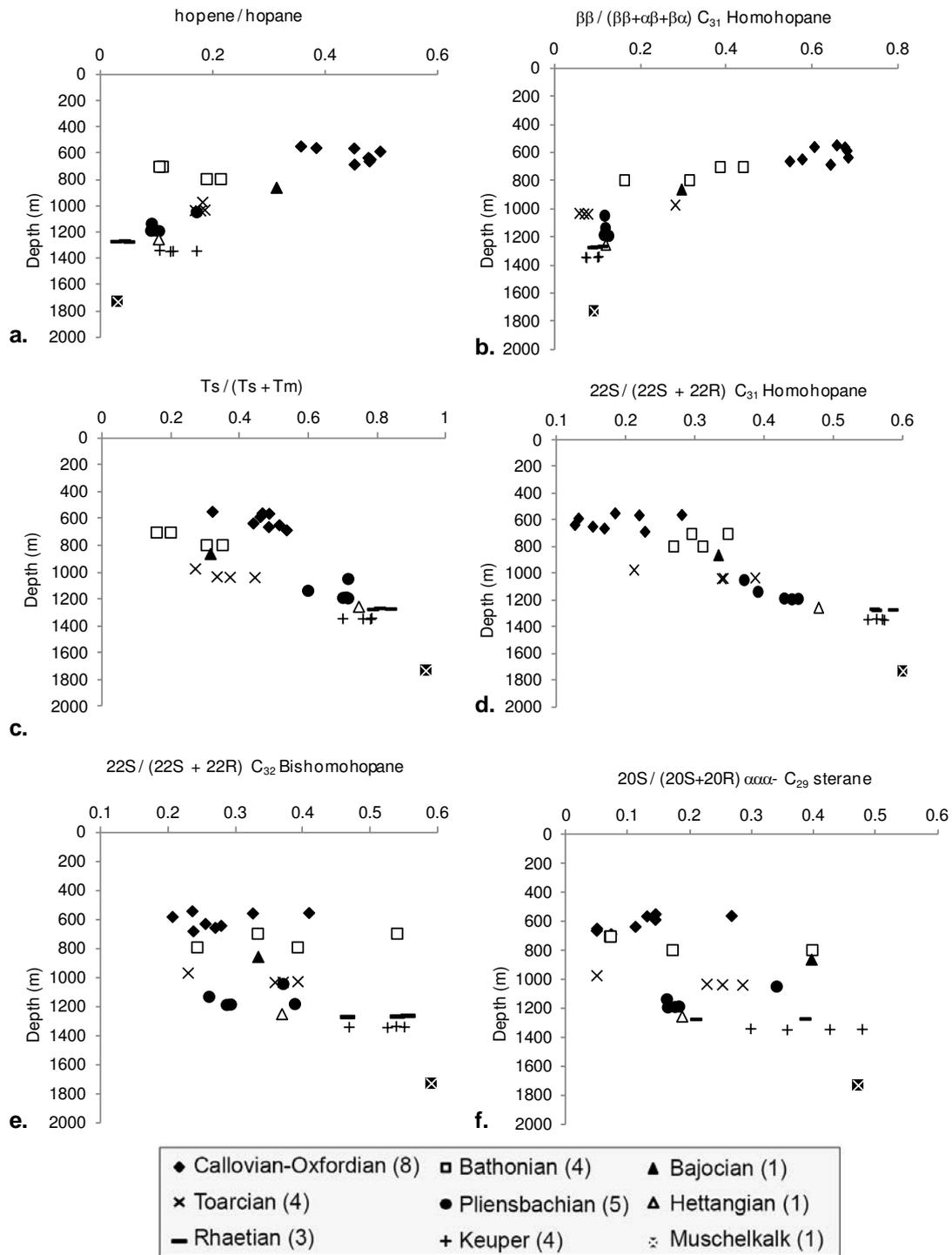


Figure I-9. Depth (m) versus (a) hopene/hopane, (b) $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\beta + \beta\alpha) C_{31}$ Homohopane, (c) $Ts / (Ts + Tm)$, (d) $22S / (22S + 22R) C_{31}$ Homohopane, (e) $22S / (22S + 22R) C_{32}$ Bishomohopane, and (f) $\alpha\alpha\alpha - 20S / (20S + 20R) C_{29}$ sterane from the EST433 well.

4.3. Thermal maturity data from the eastern margin of the Paris Basin

4.3.1. Rock-Eval data

Data from Rock-Eval pyrolysis on the Toarcian shales sampled at Essey-lès-Nancy and Bascharage reveal T_{\max} values ranging between 417°C and 422°C (Table I-2), which are 5 – 10°C lower than those obtained from the same formation at 1000 m depth in EST433. T_{\max} values from Upper Keuper coals from the SGRA and CB1 boreholes and from Gemmelaincourt (GEM) and Ersange (ERS) outcrops are highly variable (423 – 438°C). T_{\max} values from Rn8 Triassic sandstones are variable as well (424 – 441°C) but suggest that these sediments are immature or have reached the very beginning of the oil window (435°C for Type III kerogen, Peters et al., 2005).

4.3.2. Reflectance data

Vitrinite reflectance measurements were performed on three wood fragments from the Lower Triassic (VOLTZIA sandstone) from the Rn8 borehole, one sample from Hettangian marls (SOL02), and one sample from Mid-Toarcian shales (E411) (Table I-2). The huminite and vitrinite reflectance values obtained from the Triassic samples range from 0.44 to 0.67 %R_O, the Hettangian sample yields 0.47 %R_O, and the Mid-Toarcian sample yields 0.32 %R_O. These values are 0.10 – 0.15 %R_O lower than those found in the Lower Triassic, Hettangian and Lower Toarcian in the EST433 well.

4.3.3. Molecular geochemistry

All hopane ratios, such as $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta+\beta\alpha)$ C₃₁, Ts/(Ts+Tm), hopene/hopane and isomerization ratios (Table I-2) show as expected an increase in thermal maturity from the younger to the older formations. Sterane isomerization also confirms this evolution, but with significant scatter. 22S/(22S+22R) C₃₁ hopane isomerization ratios measured on outcrop samples range from 0.2 to 0.3 in the Lower Toarcian shales and increase until the isomeric equilibrium nearly reached for the Muschelkalk carbonates.

5. Discussion

5.1. Variability in OM composition

Kerogen characterization by Rock-Eval pyrolysis and organic petrography enables determination of the major sources of sedimentary OM and their fluctuation during the Mesozoic. The major OM inputs are of continental source, apart from the Toarcian shales where algal material is prevailing. Based on HI values, Bathonian and Lower Callovian-Oxfordian shales contain a mixture of Type II and Type III kerogen. Petrographic observations never revealed alginite macerals in these formations, but the presence of hydrogen-rich macerals in Bathonian sediments, such as liptodetrinite and cutinite may explain the HI values between 370 – 430 mg HC / g TOC. In addition, scarce fluorescent

organic-rich mineral matrix was observed in Bathonian samples, which can also contribute to the HI values.

Mixture of continental and marine contributions in the Callovian-Oxfordian clays has been demonstrated by the study of extractible organic fraction by [Hautevelle et al. \(2007\)](#). Such results also are in agreement with study of sedimentary organic matter from A901 by [Disnar et al. \(1996\)](#). These authors have shown that during the Toarcian, Bathonian and Callovian, significant amounts of algae-derived OM were added to the background of terrestrial OM. These marine contributions were correlated with the three large Jurassic transgression-regression cycles documented to be present in the Paris Basin ([Guillocheau et al., 2000](#)): late Carnian - Toarcian, Aalenian – Bathonian, and Callovian - Oxfordian.

In Triassic sediments, Rock-Eval pyrolysis often gives unreliable results. Few data from Rhaetian sediments revealed an expected terrigenous origin of kerogen as also evidenced by organic petrography. Alginite was, however, identified in minor quantities in some of the samples from the Rhaetian, Muschelkalk and Buntsandstein.

5.2. Origin of OM

The terrigenous organic matter comes from the paleoflora covering the emerged land. Thus, organic fragments (kerogen precursors) were transported long distances before their sedimentation. In the eastern Paris Basin, detrital inputs during the early Triassic came from erosion of the Armorican and Central massifs located to the west and southwest of the studied area, respectively ([Bourquin and Guillocheau, 1996](#)). During the Jurassic, detrital inputs came from the emerged London-Brabant massif to the North ([Disnar et al., 1996](#); [Hautevelle et al., 2007](#)).

[Alpern and Cheymol \(1978\)](#) distinguished three populations of vitrinite particles in the Toarcian shales of the eastern Paris Basin. The first population (R1) exhibited a reflectance of 0.24 %R_O, the second population (R2) a reflectance of 0.63 %R_O, and the third population (R3) a reflectance of 0.87 %R_O. R1 was interpreted as bituminite with some vitrinite and R2 as vitrinite. For these authors, the vitrinite reflectance population with a mean of 0.47 %R_O derived from the first and second populations. R3 was interpreted as reworked vitrinite, *i.e.*, particles derived from older sediments that experienced a previous thermal history before erosion and integration into a new geological cycle ([Nzoussi-Mbassani et al., 2005](#)). [Espitalié \(1986\)](#) and [Durand et al. \(1986\)](#) reinterpreted R1 and R2 as bituminite, as no relationships between reflectance of these macerals and burial depth were found.

In the present study, bituminite was identified in higher concentrations in samples from the Toarcian shales. Though, vitrinite and some inertinite (inertodetrinite and fusinite) particles also were detected which demonstrates that terrestrial OM inputs were not interrupted during the Toarcian. During the Triassic and Jurassic times, the margins of the Paris Basin were essentially constituted by Hercynian crystalline rocks. If recycled vitrinite is present in Mesozoic rocks of the eastern Paris Basin, they could only have been originated from the Permo-Carboniferous series of the Saar Basin ([Fig. I-1](#)). Indeed, vitrinite reflectance in Saar Basin is > 0.6 %R_O in Carboniferous coals ([Müller et al., 2006](#); [Vliex et al., 1994](#)). However, there are no proofs that this basin was emerged during the Triassic and Jurassic times ([Hertle and Littke, 2000](#)). Thus, a recycling of older organic particles seems unlikely because

organic-rich rocks were probably not present in the Mesozoic sediment provenance areas. The origins of high-reflecting particles may rather be linked to molecular rearrangement by high temperatures (wild fires) (*e.g.*, Flores, 2002; Guo and Bustin, 1998; Scott, 1989; Scott and Glasspool, 2007; Varma, 1996). In this study, the macerals from the inertinite group constitute the most abundant organic components (qualitative observations) in all samples where sedimentary OM is dispersed within the mineral matrix (DOM). Because of its resistance to degradation, inertinite can be transported long distance in fluvial and marine environments. Hence, the presence of these components in these sediments is common and may be related to climatic environment. This is supported by observations in the Upper Triassic (Keuper facies) where all macerals are highly reflecting and identified as fusinite or inertodetrinite, which is undoubtedly linked to the warm and dry paleo-depositional environments prevailing during this period that could have favored the formation of wildfires.

High concentrations in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) such as pyrene and benzo[e]pyrene were also evidenced in the extractible fraction of the sediments from the Keuper facies, thus supporting the importance of combustion (*e.g.*, Finkelstein et al., 2005). PAH and inertinite macerals are almost always present in variable concentrations in Jurassic marine sediments, but are not encountered in the Lower Triassic fluvial deposits (Buntsandstein). Vitrinite macerals are predominant in the Lower Triassic, because OM consists mainly of ferns or wood fragments (drifted branches and trunks) of Voltzia (gymnosperms) deposited during river flooding.

5.3. Evolution of thermal maturity in the EST433 well

The coupling of all studied thermal markers (T_{\max} , %R_O, fluorescence observations, hopane, and sterane ratios) in the EST433 well defines the thermal maturity of the succession. Maturity is reached at 1300 m – 1500 m present day depth, within the Upper Triassic. The Toarcian shales, which represent the only major oil-prone source rock identified in this part of the basin is thermally immature (%R_O = 0.5; 22S/(22S+22R) C₃₁ = 0.35; T_{\max} = 422 °C; yellow-green fluorescence of alginite). Vitrinite reflectance values reach 0.75 %R_O within the Lower Triassic at about 1900 m depth, in agreement with the C₂₉ sterane isomerization ratio of apr. 0.5. All thermal maturity data indicate that the thermal history was not sufficient to generate liquid or gaseous hydrocarbon accumulation in the Mesozoic sediments.

However, thermogenic gas has been detected in the Callovian-Oxfordian claystones, the origin of which is still not clearly established (Prinzhofer et al., 2009). In the eastern Paris basin, the Mesozoic sediments are situated above a Permo-Carboniferous basin, which correspond to the buried part of the Saar basin, where the accumulation of organic-rich detrital siliciclastic sediments reaches at least several hundred meters (Curnelle and Dubois, 1986), inferred from seismic data. Still, the organic matter content of Carboniferous and Permian sediments and their thermal maturity is unknown. Oil is known in Forcelles-Saint-Gorgon and gas in Trois-Fontaines-l'Abbaye (Fig. I-1) in a Triassic reservoir with a geochemical signature of Type III kerogen that could be linked to the underlying Permo-Carboniferous Basin (Espitalié et al., 1987b).

Thus, if the hypothesis of hydrocarbon generation by the Mesozoic sediments at the eastern margin of the Paris Basin seems unlikely regarding to our data, other processes could explain

their occurrence, such as i) vertical migration of hydrocarbons from the underlying gas-prone Carboniferous and Permian sediments, ii) lateral migration from most deeply buried Mesozoic formations at the center part of the basin, or iii) forced-maturation due to localized magmatic intrusions.

5.4. *Lateral evolution of thermal maturity at the eastern margin of the Paris Basin*

Molecular geochemistry data from Upper Jurassic to Lower Triassic formations in outcrop and core samples at the East of the EST433 well show a progressive increase of thermal maturity towards the East (Fig. I-10), from the younger to the older formations. Stratigraphic arguments have shown that the present day eastern boundary was formed by uplift and erosion since the early Cretaceous (Guillocheau et al., 2000). Thus, sediments situated the most easterly (*i.e.*, the oldest formations) were the most deeply buried and thus show the highest thermal maturity.

The opening of the Rhine Graben during the Oligocene could have impacted heat flow and thus the thermal maturity of Mesozoic formations. However, Rock-Eval pyrolysis data from the Toarcian shales sampled in the Lixhausen quarry (~ 100 km East of Nancy) give a low T_{max} value of 426°C, which shows that the Oligocene thermal anomaly has not affected the OM maturity in the uppermost formations. Burial depth might therefore be considered as the only parameter controlling the increase of thermal maturity as it is illustrated in Fig. I-10.

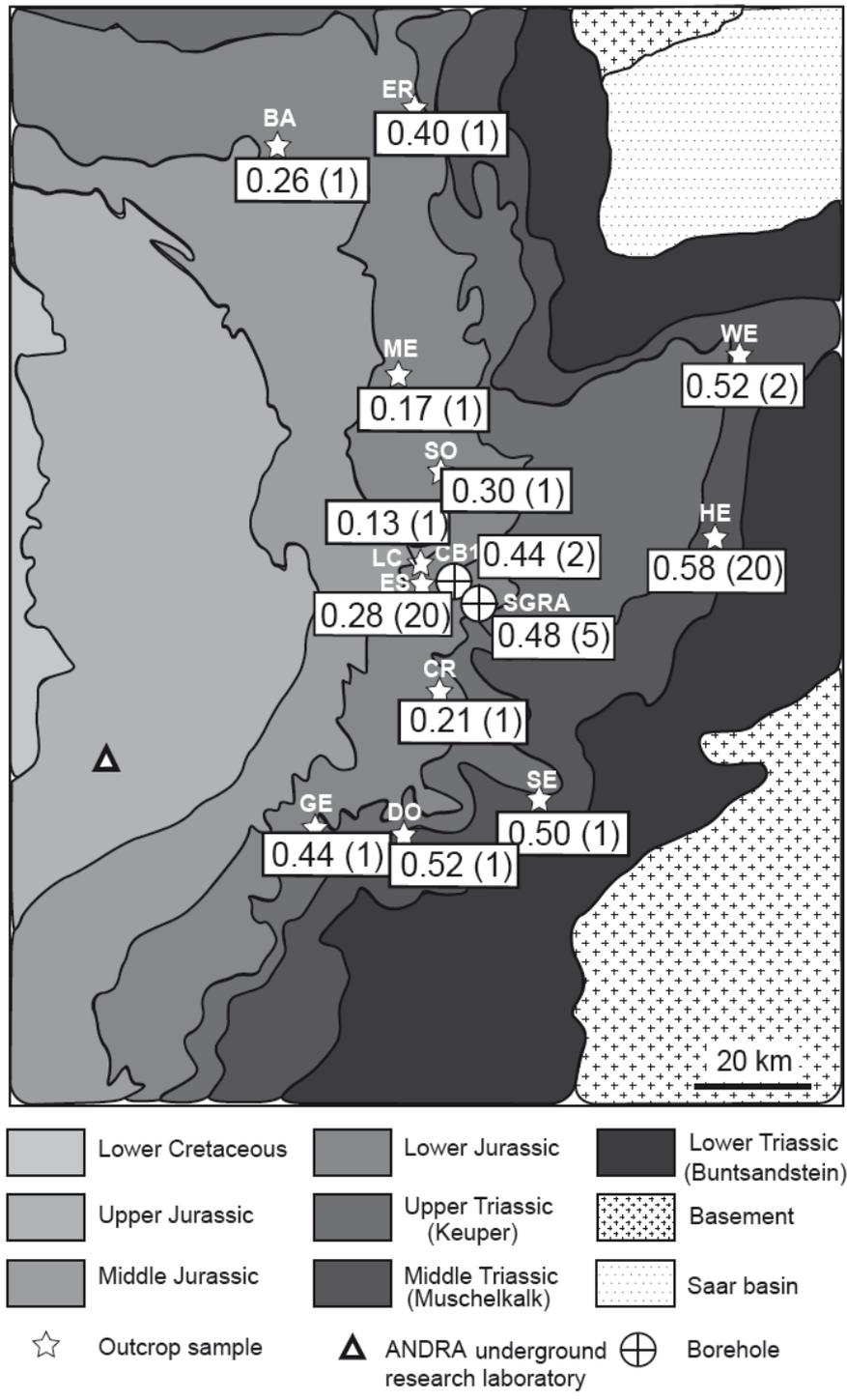


Figure I-10. Distribution of the C₃₁ hopane isomerisation ratios at the eastern margin of the Paris Basin. Abbreviations: Ba, Bascharage (Lower Toarcian); CB1, CB1 borehole (Upper Keuper); Cr, Crentanoy (Pliensbachian); Do, Dompair (Muschelkalk); Er, Ersange (Upper Keuper); Es, Essey-lès-Nancy (Toarcian); Ge, Gemmelaincourt (Upper Keuper); He, Heming (Muschelkalk); LC, Lay-St-Christophe; Me, Metz (Pliensbachian); Se, Sercoeur (Lettenkohle); SGRA, SGRA borehole (Upper Keuper); So, Solgne (Hettangian) and We, Welferding (Muschelkalk).

Numbers in brackets refer to the number of samples used to calculate the mean values.

5.5. Comparison between thermal maturity of sediments in the EST433 well and outcrops

Comparison of hopane ratios between EST433 and outcrops is given by plotting the outcropping formations at the depth of the time-equivalent formations in EST433 (Fig. I-11). This comparison highlights significant lower maturity of the present day outcropping formations. If OM maturity is only related to burial depth, which is supported by the data, then the outcropping formations were never as much buried as their time-equivalent in the EST433 well. Thermal maturity of the Upper Triassic samples from CB1 and SGRA wells are close to thermal maturity of outcrops, as the present day depth of burial is < 200 m.

According to Guillocheau et al. (2000), uplift of the eastern margin of the basin started during the early Cretaceous. Thus, Le Roux and Harmand (2003) suggested that no Lower Cretaceous clastic sediments were deposited in this region. If the Upper Cretaceous transgression is generalized over the eastern Paris Basin, it is likely that the chalk cover thickness decreased towards the East as the eastern margin of the basin was already uplifted and subjected to erosion (Le Roux and Harmand, 2003). Therefore, the difference in thermal maturity between EST433 and time-equivalent formations outcropping at the eastern margin of the basin could be explained by a decrease of the Cretaceous sedimentary cover towards the East together with erosion of the Jurassic sediments before the late Cretaceous transgression.

5.6. Relationship between biomarker distribution and vitrinite reflectance

Figure I-12 exhibits the relationship between vitrinite reflectance and hopane 22S/(22S+22R) C₃₁ and sterane 20S/(20S+20R) C₂₉ isomerization ratios from the data of EST433. Waples and Machihara (1991) published a relationship between C₂₉ sterane isomerization ratios and vitrinite reflectance as: %R_O = 0.63 x C₂₉ + 0.37 with R² = 0.94. Geochemical data for C₂₉ sterane, and C₃₁ and C₃₂ hopane isomerization ratios from the Miocene of Japan (Sakata and Akiyama, 1989) can be used as examples to illustrate the relationship between %R_O and biomarkers ratios (Fig. I-12) and to compare with the data from EST433. The regression formulae obtained from Sakata and Akiyama (1989) are close to that obtained here, thus suggesting that the oil-based mud used during the drilling does not decrease the %R_O measured in the EST433 borehole. Sakata and Akiyama (1989) noted that maturity indicators such as vitrinite reflectance and hopane and sterane ratios exhibit similar energies of activation. Peters et al. (2005) reported the same conclusion for hopane and sterane isomerization. For this reason, the relationships between these indicators are almost linear. These formulae could be useful for immature rocks to estimate the vitrinite reflectances when only biomarkers data are available.

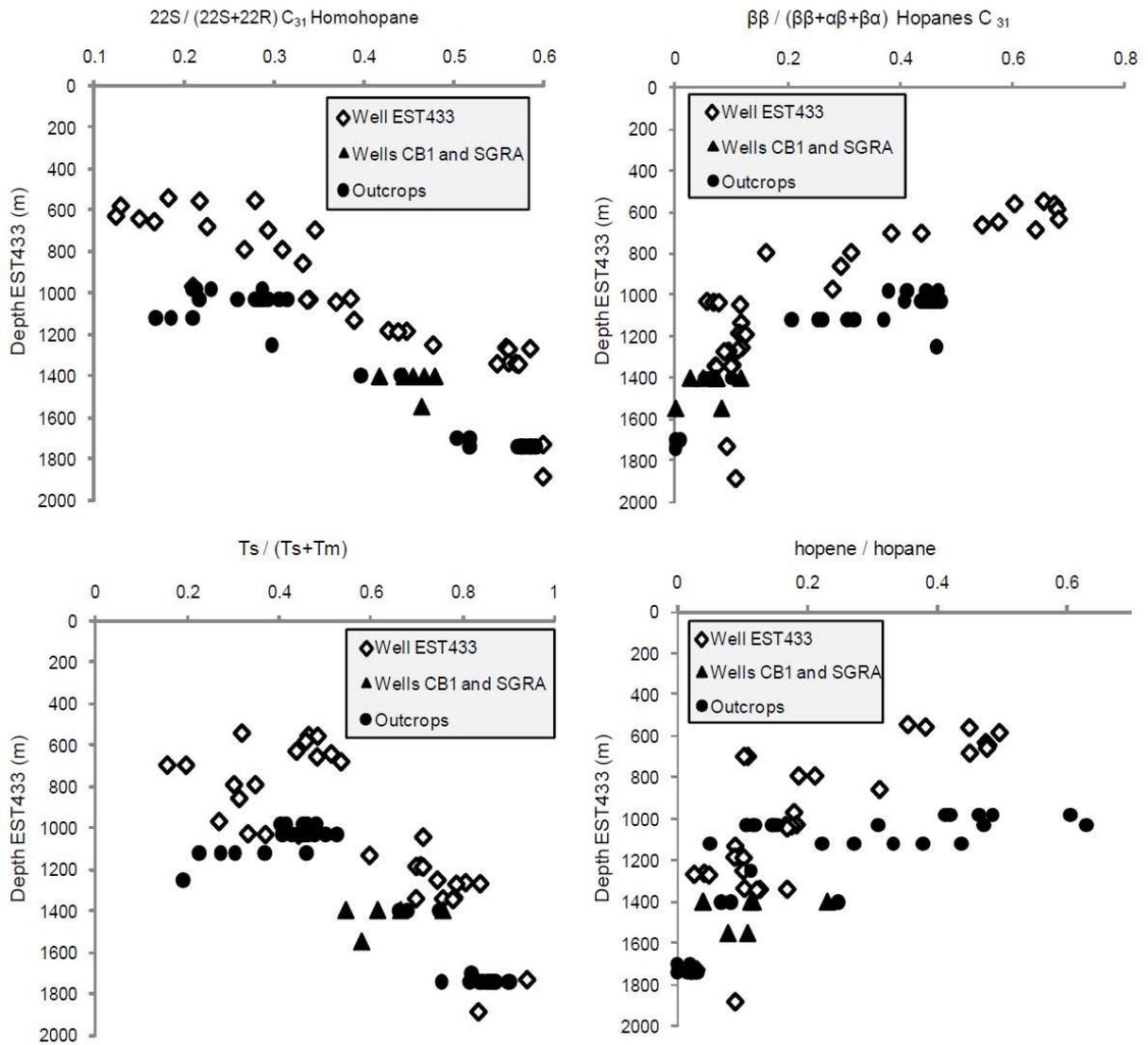


Figure I-11. Depth (m) versus hopene/hopane, $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\beta + \beta\alpha)$ C₃₁ homohopane, Ts/(Ts+Tm), 22S/(22S+22R) C₃₁ homohopane from i) outcrops, ii) CB1 and SGRA boreholes and iii) EST433 borehole. All samples from outcropping formations and from CB1 and SGRA were plotted at the depth of the time-equivalent formations in EST433.

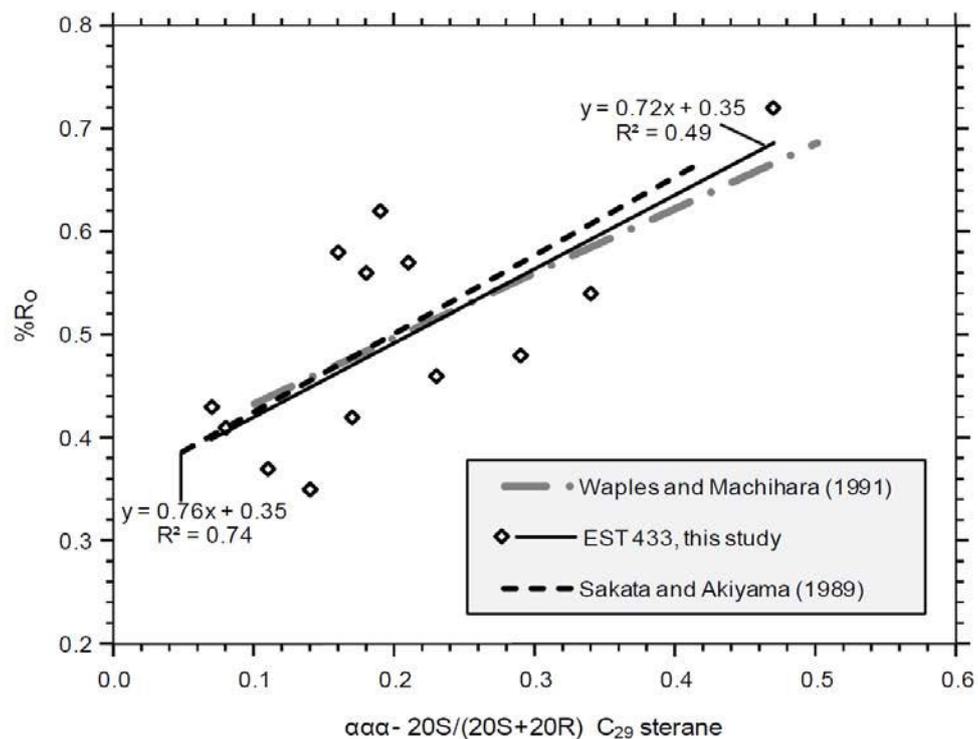
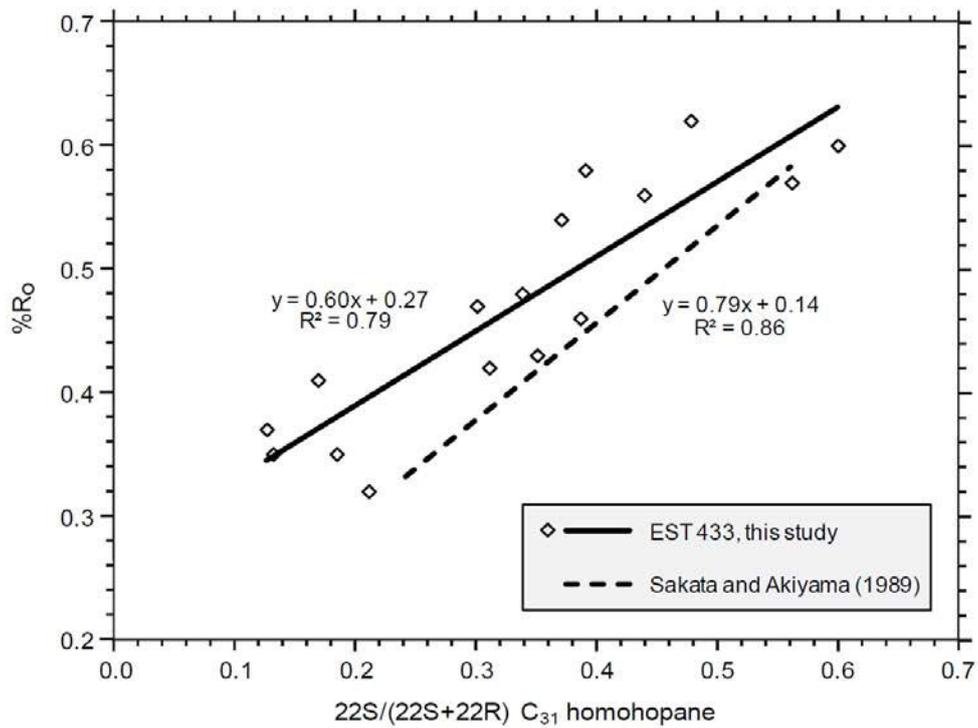


Figure I-12. Vitrinite reflectance $\%R_o$ versus $22S/(22S+22R)$ C_{31} Homohopane and $\alpha\alpha - 20S/(20S+20R)$ C_{29} sterane for EST433 samples (full lines) and for the Japan Miocene samples (dotted lines) after Sakata and Akiyama (1989).

6. Conclusions

The study of kerogen by Rock-Eval pyrolysis, organic petrography and mean huminite and vitrinite reflectance measurements, coupled with extraction and GC – MS analysis of the soluble organic matter allowed the monitoring of vertical and lateral variability in sources and thermal maturity of the sedimentary OM at the eastern Paris Basin:

- The origins of the sedimentary OM essentially are terrestrial, with TOC content typically under 1 wt.%. Only the Toarcian shales show different characteristics with major marine-derived OM and high TOC (9 – 12 wt.%). Bathonian and Callovian sediments could contain mixed Type II – Type III OM as suggested by HI values of 300 – 430 mg HC / g TOC. Inertinite is a major component of the dispersed OM in marine sediments and its presence is rather related to warm and dry paleoclimate favoring wildfires than recycling of older particles.
- In the EST433 well, thermal maturity of the Mesozoic sediments is very well constrained. The Jurassic series are immature, maturity being reached at apr. 1300 m to 1500 m in the Upper Triassic (Keuper). A maximum %R_O value of 0.75 is obtained in the Triassic sandstones at about 1900 m depth. All thermal maturity data indicate that the thermal history was not sufficient to generate liquid or gaseous hydrocarbon accumulation in the Mesozoic sediments.
- At the eastern margin of the Paris Basin, outcropping Mesozoic sediments show maturities linked to paleo-burial. Uplift and erosion were more important at the extreme East of the basin and sediments situated the most easterly (*i.e.*, the oldest formations) were the most deeply buried and thus show the highest thermal maturities.
- The outcropping Mesozoic sediments at the eastern margin of the basin have experienced a less intense thermal history than the time-equivalent formations currently buried in the EST433 well. A decrease of the Cretaceous sedimentary cover towards the East together with erosion of the Jurassic sediments before the late Cretaceous transgression could explain this difference.

Acknowledgments

We would like to thank sincerely the Scientific Direction of Andra for having made the drill cores available to us and for having funded Thomas Blaise's PhD thesis. The authors are also indebted to Yann Hautevelle, Aymerick Shumacher, and Yueming Lu for providing some of the chromatograms used in this study and to Jean-Robert Disnar for Rock-Eval pyrolysis. We thank Henrik I. Petersen and Paul C. Hackley for their helpful and pertinent remarks, which improved an earlier version of the manuscript. This study is a part of Andra and TAPSS 2000 research program "Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 meter deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin", and was funded by GNR FORPRO.

CHAPITRE II :

Intercalibration des géothermomètres et paléo-thermicité

Contexte et objectifs :

L'histoire thermique des séries sédimentaires peu enfouies peut être difficile à évaluer. En effet, les indicateurs thermiques usuels (matières organiques, traces de fission, inclusions fluides, minéraux argileux) peuvent être à leurs limites d'applicabilité aux basses températures (< 60°C). Ceci est le cas des argilites callovo-oxfordiennes au niveau de la zone de transposition de l'Andra. Ainsi, l'accès aux formations mésozoïques plus profondes (500 – 2000 m environ) offre l'opportunité de tester l'enregistrement thermique des différents géothermomètres. Ce travail est le fruit d'une collaboration entre les équipes des laboratoires G2R – Université de Lorraine (matières organiques, inclusions fluides et modélisation thermique), IDES – Université de Paris-Sud (analyse des traces de fission sur apatite), LFC-R – Université de Pau (minéraux magnétiques) et HydrASA – Université de Poitiers (minéraux argileux).

Cette étude pluridisciplinaire est mise en œuvre afin de répondre aux problématiques suivantes :

Quelles sont les paléo-températures atteintes par les séries sédimentaires ? L'Est du bassin de Paris a-t-il subi un sur-enfouissement et si oui, quelle est l'épaisseur de sédiments aujourd'hui érodée ?

L'histoire thermique de la zone d'étude est-elle cohérente à celle connue au centre du bassin et sur ses marges ?

Enfin, une finalité plus fondamentale est recherchée visant à comprendre les limites d'applicabilité des différents géothermomètres aux domaines des basses températures, cette problématique étant peu documentée dans la littérature.

Echantillonnage et méthodes :

L'ensemble de l'échantillonnage a été réalisé sur les formations carottées du forage profond EST433. L'évolution de l'enregistrement thermique des matières organiques sédimentaires et des minéraux magnétiques a pu être suivie le long du forage. La caractérisation des minéraux argileux est, quant à elle, focalisée sur les séries triasiques. Les inclusions fluides ont été étudiées dans la halite du Keuper. Enfin, les cristaux d'apatite ont été extraits des grès du Trias inférieur pour l'étude des traces de fission.

Principaux résultats :

L'étude couplée des matières organiques sédimentaires, des inclusions fluides, des traces de fission sur apatite, du cortège argileux et des minéraux magnétiques nanométriques permet de dégager une histoire thermique cohérente pour la zone étudiée :

- Les températures maximales ont atteint 50 ± 5 °C pour les argilites callovo-oxfordiennes et 90 ± 10 °C pour les grès du Trias inférieur.
- Ces températures sont significativement supérieures aux températures actuelles et sont interprétées comme résultant d'un sur-enfouissement. Compte tenu de l'histoire du bassin, l'enfouissement maximal a pu être atteint au Crétacé supérieur après les dépôts de craie liés aux transgressions campaniennes à maastrichtiennes.
- Compte tenu des températures de surface au Crétacé supérieur et de l'effet d'écran thermique de la craie sous-compactée, seule une faible épaisseur érodée, estimée à 300 ± 100 m, suffit à expliquer ces paléo-températures. Ces estimations sont en cohérence avec les études antérieures.
- Une telle approche est efficace pour reconstruire l'histoire thermique de séries sédimentaires relativement peu enfouies.

Reconstruction of low burial (< 100 °C) in sedimentary basins: a comparison of geothermometer sensibility in the intracontinental Paris Basin.

BLAISE Thomas ^{1, *}, BARBARAND Jocelyn ², KARS Myriam ³, PLOQUIN Florian ⁴, AUBOURG Charles ³, BRIGAUD Benjamin ², CATHELINÉAU Michel ¹, EL ALBANI Abder ⁴, GAUTHERON Cécile ², IZART Alain ¹, JANOTS Dominique ⁵, MICHELS Raymond ¹, PAGEL Maurice ², POZZI Jean-Pierre ⁵, LANDREIN Philippe ⁶.

¹ UMR GéoRessources 7539, CNRS, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² UMR IDES 8148, CNRS, Université de Paris-Sud 11, Bâtiment 504, F-91405 Orsay cedex, France

³ UMR LFC-R 5150, CNRS, TOTAL, Université de Pau et des Pays de l'Adour, I.P.R.A., Avenue de l'université BP 1155, F-64013 Pau cedex, France

⁴ UMR HydrASA 6269, CNRS, Université de Poitiers, Bâtiment Sciences naturelles (B35), 40 Avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers cedex, France.

⁵ UMR 8538, CNRS, Ecole normale supérieure, Laboratoire de Géologie, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris cedex, France

⁶ ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France.

* Corresponding author : Thomas Blaise, UMR GéoRessources 7539, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France. e-mail : thomas.blaise@univ-lorraine.com

Abstract

The thermal evolution of sediments in the shallowest part of sedimentary basins is somehow challenging to investigate as most of the geothermometers are at their application limits. This is typically the case of the Callovian-Oxfordian claystones at the eastern border of the Paris Basin. A recent 2000 m-deep well penetrated the entire Jurassic and Triassic sedimentary series and permitted coring of sediments never reached by previous drilling in this part of the basin. Thanks to the use of several independent geothermometers (apatite fission track thermochronology, fluid inclusion microthermometry, clay mineralogy and sedimentary organic matter evolution) the burial history of the Mesozoic series has been reconstructed, modeled and calibrated using kinetic algorithms relative to the various paleothermometers used. In addition to these conventional methods, an innovative approach was developed using the temperature-dependence of the magnetic mineral assemblage within clay-rich sediments ("MagEval"). Thermal modeling indicates that the Callovian-Oxfordian and the Lower

Triassic experienced maximal burial temperatures of 50 ± 5 °C and 90 ± 10 °C respectively, *i.e.*, about 25 °C higher than present-day. These temperatures were reached at the end of the Cretaceous period. This temperature offset implies the erosion of about 200 to 400 meters of sediments depending on the thermal flux and conductivity considered, mainly constituted of Upper Cretaceous chalk deposits. The definite retreat of the sea leads to the exposure and subsequent dismantling of the chalk cover at the beginning of Cenozoic times. The eastern border of the basin was then submitted to slow erosion and discrete tectonic deformation.

Introduction

Deciphering the thermal evolution of sedimentary basins over time requires looking for potential records of past conditions through the modifications of mineral and organic matter. Among the numerous thermal-dependent reactions occurring during burial and uplift, vitrinite reflectance increase (R_o) and apatite fission track thermochronology (AFTT) are the most widely used approaches (Arne and Zentilli, 1994). However, these techniques can be at their application limits while studying low-temperature ($< \sim 60$ °C) systems (Gallagher et al., 1998). For such conditions, changes in biomarker distributions (*e.g.*, isomerization of hopane and sterane) can be suitable (Peters et al., 2005). At higher temperatures (80 – 200 °C), other kinetically-dependant indicators can be used to assess past thermal conditions, among which T_{max} parameter from kerogen pyrolysis (“Rock-Eval”, Lafargue et al., 1998), the illite crystallinity index (otherwise named “Kübler index”, Kübler and Jaboyedoff, 2000), and the decrease in smectite content in mixed-layered illite/smectite (Inoue et al., 1987). Fluid inclusions can either provide temperatures of authigenic minerals crystallization, or temperatures related to the maximal thermal event if the inclusions have experienced reequilibration (Baker and Goldstein, 1990; Tobin and Claxton, 2000; Goldstein, 2001). Because the reliability of each of these geothermometers can be limited by many factors, the combination of several independent techniques can sometimes be essential to provide constraints on a basin’s thermal history (Pollastro and Barker, 1986; Pagel et al., 1997; Mazurek et al., 2006; Corrado et al., 2010; Aldega et al., 2011).

This study deals with the application of several independent thermal indicators to the reconstruction of the burial history in the eastern part of the Paris Basin. Because of a lack of major hydrocarbon resources, this area has not received much study; as a consequence, its thermal and erosional history is still poorly constrained. Since the beginning of the exploration program by Andra (the French national radioactive waste management agency) in 1995, some studies aimed to assess the P-T conditions undergone by the target Callovian-Oxfordian clay-rich sequence (Clauer et al., 2007). The sedimentary organic matter is immature (Faure et al., 1999; Grasset et al., 2010; Blaise et al., 2011) and artificial maturation allowed estimation of a maximal burial temperature of approximately 40 °C, however with large uncertainties (25 – 48 °C) depending on the chosen values for the activation energy and the duration of burial (Landais and Elie, 1997). Regarding the clay minerals assemblages, only slight burial-related modifications have been detected in these claystones (Pellenard et al., 1999; Rousset and Clauer, 2003; Pellenard and Deconinck, 2006).

Such uncertainties highlighted the need to look for the underlying Jurassic and Triassic sediments, which have necessarily recorded higher P-T conditions and thus more intense diagenetic alterations. This was achieved in 2008 with the drilling of a 2000 m deep well (EST433) down to the Lower Triassic conglomerates ([Landrein et al., accepted](#)). Here we present an inter-laboratory research, involving multiple and independent approaches, conducted in order to reconstruct the burial and erosional history of the eastern Paris Basin. The use of several geothermometers (fluid inclusions, apatite fission tracks, sedimentary organic matter and clay minerals) on a single borehole provides an excellent opportunity to test their reliability and consistency in a low-temperature domain (< 100 °C). These results are integrated in a thermal modeling, allowing the estimation of burial temperature evolution through time and the thickness of the sedimentary eroded cover. Ultimately, we propose the calibration of the recent “MagEval” geothermometer ([Aubourg and Pozzi, 2010](#); [Kars, 2012](#)) within the 50 – 100 °C temperature intervals.

Geological setting

The intracratonic Meso-Cenozoic Paris Basin was described in detail by [Mégnyen et al. \(1980\)](#). It is bound by uplifted crystalline massifs (Ardennes, Morvan, Vosges, Central and Armorican Massifs) and by major tectonic structures such as the Upper Rhine Graben to the East ([Fig. II-1](#)). The basement consists of Variscan crystalline rocks and siliciclastic Permian basins. Rifting started to the East with a general collapse of the Hercynian Massif during Permian times followed by a westward shift of the subsidence during late Triassic (Carnian) towards the present day centre of the Paris Basin ([Le Roux, 1980, 2000](#); [Mégnyen, 1980](#); [Perrodon and Zabek, 1991](#); [Le Roux and Harmand, 2003](#)). Thermal subsidence controlled the evolution of the basin at least until early Cretaceous times ([Brunet and Le Pichon, 1982](#); [Prijac et al., 2000](#)). During late Cimmerian and late Aptian, two stages of emersion associated with erosion occurred ([Quesnel, 2003](#)) as a result of both eustatic sea-level drop and distant influence of rift shoulder uplifts due to the North Atlantic rifting ([Mégnyen, 1980](#); [Ziegler, 1990](#)). These events formed an unconformity of the Upper Cretaceous chalks on the Ardennes and Armorican crystalline basements.

Triassic sediments consist of fluvial siliciclastic deposits (Buntsandstein facies) ([Bourquin et al., 2006, 2009](#)) grading into shallow-water marine carbonates (Muschelkalk facies) ([Düringer and Vecsei, 1998](#)) and ultimately evaporites (Keuper facies) ([Bourquin and Guillocheau, 1996](#); [Bourquin et al., 2002](#)). The Lower Jurassic sedimentary formations consist mainly of marls and shales deposited during the Carnian to Toarcian stratigraphic cycle ([Guillocheau et al., 2000](#)). The early Bajocian marked the transition to a vast carbonate environment ([Durlet and Thierry, 2000](#)). A general drowning of the platform resulting in deposition of clay-rich sediments started during the Callovian and lasted until the early Oxfordian. The depositional environment gradually gets back to carbonate sedimentation during the Middle Oxfordian. Carbonate and marl sedimentation lasted until late Tithonian. The sea retreated in the late Jurassic causing detrital sedimentation (sandstones and shales) during early Cretaceous. A large transgression occurred in late Cretaceous time resulting in deposition of chalk. The eastern basin margin definitively emerged and experienced weathering and erosion during the Cenozoic, allowing the progressive exhumation of the underlying Jurassic and Triassic sediments, which presently crop out in the study area.

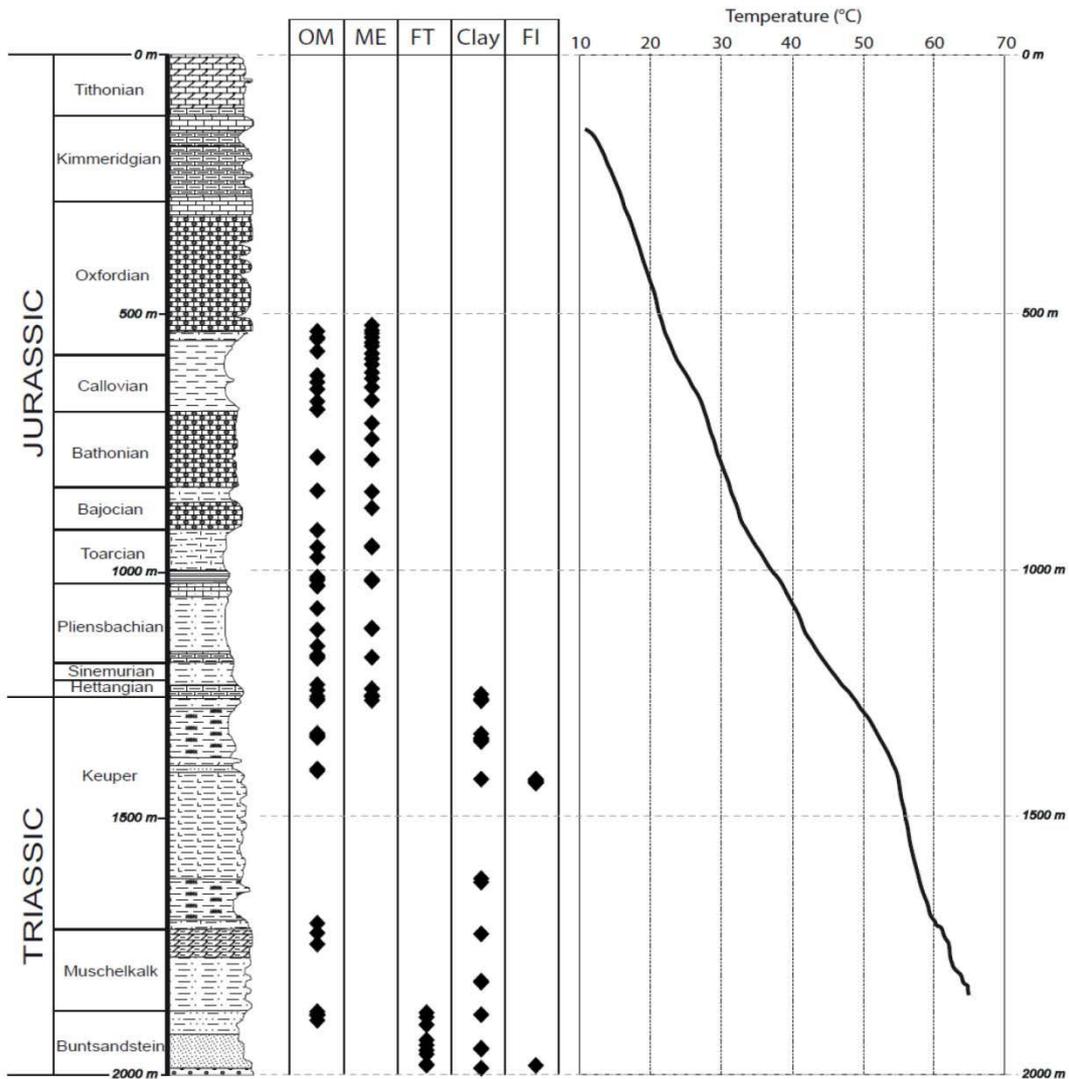
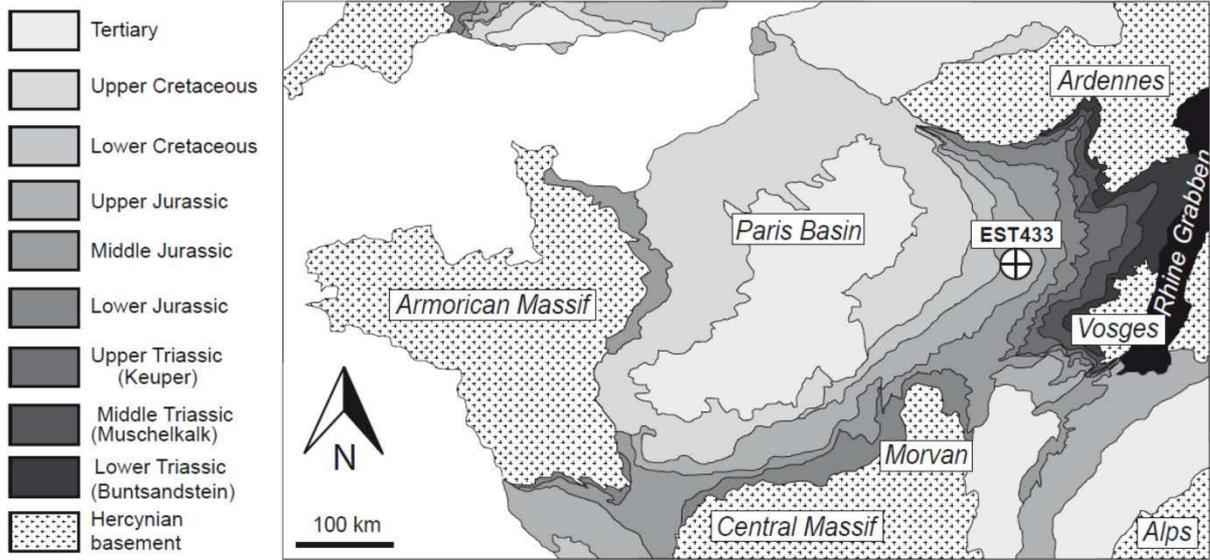


Figure II-1. Simplified geological map of the Paris Basin with the location of the studied EST433 borehole; lithostratigraphic column with position of sampling and present-day thermal gradient. OM: organic matter; ME: MagEval; FT: Fission-track; FI: fluid inclusions.

Sampling, methods and results

Clay mineralogy

In order to eliminate the impact of detrital inputs, we analyzed the clay fine fractions (<0.2 μm). XRD patterns were performed from oriented preparations and randomly-oriented powders using a Siemens D8 diffractometer (Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation). Analytical conditions were 2.5-30 or 3-65° 2θ scanning angular ranges: 0.025° 2θ scanning step 5 or 6s counting time per step, for oriented mounts and randomly oriented powders, respectively. Oriented preparations were run in the air dried (AD) and ethylene-glycol solvated (EG) states. The diffractograms were decomposed into elementary Gaussian-Lorentzian bands using FITYK[®] program (Wojdyr, 2010). In order to determine the position of the (002) harmonic of I/S MLMs, the decomposition was performed in the 4 to 10° 2θ angular range from EG samples. Each elementary band was characterized by three parameters: position (° 2θ $\text{CuK}\alpha$), intensity (counts), and full width at half maximum (FWHM, ° 2θ $\text{CuK}\alpha$). These parameters were integrated in a XRD theoretical pattern calculation for two-component systems using the NEWMOD program (Reynolds, 1985). This procedure allowed the identification of dominant categories of mixed layer minerals (MLMs) and to approximately determine the coherent scattering domain size (CSDS) of each clay species.

Fifty-six samples have been collected from the Triassic cores. The clay fraction is most often a polyphase assemblage including four or five different species: kaolinite, illite, corrensite, (I/S-MLMs, R0) and (I/S-MLMs, R1). Chlorite is constantly detected. The only three-phased sample is the conglomerate at the base of the sequence (1990.4 m).

XRD patterns of oriented preparations in the air-dried state of all the samples (Fig. II-2) show the presence of two intense diffraction peaks at 14.21 Å and 7.75 Å which confirm the corrensite nature of this material (Brindley and Brown, 1980; Beaufort et al., 1997). The 14.2 Å peak profile changes after glycol saturation (15.5 Å) indicating the presence of expandable layers. The profile is not perfectly identical in the Buntsandstein and Rhaetian samples indicating that respectively kaolinite and illite/smectite MLM (R1 and R0) are dominating. Additionally, the 14.2 Å peak disappears in this part of the section. At the topmost part of the series since 1271 m the samples shift to 17 Å after glycol saturation. Its high saddle/peak ratio is typical of a random MLM.

The SEM observation of the conglomerate sample at 1990.4 m shows blocky structures of kaolinite supporting filamentous and lath-shaped illite. FTIR (Fourier Transform Infrared) confirm the presence of mixture 50/50 kaolinite – dickite (Fig. II-3) (Brindley et al., 1986; Beaufort et al., 1998; Cassagnabère et al., 1999; Ehrenberg et al., 1993). The clay mineral assemblages from the Triassic are illustrated in Figure II-4.

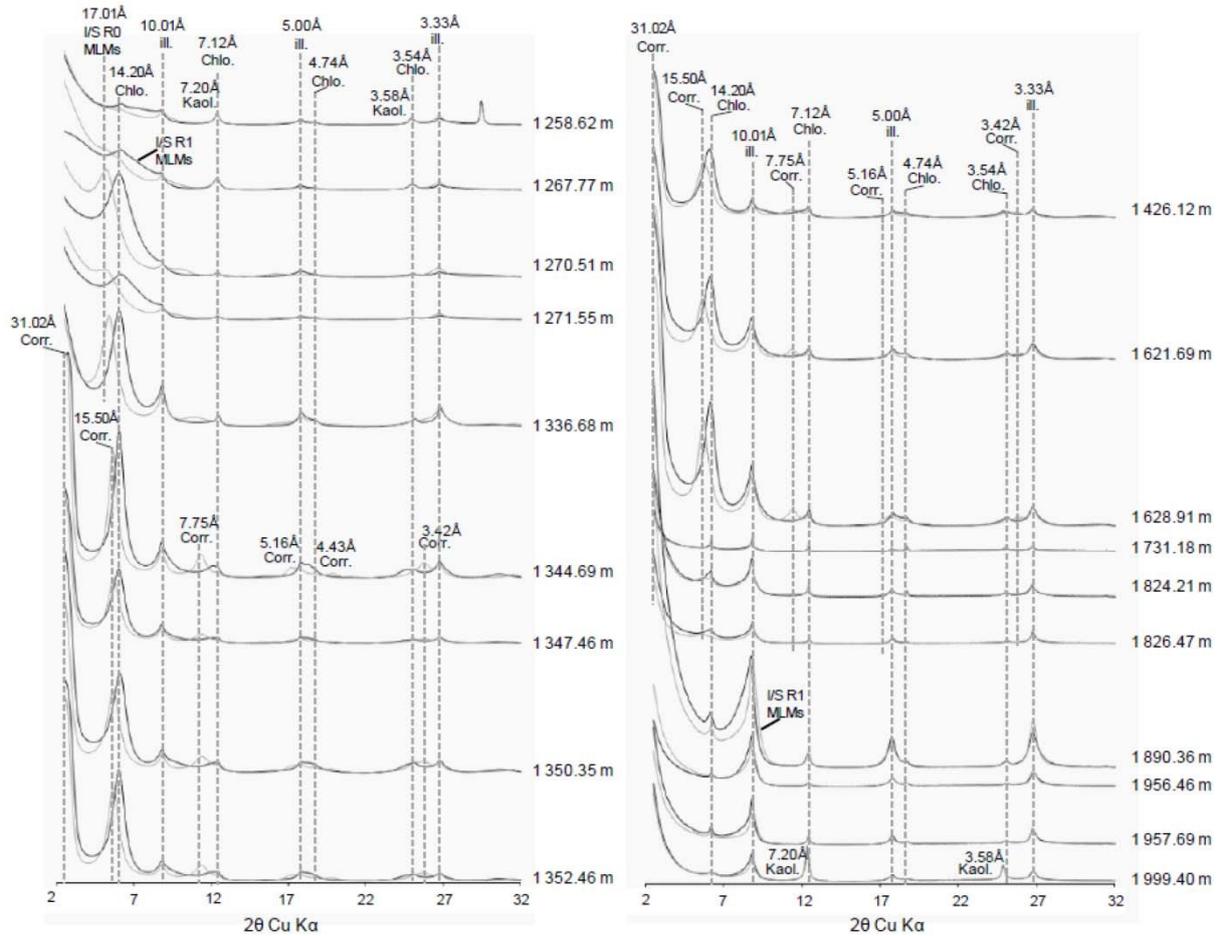


Figure II-2. Clay Diffractograms from Triassic samples.

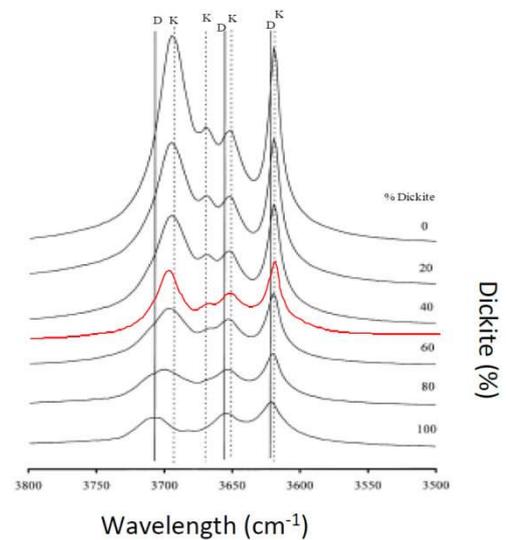
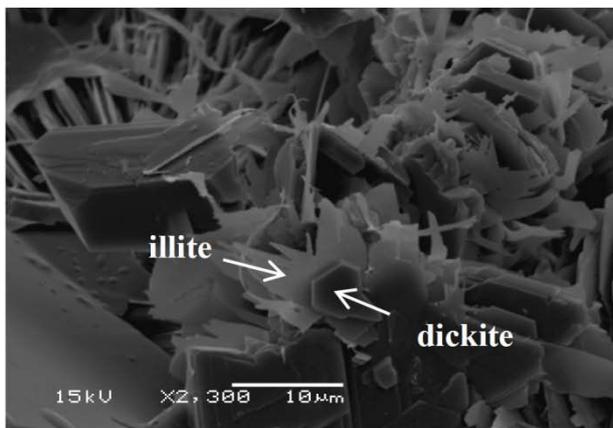


Figure II-3. SEM microphotograph showing illite in epitaxy on dickite and FT-IR spectra of diverse % of dickite (D) and kaolinite (K) after [Cassagnabère et al. \(1999\)](#) (sample 1999.4 m is shown in red).

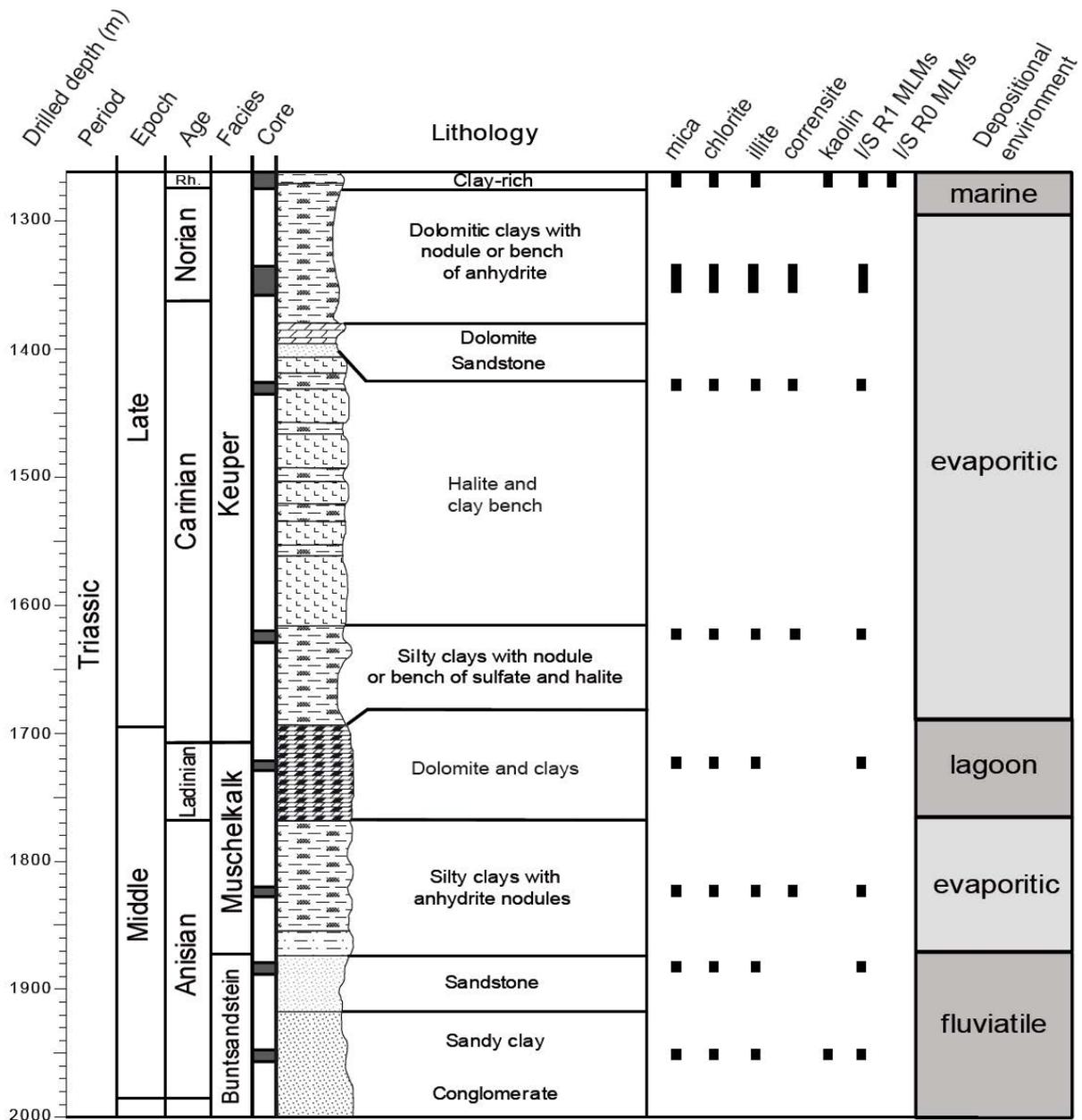


Figure II-4. Clay mineralogy of core samples from the Triassic.

Dolomite crystal morphology

Crystals of dolomite are observed in the lowermost Mid-Jurassic limestones in EST210 well located at about 4 km to the South-west of EST433 well. In local sedimentary units of the *Calcaires à Polypiers inférieurs*, these dolomite may fill the major part the inter-granular porosity or vugs. Dolomite crystals consist of non-luminescent crystals in CL. On alizarin-potassium ferricyanide stained thin sections, these crystals appear in turquoise indicating an iron-rich dolomite. EDX analyses confirm that these dolomite are iron-rich (6.5 mol% of FeCO_3 on average) and indicate a non-stoichiometric dolomite (55.5 mol% of CaCO_3 and 38 mol% MgCO_3 on average). Crystal faces are curved that are the characteristics of saddle

morphology, reflecting a high precipitation rate in atomically rough, adhesive crystal growth mode (Sunagawa, 1994). In reflected light, typical opaque to translucent white colour is caused by the abundance of inclusion (Davies and Smith, 2006). In a synthesis on homogenization temperature measurements from two-phase inclusions in saddle dolomite from a variety of global location and host rocks, Davies and Smith (2006) show that most trapping temperatures values range from 100 °C to 180 °C, and minimal crystallisation at 50 °C is commonly accepted (Davies and Smith, 2006). The presence of saddle dolomite in the early Bajocian carbonates suggests a precipitation temperature in excess of 50 °C. In EST433 well, present-day temperature reaches 30 °C in the *Calcaires à Polypiers inférieurs* at a depth of 825 m, ~ 20 °C lower than the expected temperature during precipitation of saddle dolomite.

Fluid inclusions

Microthermometry was carried out on fluid inclusions using a heating-cooling Linkam MDS 600 stage adapted to an Olympus BX 51 optical microscope. The stage was calibrated using synthetic reference inclusions and the results were given with an accuracy of ± 0.1 °C. Five core samples from the Upper Triassic halite (depth between 1425.8 and 1433.7 m) and one sample from the Triassic conglomerates (depth between 1999.1 and 1999.4 m) were studied. Fluid inclusions trapped in the Upper Triassic Keuper halite are typically large-sized (10-50 μm) and distributed along chevron growth bands of the crystals. Raman spectroscopic investigations reveal the absence of volatile species within the liquid phase. Homogenization of the vapor phase is measured from 52 to 117 °C, (fig. II-5) with a mode around 83 ± 10 °C corresponding to trapping temperatures around 90 ± 10 °C if the thermal gradient was about 30 °C/km. This range of value is interpreted to reflect the conditions of the maximum burial depth of the halite layer.

Despite the presence of significant overgrowth around detrital quartz grains, only few homogenization temperatures could have been determined in the Lower Triassic sandstones. Indeed, fluid inclusions are scarce, of small size (> 5 μm) and mainly located at the border of the overgrowth.

Only three reliable measurements were achieved in quartz overgrowth from the Triassic conglomerates, with homogenization temperatures of two-phased aqueous inclusions observed at 52 °C, 67 °C, and 78 °C, corresponding to trapping temperatures of 59 °C, 75 °C, and 87 °C, respectively.

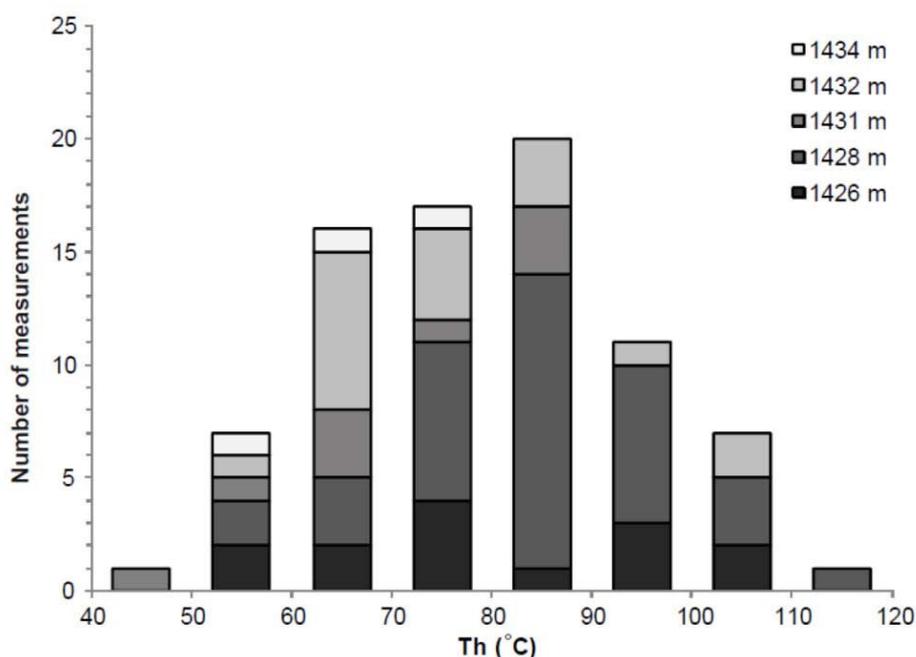


Figure II-5. Histogram of homogenization temperatures (Th °C) showing the distribution of 75 measurements obtained on bi-phased (L+V) fluid inclusions in Upper Triassic halite crystals.

Sedimentary organic matter

Several techniques based on different properties of sedimentary organic matter were investigated. Reflected light microscopy was applied on polished sections of rocks. The standardized (ASTM, 1994) measurement of the reflectance of incident light by the maceral vitrinite (or huminite for immature samples) is noted %Ro and called “vitrinite reflectance”. Vitrinite reflectance is probably the most widespread method of organic matter thermal maturity assessment. %Ro increases with depth in sedimentary basins and its evolution ranges from 0.3 % for immature samples to 5.0 % at the onset of metamorphism (meta-anthracite stage for coal) (Durand et al., 1986; Mukhopadhyay, 1994). The organic matter content of rocks was also characterized using Rock-Eval pyrolysis (Espitalié, 1985), especially using T_{max} values as thermal maturity parameter (Espitalié, 1986). Sedimentary rocks may also contain molecular compounds preserved during early diagenesis or released from kerogen by thermal maturation. Among the various hydrocarbons present, hopanoids are diagenetic reaction products of bacterial cell wall material (Ourisson et al., 1979, 1984; Whithead, 1982; Ourisson and Rohmer, 1992). Steranes are derived from the diagenesis of sterols, (biosynthesized by eukaryotes) (Mackenzie et al., 1982; Ourisson et al., 1984). Both compound families are represented by various isomers which have different thermal stabilities (van Graas et al., 1982). Ratios of these isomers are thus used to assess the thermal maturity (Seifert and Moldowan, 1980; Mackenzie et al., 1980; MacKenzie and McKenzie, 1983; Van Duin et al., 1997).

All these maturity parameters based on organic matter evolve as a function of depth in sedimentary basins. Yet, it must be understood that they evolve primarily as a consequence of

the combined effects of heat and time and are therefore considered as kinetically driven parameters (Burnham et al., 1987; Sweeney and Burnham, 1990; Burnham and Braun, 1990; Marzi et al., 1990). This led to the development of numerical models (Ungerer et al., 1986; Tissot et al., 1987; Ungerer, 1990) used to assess the burial history of petroleum source-rock (Suzuki, 1984; Hunt et al., 1991; Waples et al., 1992a, b; Waples, 1994a; Pepper and Corvi, 1995) and to reconstruct the thermal history of sedimentary basins (Mackenzie et al., 1984; Ungerer et al., 1986; Wei et al., 1994; Waples, 1994b; Schegg et al., 1999; Hertle and Littke, 2000; Littke et al., 2000).

Vitrinite reflectance (%Ro), hopane and sterane isomerization ratios as well as Rock-Eval T_{max} are plotted along depth in [Figure II-6](#). For detailed description of the methodology and results, please refer to [Blaise et al. \(2011\)](#).

Vitrinite reflectance (or huminite when %Ro < 0.4) increases linearly with depth, from 0.35 Ro% in the Callovian-Oxfordian claystones (~ 500 m depth) to 0.75 Ro% in the Lower Triassic sandstones (1900 m depth). T_{max} values range from 413 to 436 °C, without clear evolution with depth. This scattering may be due to 1) the adsorption of some of the hydrocarbons liberated by pyrolysis on clay minerals (“matrix effect”, [Espitalié, 1986](#)) 2) dispersion of data in relationship to organic matter mixtures and preservation quality, which are consequences of depositional conditions. However, most values are below 435 °C, indicating that OM is immature in the Jurassic and Upper Triassic sediments. 22S/ (22S+22R) C_{31} homohopane isomerization ratio increase from 0.1 – 0.3 (Callovian-Oxfordian) to the isomeric equilibrium (0.6) reached in the Muschelkalk shales at around 1730 m. The evolution of 20S/ (20S+20R) C_{29} sterane isomerization ratio is more scattered. However, it increases from 0.05 – 0.25 in the Callovian-Oxfordian (~ 500 m depth) to 0.47 in the deepest sample from Muschelkalk. Scattering of the values may be explained by variations in depositional conditions, yet the overall increasing trend of the parameters indicates a clear influence of thermal maturity with increasing depth.

All evolutions of the described parameters are consistent with increasing thermal maturity from immature to onset of oil window at around 1400 m depth.

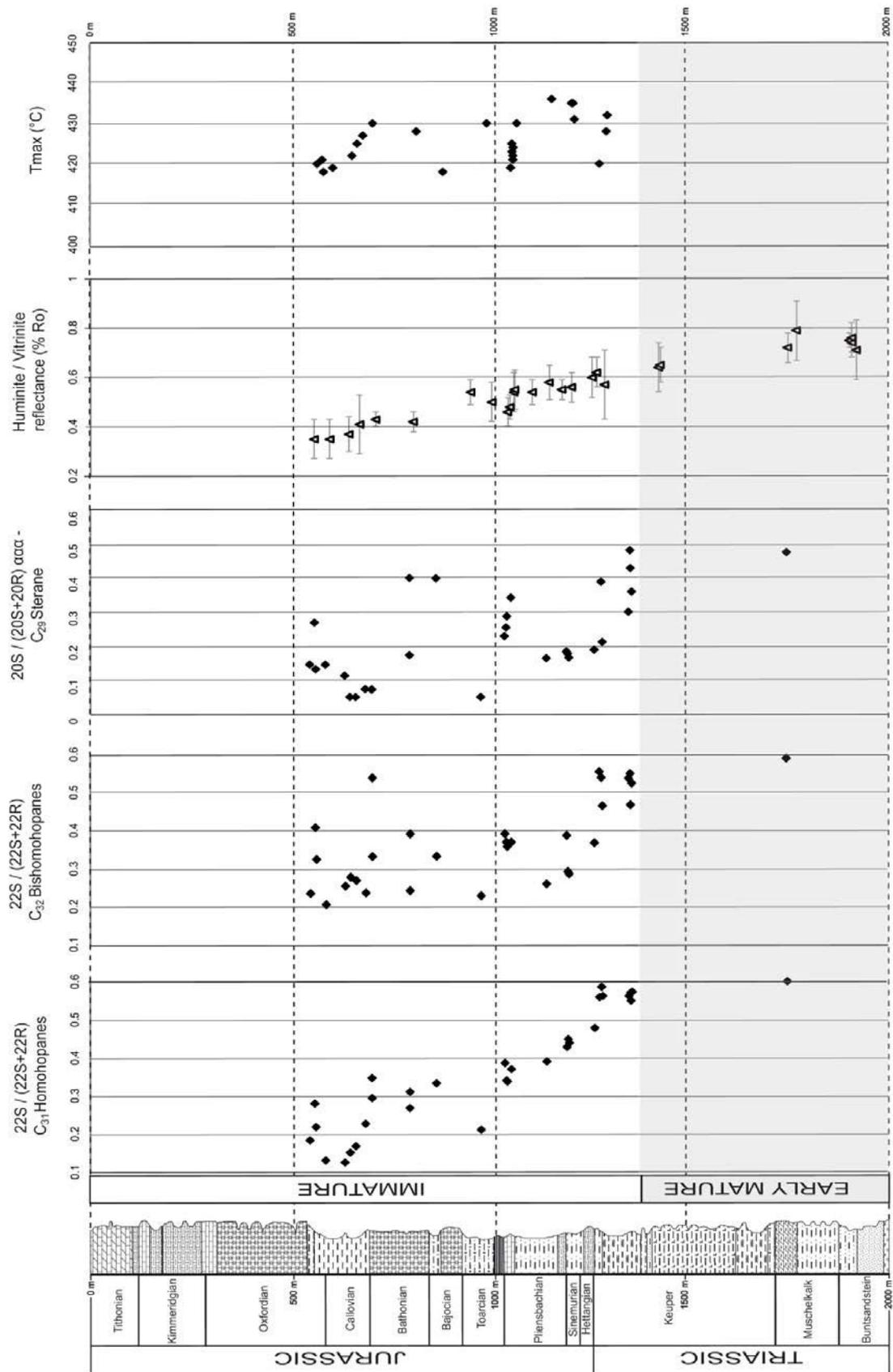


Figure II-6. Vitrinite reflectance (Ro%), hopane and sterane isomerization ratios, and the Rock-Eval T_{max} parameter as a function of depth.

Apatite fission track

Apatite fission-track thermochronology is now a well-established method allowing the paleotemperature determination in the 60 – 110 °C range (Gallagher et al., 1998). Fission tracks correspond to defects caused by the spontaneous fission of ^{238}U : fission fragments traveling across the crystal lattice damage the crystal order principally by electrostatic reactions. Atoms may return to their initial position when temperature is sufficient. Fission-track annealing experiments coupled with the study of well-constrained geological cases characterize the temperature domain where fission track are metastable: above 110 °C all tracks are reset, below 60 °C, tracks are preserved (Green et al., 1989). Paleotemperature can be determined by measuring fission track length of track parallel to the surface (confined track): track length is 14 – 15 μm for $T < 60$ °C and is ranging between 0 and 14 μm in the partial annealing zone (Green et al., 1989). Thermal modeling have been developed to extract from fission track data (age and length distribution) the thermal histories compatible with the data (Laslett et al., 1987 ; Ketcham et al., 1999, 2007).

Apatite fission-track data were obtained using the external detector method and zeta calibration (Hurford and Green 1983). Samples were irradiated in the P1 facility of the Orphée reactor (Saclay, France) with a nominal flux of $1.37 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Etching conditions are 5M HNO_3 for 20 seconds at 20 ± 0.5 °C for apatite crystals and HF 40% for 20 minutes at 20 ± 1 °C for muscovite external detectors. Central ages are calculated using a λ - value for the dosimeter glass CN5 of 359 ± 8 calibrated by multiple analyses of IUGS apatite (Durango, Fish Canyon) age standards (see Hurford, 1990). Only crystals with sections parallel to c-axis were analyzed. Confined track lengths have been measured using only Tints under a 100 x dry objective with a digitizing tablet linked via a drawing tube to the microscope. Angle to the c-axis is reported for each track. Thermal modeling has been carried out using the Ketcham et al. (1999) multicompositional annealing models and processed using AFTASolve (Ketcham, 2005) software. Dpar (diameter of the etch pits parallel to the c-axis) values and electron microprobe data have been measured to assess the chemical composition of the apatite crystals and to test the structural/chemical control of apatite on fission track annealing (Barbarand et al., 2003; Burtner et al., 1994; Green et al., 1986). AFT data are reported in Table II-1.

Fission-track ages have been acquired on 6 samples recovered from Lower Triassic sandstones sampled between 1886.1 m and 1989.5 m. Fission-track ages are ranging between 41 ± 5 and 79 ± 14 Ma and are characterized by a low $P(\chi^2)$ indicating a relative large variation of single grain ages (Figure II-7). This variation is poorly controlled by chemistry or structure estimated by the Dpar parameter although oldest grains show largest Dpar which confirm the role of chemistry or structure on the track annealing (Carlson et al., 1999; Barbarand et al., 2003). All grains (118 grains) characterize a main population at ~ 50 Ma; this population represents more than 75 % of the grain for all samples (except one where it represents 56 %). Mean horizontal confined track lengths are ranging between 10.5 and 11.8 μm and the mean track for all samples is 10.9 μm with a standard deviation of 1.8 μm .

Considering that all samples have been collected in a small depth interval (~ 103 m equivalent to ~ 3 °C considering present-day gradient), that no major differences exist among samples and that temperature precision of fission track method is less than 5 °C, all these samples can

be considered together to extract a robust thermal history assuming a mean age of 66 ± 44 Ma and a mean length of $10.9 \mu\text{m}$.

(U-Th)/He ages have been acquired on 6 samples from the borehole and results are discussed in Gautheron et al. (submitted).

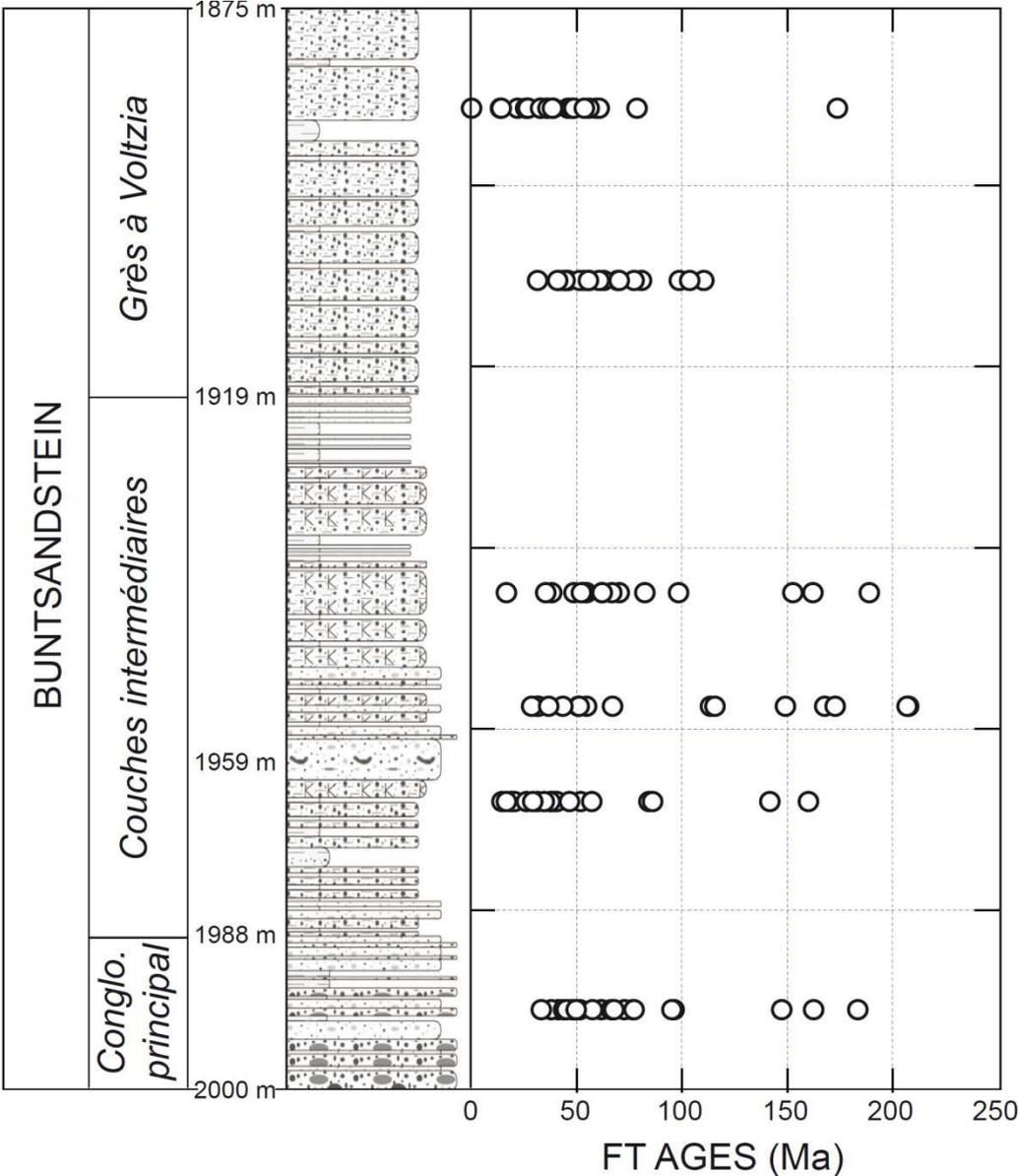


Figure II-7. Apatite fission track ages.

EST433 borehole	Depth (m)	n	ρ_s ($10^6 t/cm^2$)	N_s	ρ_i ($10^6 t/cm^2$)	N_i	ρ_d ($10^6 t/cm^2$)	N_d	$P(\chi^2)$ (%)	RE (%)	U (ppm)	AFT age (Ma \pm 1s)	N	L ($\mu m \pm 1s$)	SD (μm)	Dpar
EST2	1989.5	22	1.35	1497	2.348	2604	6.663	10125	0	41	43	68 \pm 7	36	10.5 \pm 0.4	2.3	1.0 \pm 0.2
EST3	1982.5												27	10.5 \pm 0.4	1.8	1.2 \pm 0.1
EST5	1966	21	0.902	1134	2.457	3089	6.673	10125	0	61	45	43 \pm 6	11	11.8 \pm 0.4	1.5	1.1 \pm 0.1
EST7	1928.5	16	1.505	1133	2.44	1837	6.812	10125	0	65	44	79 \pm 14	17	10.6 \pm 0.4	1.7	0.9 \pm 0.2
EST9	1941.5	17	0.912	995	1.591	1736	6.861	10125	0	59	28	74 \pm 11	23	10.8 \pm 0.4	2	1.1 \pm 0.2
EST10	1930												30	11.0 \pm 0.2	1.2	0.9 \pm 0.1
EST11	1906	20	1.893	1694	3.465	3101	6.641	10125	0	32	64	61 \pm 5	9	11.7 \pm 0.5	1.6	1.0 \pm 0.1
EST14	1886.5	22	1.061	1106	2.933	3056	6.61	10125	0	51	54	41 \pm 5	12	11.1 \pm 0.4	1.3	1.0 \pm 0.2
EST2-14													165	10.9 \pm 0.1	1.8	

Table II-1. Apatite fission track data. n - number of apatite crystals counted; s, i and d subscripts denote spontaneous, induced and dosimeter; ρ – track density ($\times 10^5$ tracks/cm²); N - number of tracks counted; $P(\chi^2)$ - probability of obtaining Chi-square value (χ^2) for n degrees of freedom (where n = number of crystals - 1); Age $\pm 1\sigma$ - central age ± 1 standard error (Galbraith and Laslett, 1993); MTL - mean track length (μm); SD - standard deviation of track length distribution (μm); N(L) - number of horizontal confined tracks measured ; Dpar - average etch pit diameter parallel to c. Ages were calculated using the zeta calibration method (Hurford and Green, 1983), glass dosimeters CN-5, and a zeta value of 359 ± 8 .

MagEval

Background

The MagEval geothermometry is a new tool to estimate maximum burial temperatures experienced by argillaceous rocks (Aubourg and Pozzi, 2010; Kars, 2012). The primary goal for the development of this technique was to compensate the standard geothermometers where the latter cannot be satisfactorily applied. The assumption, at the basis of this method, is that the detrital magnetic minerals were consumed by bacterial activity during early diagenesis in reductive environments (e.g., Rowan et al., 2009). The rocks are then typically weakly magnetized and contain a few ferromagnetic minerals (Aubourg et al., 2012). During burial, under the effect of the temperature increase, new magnetic minerals are formed (Cairanne et al., 2004; Moreau et al., 2005; Aubourg et al., 2008; Aubourg and Pozzi, 2010; Aubourg et al., 2012; Kars et al., 2012). Magnetite is mainly formed and occurs for burial temperature from 50 to ~ 250 °C (Aubourg et al., 2012). The MagEval geothermometer is then based on the characterization of the magnetic mineralogy of clay-rich rocks.

The precursor study by Aubourg and Pozzi (2010) has proposed that the magnetic assemblage of claystones may be diagnostic of a certain temperature range. Aubourg and Pozzi (2010) were the first to suggest that the recognition of the P-behavior (at ~ 35 K), characterizing fine-grained pyrrhotite ($< 1 \mu m$), might be an indicator of the oil window ($\sim 60 - 120$ °C). More recently, Abdelmalak et al. (2012) showed that the occurrence of goethite in claystones may be an indicator of immature rocks with $Ro < 0.5\%$.

Aubourg and Pozzi (2010) have defined a magnetic parameter, called PM parameter, in order to estimate the contribution of magnetite over pyrrhotite. The PM parameter has been later redefined as a proxy of the occurrence of very small magnetic particles (with no more

consideration of the magnetic mineralogy) (Kars et al., 2012). This parameter evolves with the temperature experienced by the rocks.

Methods

In order to estimate the ferromagnetic minerals concentration in our samples, we measured the low field magnetic susceptibility (K) and the saturation isothermal remanent magnetization at room temperature (RT-SIRM). To determine the magnetic assemblage of the samples and to estimate the PM parameter, we performed low temperature magnetic measurements from 10 to 300 K. We monitored the evolution of the saturation isothermal remanent magnetization (SIRM) through the following measurement cycle:

- 1) at 300 K (room temperature), a 2.5 T magnetic field is applied to create a SIRM and then the magnetic field is switched off; this corresponds to the saturation isothermal remanent magnetization at room temperature (RT-SIRM);
- 2) The sample is cooled down to 10 K within an upward magnetic field of 5 μ T. The application of this small magnetic field is aimed to exacerbate the magnetic behavior below 50 K (Aubourg and Pozzi, 2010; Kars et al., 2011);
- 3) At 10 K, a 2.5 T magnetic field is again applied to create a LT-SIRM (LT for Low Temperature) and then switched off;
- 4) The sample is warmed to 300 K in zero field. The PM parameter is calculated from this curve and describes the drop of the remanence between 10 and 35 K. It is expressed as follows: $PM = (LT-SIRM_{10K} - LT-SIRM_{35K}) / LT-SIRM_{10K}$ (Aubourg and Pozzi, 2010). Higher the PM value (tends to 1), higher is the amount of very small particles;

We run this measurement cycle on 32 samples from ~532 m to ~1890 m, by using a Magnetic Properties Measurement System (MPMS) housed at the Institut de Physique du Globe de Paris, France. The magnetic measurements were done on samples powders of about 400 mg sealed in a gelatin capsule.

Results

The low-field magnetic susceptibility K of our samples ranges from ~30 to ~480 μ SI, suggesting that a few ferromagnetic minerals are present. This is comforted by the low values of the RT-SIRM ($\sim 10^{-4}$ Am²/kg). Assuming that magnetite is the main magnetic mineral, we calculate a maximum concentration of 10 ppmv in the knowledge that the saturation remanent magnetization of magnetite is ~ 10 Am²/kg (concentration = $10^{-4}/10$). We check about possible correlation between the calcite content, the TOC content and the magnetic parameters. We do not observe any correlation between the remanence values (RT-SIRM and LT-SIRM) and TOC and CaCO₃. However, the magnetic susceptibility tends to be lower when calcite content is elevated.

The Callovian-Oxfordian (COx) samples display a magnetic evolution which is found in other COx samples from the Paris Basin (Aubourg and Pozzi, 2010). We present a typical example in Figure II-8A. From 300 to 10 K, the RT-SIRM increases of about 17%. This magnetic feature is typical of goethite (Dekkers, 1989). When cycling RT-SIRM on cooling and warming, there is a non-reversible way to 120 K, which is the Verwey transition of magnetite

(e.g., [Muxworthy and McClelland, 2000](#)). This transition is due to a change in crystal symmetry from cubic to monoclinic at 120 K. The LT-SIRM on warming shows a regular decrease of the remanence. At 300 K, 85% of the LT-SIRM is lost suggesting the occurrence of very small magnetic particles.

The mid-to-low Jurassic samples show a different pattern. We present the example of one Pliensbachian sample ([Fig. II-8B](#)). As similarity, we note the existence of the Verwey transition at 120K when cycling the RT-SIRM and also during warming of the LT-SIRM. As difference, we note: 1) the absence of goethite contribution, 2) A quasi reversible increase of the RT-SIRM from 50 to 10 K which corresponds to the P-behavior ([Aubourg and Pozzi, 2010](#); [Kars et al., 2011](#)), 3) A sharp drop of the LT-SIRM from 10 to ~35 K. At 35 K, less than 6% of the initial LT-SIRM remains. The association of the P-behavior and the large drop of LT-SIRM have been documented in the Aalenian Opalinus claystones from the Jura mountain ([Aubourg and Pozzi, 2010](#)). It is interpreted as due to the large input of nanosized magnetite and pyrrhotite.

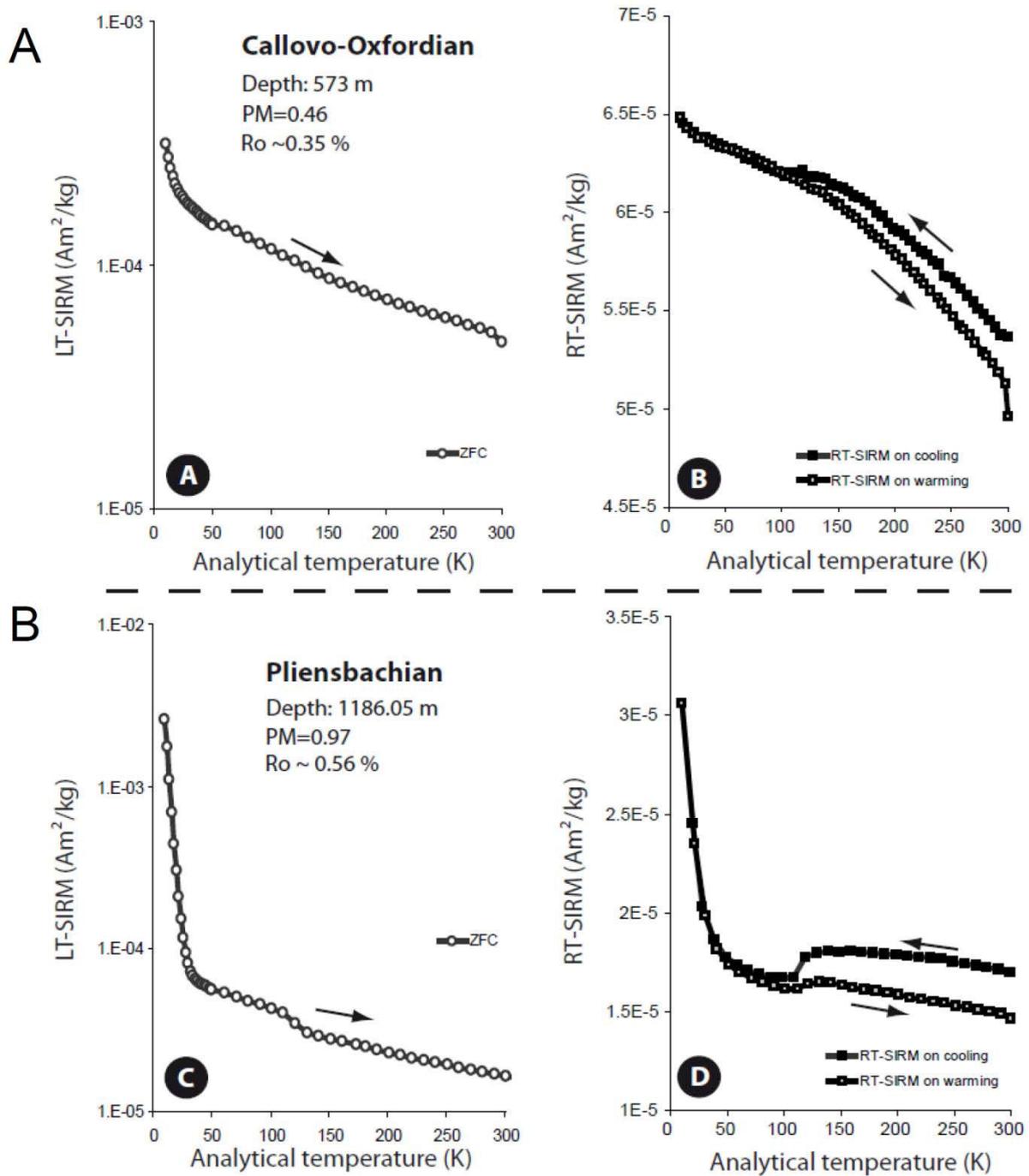


Figure II-8. Evolution of the saturation isothermal remanent magnetization (SIRM) for two samples from the top (573 m) and the middle part (1186.05 m) of the EST433 borehole. A, C) Zero Field Cooled (ZFC) and B, D) cooling curves for the samples from the top and the bottom respectively.

Discussion

1) Thermal modeling

Determination of maximum temperature recorded by the samples requires for organic matter maturity and apatite fission track, the use of thermal modeling inversion. Because no inversion procedure is available up to date to model simultaneously these two thermometers, we used PetroMod 11.0 (Wygrala et al., 1988) for organic matter and AFTSolve for fission track (Ketcham et al., 2000). For both modeling, similar hypotheses were chosen considering the geological history.

The sedimentary section was restored using stratigraphic attribution and thickness from the EST433 borehole and complementary regional data. 32 layers were identified; for each layer, a specific lithology was created, based on facies description reported in the sedimentological log of the well. Two additional units were added at the top of the sequence, corresponding to the putative Lower and Upper Cretaceous sediments considered to be eroded during the Cenozoic times. The basement consists of a thick (5000 m) Carboniferous and Permian sandstone unit, as suggested by the seismic profiles acquired close to the Andra underground research laboratory. The actual thickness of these siliciclastic deposits is quite uncertain. However, it has a very limited impact on the simulation.

1.1) Thermal modeling calibrated against organic matter maturity

Boundary conditions

- Paleowater depth and surface temperature

The evolution of paleo-water depth and surface temperature through time needed to be included in the simulation. The first parameter was estimated to vary between 0 m (*e.g.*, fluvial sandstone depositional environment, emersion stages) and 50 m (Lower Jurassic and Callovian-Oxfordian clay-rich facies). Surface temperature was calculated on the basis of global mean surface temperature estimates (Wygrala, 1989).

- Heat Flow

Subsidence in the intracratonic Paris Basin was essentially driven by the lithosphere thermal relaxation after the general collapse of the Variscan belt (Prijac et al., 2000). Thus, the basal heat flow has decreased exponentially since the late Carboniferous/early Permian thermal pulse (Le Solleuz et al., 2004). Ménétrier et al. (2005) proposed a heat flow curve decreasing from 85 mW/m² (Permian times) towards 70 mW/m² at present. According to Lucazeau and Vasseur (1989), the mean present-day surface heat flow in the Paris Basin is around 60 to 70 mW/m², with high variations depending on the location, while Demongodin et al. (1991) proposed higher values, close to 80 mW/m². The highest values were calculated from boreholes located in the central part of the Basin (Amir et al., 2005). Towards the East, the

surface heat flow decreases but can reach values up to 90 mW/m² beneath the Vosges massif (Lucazeau and Vasseur, 1989) and 110-130 mW/m² in the central Rhine Graben (Lampe and Person, 2002). For this simulation, the best calibration was obtained for a maximal surface heat flow value of 65 mW/m² at the beginning of Permian, followed by an exponential decrease towards a mean present day value of 55 mW/m².

Calibration and results

The present day thermal conditions were calibrated using the geothermal gradient calculated from the EST433 drilling, *i.e.*, 3 °C / 100 m (Landrein et al., accepted). The simulated gradient is very close to the measured one, thus validating the heat flow value and the thermal conductivities of the sedimentary formations. The thickness of eroded sediments was estimated based on the calibration of vitrinite reflectance and biomarkers isomerization. The optimal calibration is obtained for an eroded cover of apr. 360 m, among which 40 m of Tithonian limestones, 20 m of early Cretaceous detrital deposits and 300 m of late Cretaceous chalk. Simulated evolution of vitrinite reflectance is calculated using the EASY Ro% algorithm (Sweeney and Burnham, 1990). Most of mean vitrinite reflectance values are slightly higher than the simulated curve (figure II-9a). This might be due to an overestimation of the mean value because of the difficulty to distinguish between inertinite and vitrinite macerals in the dispersed organic matter. Hopane and sterane isomerization were calibrated with the kinetic parameters reported by MacKenzie and McKenzie (1983). The simulated hopane isomerization curve overestimates the data. A comparison with the simulated biomarker isomerization curves from the kinetics reported in Elie and Mazurek (2008) obtained by pyrolysis of the *Opalinus Clay* formation (Switzerland) is illustrated on figure II-9a. Hopane isomerization data from EST433 are situated between the two simulated curves, while sterane isomerization is best reproduced by the kinetic of MacKenzie and McKenzie (1983).

The simulated burial temperature diagram using PetroMod 11.0 is shown on figure II-9b. Hopane and sterane isomerization ratios were calibrated with the kinetic of MacKenzie and McKenzie (1983). Maximum burial temperatures reached 50 °C for the Callovian-Oxfordian, 63 °C for the Toarcian and 92 °C for the Lower Triassic (figure II-9c).

Sensitivity of the model and uncertainties on the thermal modeling

One of the major difficulties of burial modeling relies on the reliability and the quantity of data available for the calibration. As a statistical measure, the mean vitrinite reflectance calculation is subjected to uncertainties, especially when measurements are performed on small vitrinite particles dispersed within the sediments. Low concentration of total organic carbon may also lead to uncertainties in the measurements of the relative abundance of biomarker molecules. This may explain the large variation in the distribution of 20S/(20S+20R) C₂₉ sterane isomerization ratios. In addition, the studied interval for the evolution of organic matter with depth is quite narrow (500 - 2000 m depth).

The sensitivity of calibration is illustrated on figure II-10. As shown on the figure, variations of ± 5 mW/m² on the heat flow and ± 300 m on the eroded cover thickness are acceptable.

However, the results of the modeling must be consistent with all other data; for instance, an increase of the thickness of the eroded chalk cover up to 600 m will result in a better match of the simulated vitrinite reflectance curve, but this would imply the Lower Toarcian shales to be mature, which is contradicted by petrographic observations ([Blaise et al., 2011](#)). According to these sensitivity tests, the uncertainty on the calculated burial temperatures is estimated to be ± 5 °C.

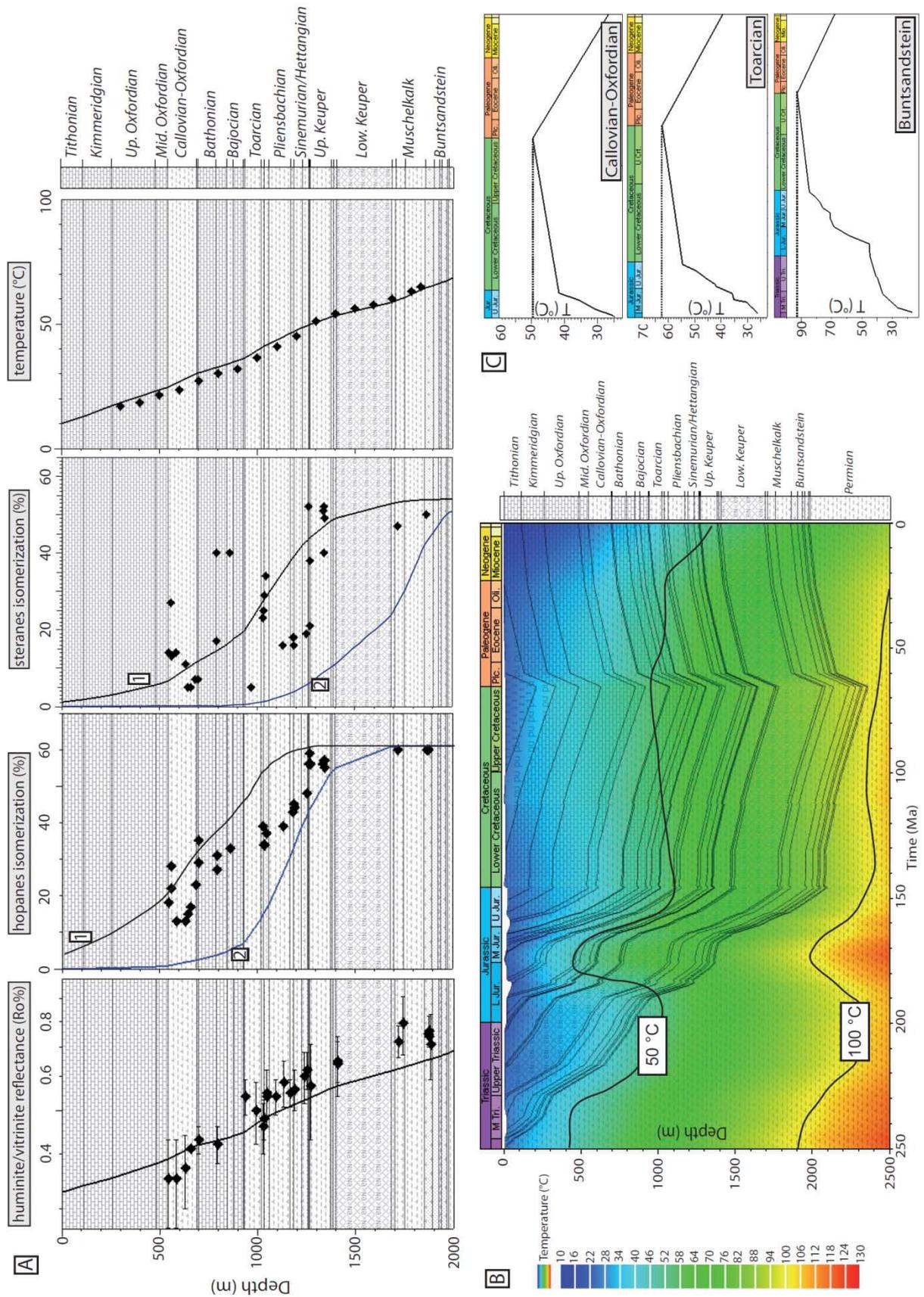


Figure II-9. Thermal modeling. A: Calibration curves for huminite-vitrinite reflectance (R_o (%)), hopanes isomerization (%), steranes isomerization (%) and present-day temperatures

(°C). Regarding hopane and sterane isomerization ratios, black (1) and blue (2) curves correspond to the kinetic parameters reported by MacKenzie and McKenzie (1983) and Elie and Mazurek (2008), respectively. B: Burial history diagram with color-scale temperatures. C: Evolution of burial temperatures through time for the Callovian-Oxfordian, Toarcian and Buntsandstein series, with indication of the maximum burial temperatures.

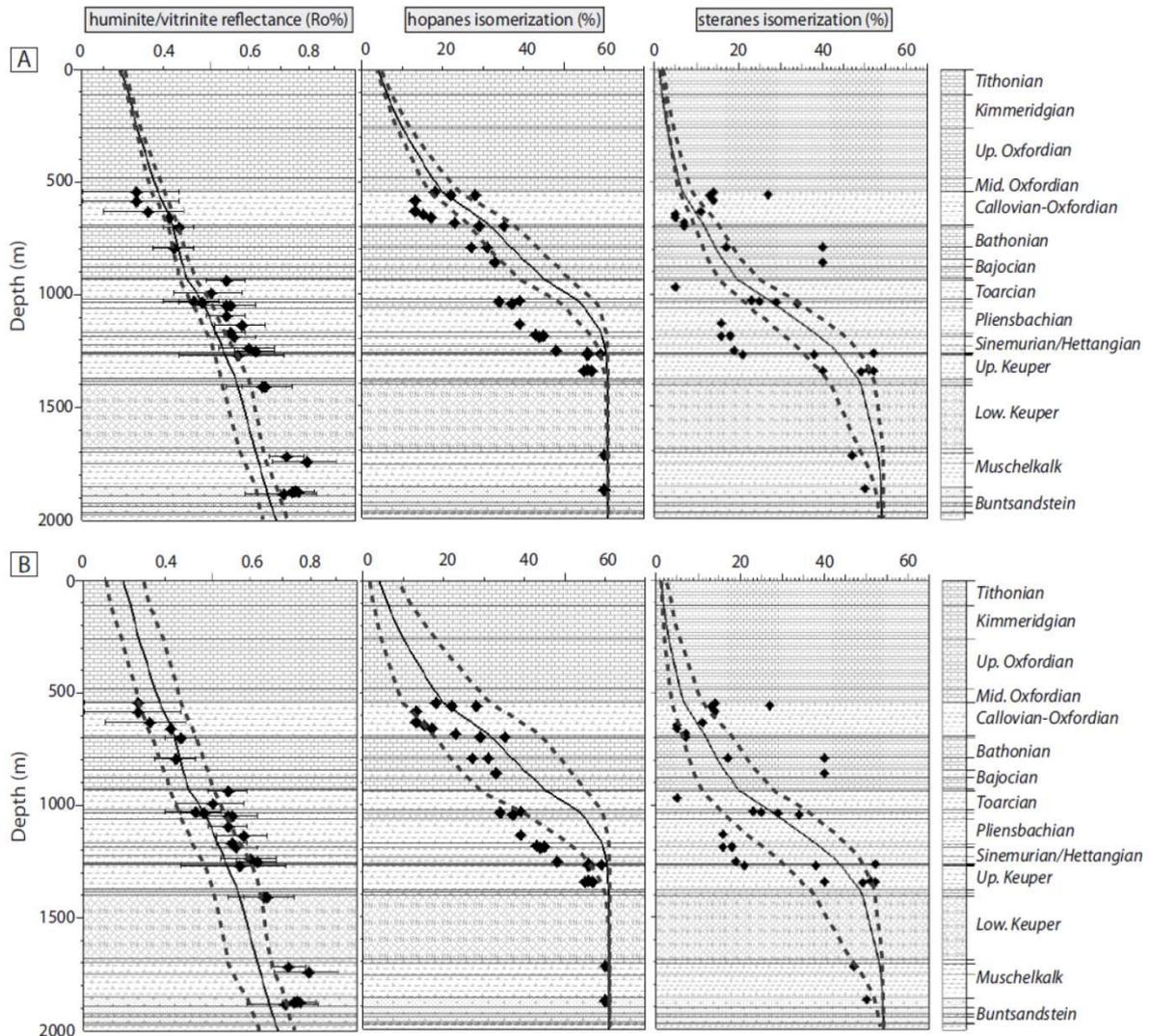


Figure II-10. Sensitivity testing of the model. A: Considering a constant eroded thickness (360 m) and a present-day heat flow value between 50 mW/m² and 60 mW/m², with a mean value of 55 mW/m². B: Considering a constant present-day heat flow (55 mW/m²) and an eroded thickness between 60 m (no chalk) and 660 m (600 m of chalk), with a mean thickness of 360 m (300 m of chalk).

1.2) Thermal modeling of apatite fission-track data

Constraints used for this inversion are 1) late Paleozoic cooling of apatite crystals associated to the late Variscan exhumation, 2) the presence at surface during the Triassic sedimentation, 3)

the present-day Triassic to Jurassic sedimentary section preserved in the EST433 borehole converted into temperature assuming a thermal gradient of $30 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{km}$ similar to present gradient and 4) a temperature of $63 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ for present.

Results of the modeling show that maximum temperature of the Lower Triassic sediments was $90 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, *i.e.*, $24 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than present-day temperature (Fig. II-11). Maximum temperature occurs during Cretaceous. Cooling to present-day temperature is rapid and achieved at the Paleocene/Eocene transition. In addition, AHe age repartition is in agreement with the present thermal history when alpha-recoil damage and their annealing are considered (Gautheron et al., submitted).

Fission track thermal modeling is relatively precise concerning the temperature but is not for time. An uncertainty of $10 \text{ }^\circ\text{C}$ has been considered on the maximum temperature. It corresponds to the temperature envelop where modeling results are statistically satisfactory. Constrain on time is on the contrary not precise as maximum temperature may happen from late Jurassic to late Cretaceous.

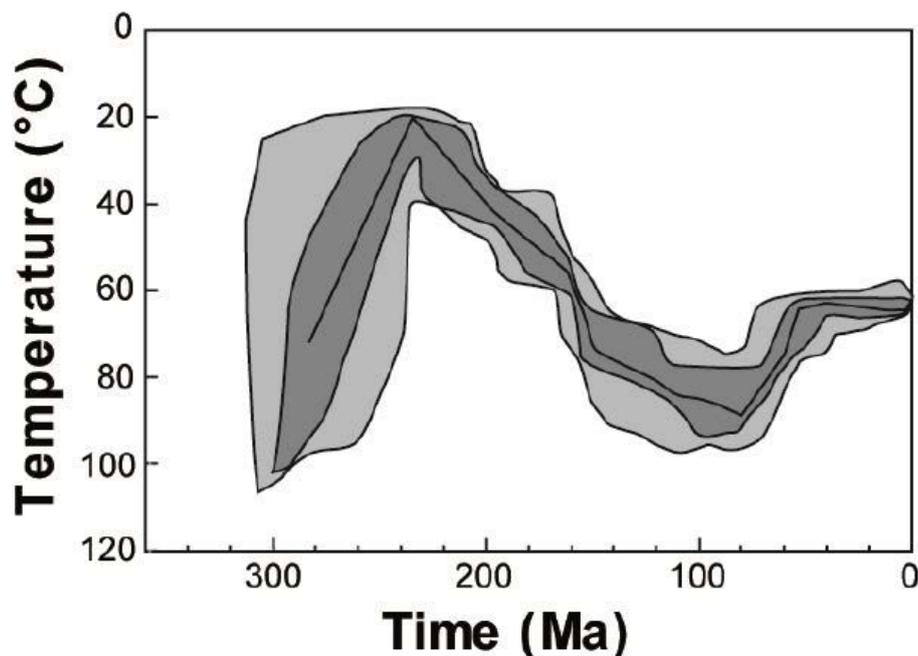


Figure II-11. Thermal history reconstructed from apatite fission-track data. Results in the temperature-time diagram are indicated by two colors indicating matching between data and model: dark grey envelopes indicate a good match ($\text{fit} > 0,5$ estimated using Kolmogorov-Smirnov test and Kuiper's Statistic) and light grey envelopes indicate acceptable fit (between 0.05 and 0.5).

1.3) Constraining the overburden thickness: confrontation of modeling results

Results of the modeling for apatite fission tracks show that maximum burial temperature of the Lower Triassic sediments reached $90 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Thermal modeling calibrated against organic matter yields slightly higher values of $92 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. These two estimations are consistent in regards to the uncertainties. Thus, both organic matter and apatite fission-track modeling argue for maximum burial temperatures around $25 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than present-day. This cannot be

explained without invoking additional overburden. Late Jurassic sediments are almost entirely preserved and Cenozoic deposits are absent in the studied area (Quesnel et al., 2003). In addition, the early Cretaceous is an erosion period in the eastern Paris Basin (Le Roux, 2000; Quesnel et al., 2003). Hence, an overburden due to the late Cretaceous chalk deposits seems to be the only reliable hypothesis.

Estimate of erosion should consider also the chalk thermal evolution during burial. During sedimentation, chalk is characterized by a high porosity and thus a low conductivity inducing a high thermal gradient. This process known as the blanketing effect can generate temperature excess (Lucazeau and Le Douaran, 1985; Wangen, 1995). It has been already proposed by Guillaumou and Gaulier (1991) and Spötl et al. (1993) to explain partly the temperature offset between fluid inclusion homogenization data and present-day temperatures in the centre of the Paris Basin.

Surface temperature during the maximum burial period should also be taken into account. According to global estimates (Wygrala, 1989), mean surface temperature during late Cretaceous times may have reached 23 ± 2 °C, significantly higher (~ 10 °C) than the mean present-day temperatures.

Thus, a maximum paleo-gradient can be reconstructed and calibrated using all constraints listed above (Figure II-12). As seen on the figure, the eroded thickness (mainly late Cretaceous chalk) can be estimated between 60 m and 500 m, with a mean value of 260 m for a surface temperature of 25 °C.

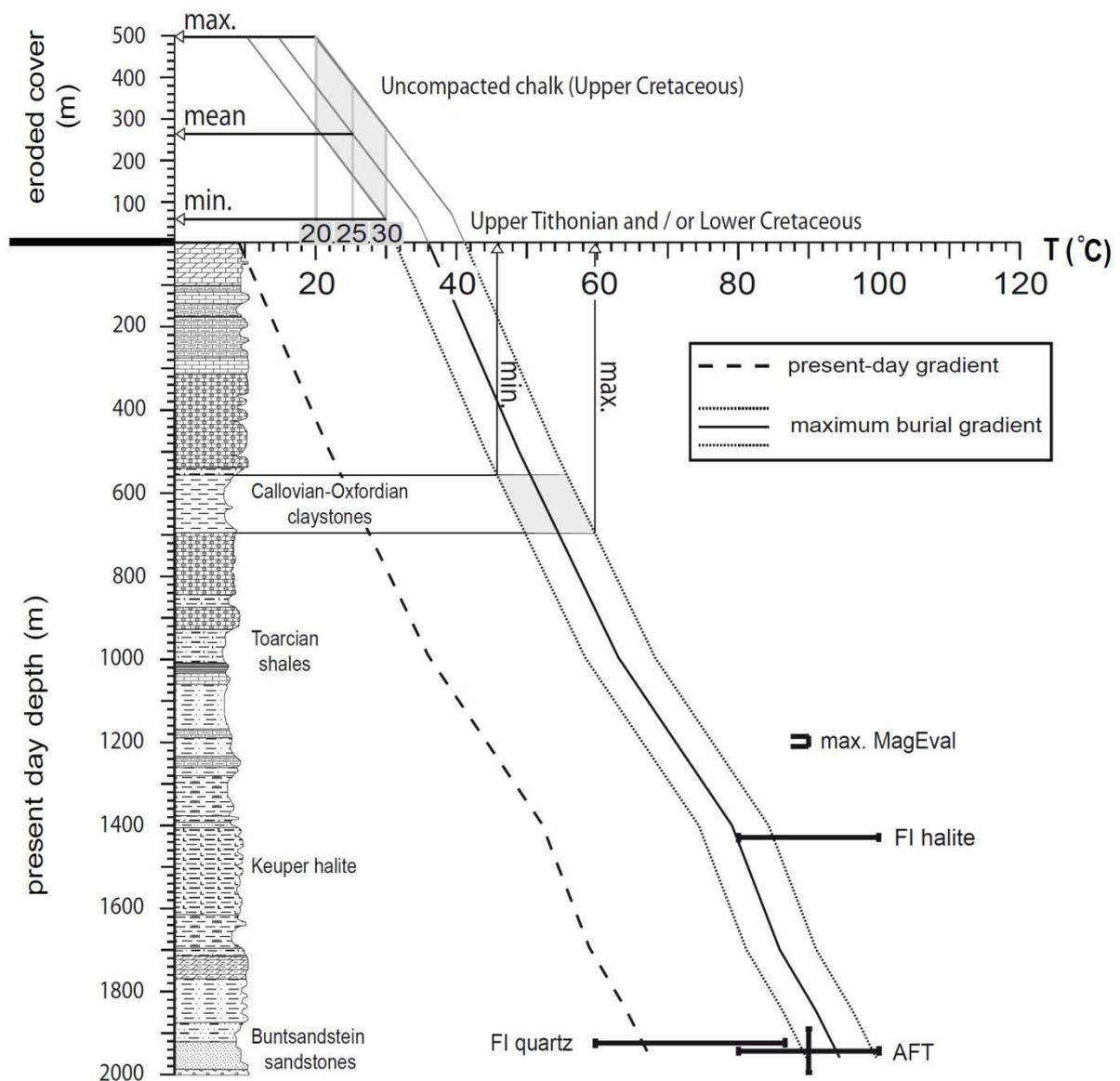


Figure II-12. Maximum burial gradient extracted from thermal modeling calibrated against organic matter maturation parameters. Temperature constraints brought by apatite fission tracks (AFT), fluid inclusions (FI) and the MagEval geothermometer are indicated. The upper part of the graph shows the estimation of the eroded thickness, considering surface temperatures between 20 °C and 30 °C during the late Cretaceous. The increase of the geothermal gradient on the upper part of the graph reflects the thermal blanketing effect of the chalk cover.

2) Calibration of the MagEval geothermometer

Regarding the MagEval geothermometer, we stated earlier that a given magnetic assemblage is characteristic of a certain temperature range. [Aubourg and Pozzi \(2010\)](#) proposed initially that the magnetic assemblage of the COx claystones is indicative of burial near 40 °C. They also proposed that the magnetic assemblage of Opalinus claystones, which is very similar to the magnetic assemblage of mid-to-low Jurassic claystones from the borehole EST433, is indicative of burial near 90 °C. In other words, this suggests that COx-type and Opalinus-type magnetic assemblages are diagnostic of immature and early mature claystones, respectively. Recently, [Abdelmalak et al. \(2012\)](#) have comforted this view when analyzing the rock magnetism of immature and early mature claystones from Greenland. Applying this concept to our low temperature measurements, it can be suggested that an immature to early mature trend exists within the borehole EST433.

This qualitative assessment is comforted by the evolution of the PM parameter ([Fig. II-13](#)). The PM parameter is defined as a proxy of the grain size, particularly of the very small magnetic particles ([Kars et al., 2012](#)). The PM parameter roughly evolves asymptotically from ~0.4 at 500 m depth to ~0.95 at 1200 m. Some outliers, displaying PM values away from the overall trend (dashed line on [Fig. II-13](#)), are observed. It appears that most of the outliers correspond to calcareous intervals where the calcite content is >30 %. When removing samples where CaCO₃ >80 %, the PM values display a rather continuous and nonlinear evolution.

If we refer to the precursor paper by [Aubourg and Pozzi \(2010\)](#), the PM evolution obtained from the EST433 borehole describes the PM-Up branch, *i.e.*, an increase of the PM values up to ~1. This PM-Up branch has been defined initially as corresponding to a temperature range from ~50 to ~90 °C. By comparing this prior evolution with the calibration displayed in [Figure II-13](#), we observe a good agreement for the lowest PM values and a difference of about 20 °C for the highest values of PM. It is worth noting that the reflectance of vitrinite of Opalinus claystones (Ro ~0.6 %) for which a burial temperature of 90 °C was estimated ([Mazurek et al., 2006](#)) is close to vitrinite reflectance values of the low-to-mid Jurassic claystones from this study ([Figure II-8](#)).

At depth >1200 m, the PM values are decreasing rapidly and reach 0.6 at ~1250 m ([Figure II-13](#)). Sticking to the PM evolution proposed by [Aubourg and Pozzi \(2010\)](#), this drop might correspond to the beginning of the PM-down branch. However, the drop is much faster than [Aubourg and Pozzi \(2010\)](#) have proposed and it is likely that other causes are responsible.

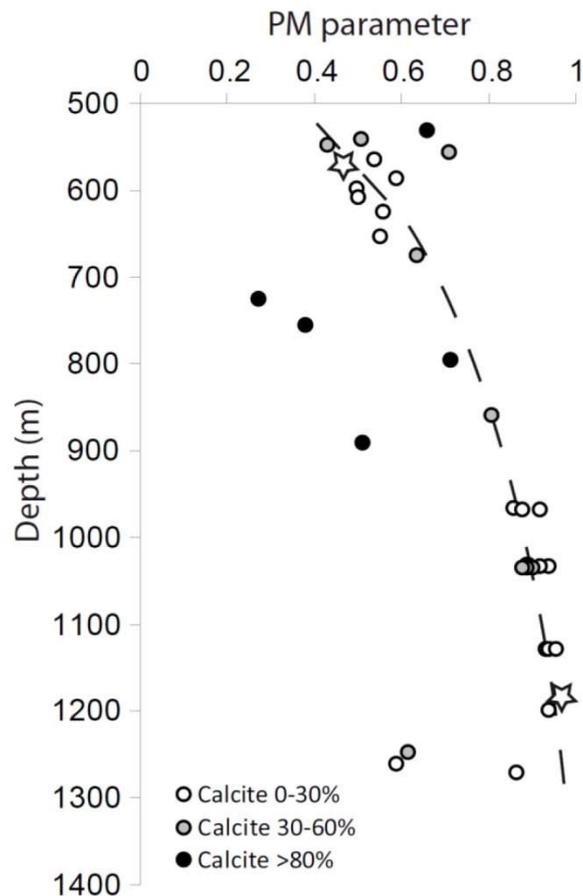


Figure II-13. Evolution of the PM parameter as a function of burial. The stars represent the samples represented in Fig. II-8. See text for a discussion.

3) Comparison between the different geothermometers

Paleotemperature estimations provided by the different geothermometers are illustrated in figure II-12. As discussed above, modeling results from apatite fission track data are in agreement with those from the modeling of organic matter maturation.

The 90 ± 10 °C calculated trapping temperature of fluid inclusions in the Keuper halite is slightly higher than the maximum burial temperature of this formation inferred from thermal modeling, around 80 °C. This overestimation could possibly be due to discrete stretching of some of the inclusions. Indeed, halite is easily subjected to ductile deformation, which could alter the density of hosted fluid inclusions; such discrete density loss not being detectable during microthermometric measurements. Conversely, trapping temperatures of fluid inclusions in quartz overgrowth from the Lower Triassic sandstones tends to be lower than maximum burial temperatures. This tends to indicate that quartz cementation occurred before maximum burial or during the telogenetic evolution of the basin.

Regarding the MagEval geothermometer, all samples from Oxfordian to Pliensbachian define the PM-Up branch, which tend to indicate maximum temperatures less than 90 °C (Aubourg and Pozzi, 2010).

Regarding clay minerals, several previous studies focused on the assemblages within the Callovian-Oxfordian and Lower Jurassic clay-rich sequences. Concerning the COx, the assemblage contains rather constant amounts of illite, kaolinite and chlorite. In the topmost part of the series, (I/S-MLMs, R0) are constantly detected, but are replaced by (I/S-MLMs, R1) below the second-order maximum flooding surface (MFS) (Pellenard et al., 1999, 2003). This transition is sudden and related to a major variation in detrital inputs, and is observed at around 613 m depth in the EST433 borehole (Bouchet, 2009; Thierry et al., 2010). Concerning the Lower Jurassic in the North-eastern Paris Basin, the clay minerals assemblage displays (I/S-MLMs, R1) with higher illite content than in the overlying COx sequence (Debrabant et al., 1992; Claret et al., 2004; Dera et al., 2009). However, this increasing illite content is not necessarily linked to higher thermal conditions.

In the Triassic series of the EST433 borehole, corrensite is detected in the evaporitic facies (Keuper). Some previous studies have shown that the presence of interstratified smectite/chlorite may indicate a moderate thermal grade (Chang et al., 1986; Hillier, 1993). Dickite is observed in the deepest conglomerate sample (Fig. II-3), predating the crystallization of illite with laths and fibers habitus. Several studies have reported the formation of dickite from kaolinite (Buatier et al., 1997; Lanson et al., 2002; Choo and Kim, 2004; Parnell et al., 2004; Papoulis and Tsolis-Katagas, 2008; Brockamp et al., 2011). Dickite may be of detrital origin, or may have crystallized from detrital kaolinite during burial and/or during fluid circulations. Thus, the temperature at which dickite formed remains unknown.

The presence of saddle dolomite at the base of the Mid-Jurassic carbonate platform, suggesting a minimum crystallization temperature of 50 °C, is compatible with thermal modeling (Fig. II-12), where maximum burial temperature reached 60 °C.

4) At the scale of the Basin

After its continuous subsidence during the whole Jurassic period, the eastern border of the Paris Basin was affected by a major tectonic inversion with correlative erosion during the Cretaceous (Le Roux, 1980, 2000; Guillocheau et al., 2000). Indeed, the opening of the gulf of Gascogne and the North Atlantic rifting initiated during early Cretaceous times (Ziegler, 1990) lead to the uplift of the northern and eastern part of the Basin, with an emergence attested by large-scale continental weathering (Wyns et al., 2003). Near the Luxembourg boundary, a ferricrete alteration profile developed on the Middle Jurassic limestones was dated between 120 and 130 Ma by paleomagnetism (Quesnel, 2003). Numerous other occurrences of early Cretaceous weathering and karstifications are known (Quesnel, 2003), which testified of a lack of early Cretaceous detrital deposits in the northeastern Paris Basin. On the opposite, the fact that this area was undersea and subjected to sedimentation during the late Cretaceous period is supported by the following evidences:

- The presence of Maastrichtian foraminifera reworked in Tertiary deposits in the Champagne region (Blanc and Guillemin, 1974),

- The preservation of Campanian to Maastrichtian deposits transgressive on the Cambro-Ordovician basement in the Ardennes massif (Bless et al., 1991),
- The geometry of the present day hydrographic network in the eastern Paris Basin (Le Roux, 2000; Le Roux and Harmand, 2003).

On this basis, most authors agree for a maximal burial depth reached at the end of the Cretaceous period. However, the thickness of the eroded chalk cover is difficult to estimate as it has been entirely removed by erosion. The maximal burial depth of the Callovian-Oxfordian claystones in the Andra URL area was estimated around 500 to 700 m (Landais and Elie, 1997), meaning that putative Cretaceous deposits thickness was less than ~ 200 m. As discussed above, all results from the present study indicate a slightly higher thickness, between 200 and 400 m. Such estimates are in agreement with thermal modeling performed from deep boreholes in Culey and Gironville, located less than 40 km to the North-east of the EST433 well (Ménétrier, 2005).

The comparison of hopanes isomerization ratios measured at depth in the EST433 well and in time-equivalent formations outcropping in the eastern border of the Basin revealed a decrease of thermal maturity towards the East, which is a likely consequence of the diminution of the eroded chalk thickness (Blaise et al., 2011). Previous studies of the organic content within the outcropping Lower Toarcian shales argued for a total eroded thickness of approx. 700 m, constituted by Middle to Upper Jurassic sediments (*i.e.*, no Cretaceous) (Tissot et al., 1971; Alpern and Cheymol, 1978). Moreover, it has to be noted that no Cretaceous deposits are sealed within the Rhine graben structure. For this reason, the Cretaceous period is considered as a major erosion period with a gap in sedimentation in the burial evolution of the Saar-Nahe Basin in south-west Germany (Littke et al., 2000; Hertle and Littke, 2000).

Regarding the central part of the Paris Basin, other studies provide evidence of higher temperatures during the past. Fluid inclusions homogenization temperatures measured in quartz, dolomite and K-feldspar cements of the Keuper sandstones exceed by 17 to 47 °C the present day temperatures, taking into account the pressure correction (Demars and Pagel, 1994; Gonçalves et al., 2010). Such values have been interpreted as a consequence of an overburden of approx. 300 m of Upper Cretaceous chalk deposits. Similar conclusions were drawn by Ménétrier et al. (2005) from 13 one-dimensional thermal modeling of deep wells in the Paris Basin. Using calibration on biomarker isomerization ratios measurements in Callovian-Oxfordian claystones and Lower Toarcian shales, these authors found maximal burial temperatures in excess of 20 to 35 °C compared to present day, and invoked a late Cretaceous – early Cenozoic erosion of 100 to 300 m in the central part of the basin.

The EST433 well is at a key location between the central Paris Basin and its less-studied eastern border. The 200 to 400 m estimation inferred from thermal modeling is compatible with all other studied thermal indicators. It constitutes a strong argument for the extension of the Upper Cretaceous chalk cover towards the eastern edge of the Basin during the Campanian to Maastrichtian transgression. The chalk would have been eroded after the definitive retreat of the sea during early Cenozoic times (Paleocene), allowing the organization of the hydrographic network (Le Roux and Harmand, 2003). Since then, the

eastern border of the Basin was only submitted to slow erosion and discrete tectonic deformation.

Conclusions

A 2000 m – deep borehole drilled in the eastern Paris Basin provided the opportunity to test the sensitivity of several geothermometers in the 50 – 100 °C range. Despite the inherent difficulty to study a sedimentary sequence with such varied lithologies, most thermal indicators (Ro%, T_{max} , biomarker isomerization ratios, illite content in interstratified I/S, PM parameter from MagEval) display a regular evolution with increasing depth, thus indicating that they are controlled solely by burial. Modeling from apatite fission-track data and from organic matter maturation converge towards maximum burial temperatures about 25 °C higher than those of present-day. Such conditions could have been achieved at the end of the Cretaceous period, by the combined effects of (i) the increase of the mean surface temperature, (ii) an overburden of 300 ± 100 m, and (iii) the thermal blanketing effect of chalk. The putative Upper Cretaceous chalk cover would have been quickly dismantled during the beginning of Cenozoic. Temperature constraints provided by this study are of major importance for the understanding of hydrological and mechanical properties of the rocks, as well as for the paleohydrological evolution of the eastern border of the basin. From a methodological point of view, this work provides a case study for the application of several independent geothermometers for the thermal history reconstruction of shallow-buried sediments, which are increasingly studied for geological storage purposes.

Acknowledgments

We would like to thank France Lagroix from IPGP for her help when running low temperature measurements and for fruitful discussions. The MPMS XL5EverCool used in this study was financed by the Conseil Régional d'Ile de France (No. I-06-206/R), INSU-CNRS, IPGP and ANR. The authors are also indebted to Jean-Robert Disnar for Rock-Eval pyrolysis. This study is a part of Andra and TAPSS 2000 research program “Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 meter deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin”, and was funded by GNR FORPRO. It was supported by an Andra (French national radioactive waste management agency) PhD grant for the first author. IES-Schlumberger is acknowledged for helpful technical discussions regarding thermal modeling.

CHAPITRE III :

Modélisation thermique : de l'échelle du puits à celle du bassin

Contexte et objectifs :

Du fait de son histoire géologique singulière et de ses faibles ressources en hydrocarbures conventionnels, la bordure Est du Bassin de Paris a longtemps été écartée des modélisations thermiques. Les travaux réalisés sur le Toarcien affleurant à l'Est (Huc, 1976; Alpern et Cheymol, 1978; MacKenzie and McKenzie, 1983) ont démontré l'immaturation des matières organiques au sein de cette roche mère. De la même manière, l'immaturation des marnes du Callovo-Oxfordien – actuellement enfouies à une profondeur de 300-500 m au niveau de la zone de transposition – a été clairement mise en évidence par l'étude de la fraction argileuse (Pellenard et al., 1999, 2003; Pellenard and Deckoninck, 2006) et de la matière organique extractible (Landais and Elie, 1997).

Cependant, des gisements de faible importance économique ont été exploités par le passé, tel que le gisement de gaz de Trois-Fontaines-l'Abbaye (réservoir du Muschelkalk inférieur) ou l'huile de Forcelles-Saint-Gorgon (Muschelkalk supérieur et Lettenkohle). Ces occurrences sont attribuées à la migration de fluides hydrocarbonés produits par les charbons des séries westphaliennes, sans toutefois de contraintes fortes sur le timing des mises en place (Espitalié et al., 1987b).

La présence, en faible concentration, de gaz hydrocarbonés (C1 à C4) d'origine essentiellement thermogénique (Prinzhofer et al., 2009) dissous dans les eaux porales de l'Oxfordien au Trias pose le problème de leurs sources et du processus de transfert.

L'évolution thermique de la succession sédimentaire mésozoïque et paléozoïque à l'aplomb du site Andra est documentée dans ce chapitre. Deux modélisations en 2 dimensions, le long de deux profils sismiques réalisés par l'Andra et intersectant EST433 apportent des résultats complémentaires au modèle 1D présenté au chapitre précédent. Une modélisation 2D depuis le centre du bassin jusqu'à sa limite orientale, intégrant les bassins permien et le bassin carbonifère de Lorraine, permet de rattacher l'évolution thermique de l'Est avec celle beaucoup plus documentée du centre (Espitalié et al., 1987a, b; Gonçalves et al., 2003; Ménétrier et al., 2005; Amir et al., 2005; Gonçalves et al., 2010).

Au cours de ce chapitre, nous tenterons ainsi de répondre aux questions suivantes :

- (1) Quelle est l'évolution P-T des séries sédimentaires durant l'histoire mésogénétique puis télogénétique du bassin ?
- (2) Quelle est l'épaisseur de sédiments érodés ?
- (3) Quelles sont les périodes de genèse et de migration des hydrocarbures liquides et gazeux produits au sein des roches mères ? Quel est le trajet de migration des huiles et des gaz? Peut-on tracer l'origine des gaz d'origine thermogénique de Bure ?

L'avènement des simulations numériques déterministes – durant les années 1980 – a conduit à une meilleure compréhension des processus régissant la thermicité des bassins sédimentaires. En effet, l'évolution des bassins ainsi que la production et la migration des ses ressources potentielles en hydrocarbures sont régies par l'interaction de nombreux paramètres; en particulier, le temps et la température sont d'importance fondamentale (Tissot and Welte, 1984; Doligez et al., 1986).

Dans le cadre de cette étude, l'évolution thermique des séries sédimentaires est modélisée à plusieurs échelles à l'aide du logiciel PetroMod v.11 commercialisé par IES-Schlumberger (Baur et al., 2009). La création d'un modèle conceptuel discrétisé en une succession d' « événements » (intervalles de temps durant lesquels un de ces trois processus se produit : dépôt, non-dépôt ou érosion) est tout d'abord réalisée à partir d'informations issues de forages (modèles en une dimension) ou de profils sismiques (modèles en deux dimensions). L'épaisseur et la nature des lithologies sont renseignées, chaque couche étant caractérisée par ses propriétés (pétro)-physiques actuelles: porosité/perméabilité, conductivité thermique, chaleur spécifique, etc... Ces paramètres sont complétés par le contenu des sédiments en matières organiques (Carbone Organique Total, COT %) et leurs natures (Indice d'Hydrogène, IH, issu de la pyrolyse Rock-Eval). Un modèle cinétique est choisi pour chaque formation. Des conditions aux limites, définies par le modélisateur, doivent être estimées; elles correspondent à l'évolution dans le temps des paramètres suivants :

- La profondeur de la tranche d'eau
- La température à l'interface sédiment/surface ou eau/sédiment
- Le flux de chaleur

Les contraintes sur l'évolution tectono-thermique du bassin sont apportées par la calibration de géothermomètres (matières organiques – réflectance de la vitrinite, paramètre T_{max} de la pyrolyse Rock-Eval, biomarqueurs moléculaires – ou argiles, comme l'indice de cristallinité de l'illite), avec des lois cinétiques simulant leurs évolutions (Ungerer et al., 1986).

La modélisation thermique de bassins sédimentaires est ainsi un outil robuste pour l'estimation des profondeurs et températures maximales d'enfouissement (Mazurek et al., 2006) et des genèses et migrations d'hydrocarbures (*e.g.*, Hu et al., 2005; Alsaab et al., 2008; Kroeger et al., 2008) mais également des transferts thermiques (Lampe and Person, 2002; Canavagh et al., 2006), tous ces paramètres étant intrinsèquement liés à l'évolution géodynamique du bassin (Baur et al., 2009, 2010).

1. Modélisations 2D au niveau de la zone de transposition

Dans le but de compléter les résultats obtenus par la simulation 1D du forage EST433 (cf. chapitre II), deux modélisations 2D sont réalisées au niveau des profils sismiques 07EST03 et 07EST10.

1.1. Localisation des profils

La situation géographique des deux profils étudiés est illustrée en [figure III-1](#). Ces profils intersectent le forage profond, permettant ainsi une calibration des modélisations 2D sur les données thermométriques obtenues.

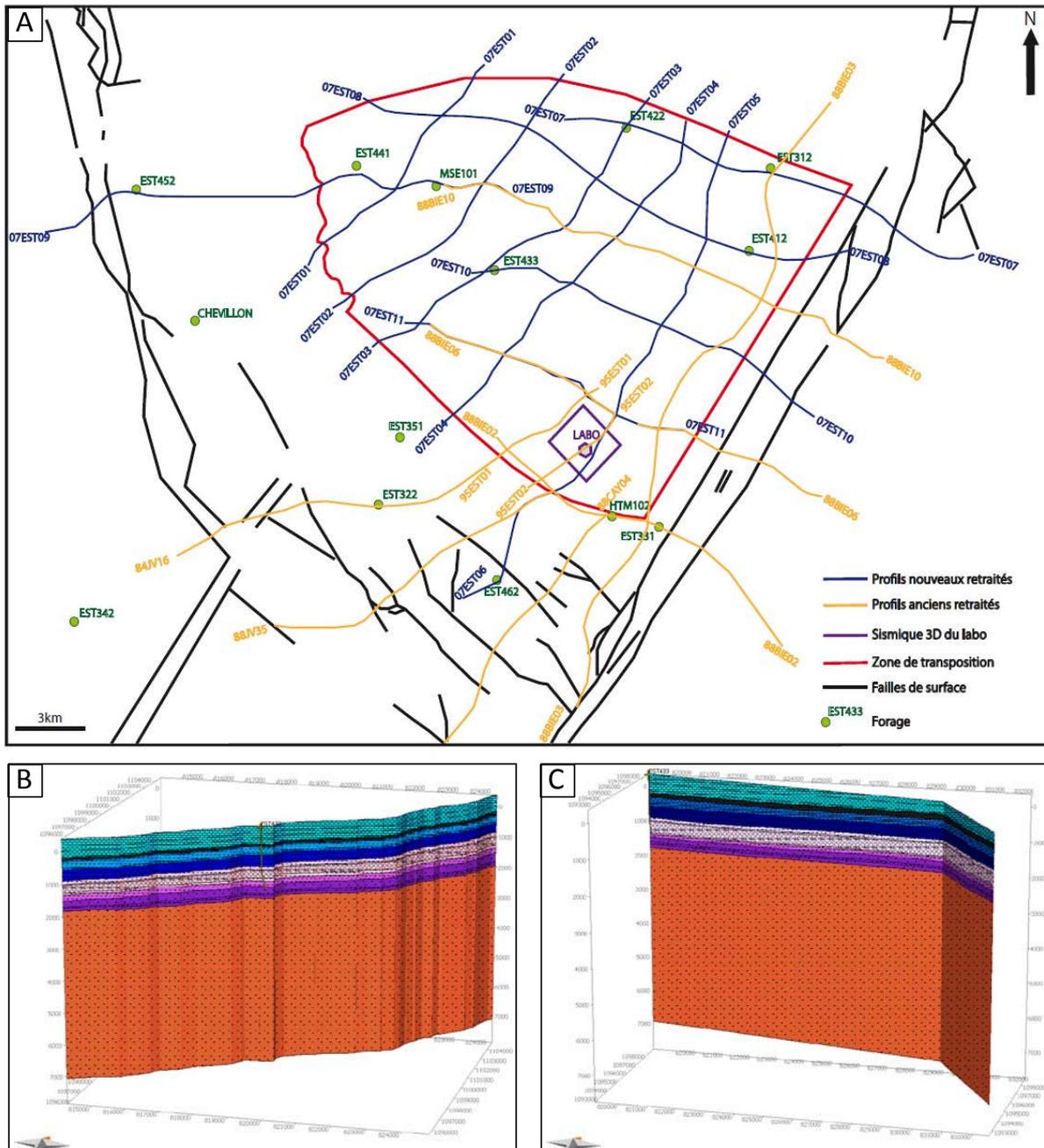


Figure III-1. Localisation des profils sismiques modélisés.

A- Maillage sismique de la zone de transposition et localisation des forages principaux et des structures de surface ([Andra, 2009b](#)). B et C- Représentation dans l'espace du profil 07EST03 (B) et 07EST10 (C). Les formations jurassiques sont en bleu, à l'exception du Callovo-Oxfordien (noir). Le Trias est représenté en violet et le Permien en orange. Le forage profond EST433 est situé sur les deux profils.

1.2. Modèle conceptuel

Dans un premier temps, la création du modèle conceptuel s'effectue par la subdivision de la séquence sédimentaire en plusieurs formations dont l'épaisseur peut varier dans l'espace mais dont la lithologie est homogène. Les courbes isohypses déterminées au niveau de la zone de transposition (Andra, 2009b) ont été utilisées pour la construction des coupes. Ces isohypses ont été définies pour des horizons correspondant à des marqueurs sismiques bien définis. La subdivision de la séquence mésozoïque est ainsi réalisée en suivant 14 marqueurs :

- (1) Toit des calcaires blancs du Kimmeridgien supérieur
- (2) SI-3 (toit de l'*Oolite de Saucourt*, Oxfordien supérieur)
- (3) LS2 (toit du Callovo-Oxfordien)
- (4) LS1 (toit du Callovien)
- (5) LS0 (toit du Dogger calcaire)
- (6) Mur des *Marnes de Longwy*
- (7) Mur du Dogger calcaire
- (8) Toit du Domérien
- (9) Mur du Lias argileux (toit du Sinémurien)
- (10) Mur du Lias (toit Rhétien)
- (11) Toit de la *Dolomie de Beaumont*
- (12) Base du sel massif
- (13) Mur de la *Lettenkohle*
- (14) Toit des conglomérats du Trias (*Conglomérat Principal*)

Les formations définies à l'aide de ces subdivisions sont précisées dans le [tableau III-1](#) ci-dessous :

Intervalle	Age stratigraphique / formation (s)	Nom
0 (surface) - 1	Tithonien (Calcaires du Barrois) + Kimmeridgien sup. (Marnes à Exogyres)	TITHO
1-2	Kimmeridgien + Oxfordien sup. (<i>Oolite de Lamothe</i>)	KIM
2-3	Oxfordien calcaire (sup. et moyen)	UOX
3-4	Callovo-Oxfordien, partie supérieure	MOX
4-5	Callovo-Oxfordien, partie inférieure	COX
5-6	Callovien inférieur (<i>Dalle Nacrée</i>) + Bathonien + Bajocien sup. (<i>Oolite Milière, Marnes de Longwy</i>)	CABAML
6-7	Bajocien inf. (<i>Calcaires à Polypiers</i>)	MLBA
7-8	Toarcien	TO
8-9	Pliensbachien	PLIENS
9-10	Sinemurien + Hettangien	SIHE
10-11	Rhétien + Keuper supérieur (<i>Marnes irisées sup.</i>)	RHUKE
11-12	Keuper (<i>Dolomie de Beaumont, Grès Rhétiens</i> et halite)	DBGR
12-13	Keuper inf. (<i>Marnes irisées inf.</i>) + <i>Lettenkohle</i>	LKE
13-14	Muschelkalk + Buntsandstein (<i>Grès à Voltzia, Couches intermédiaires, Conglomérat Principal</i>)	MUGVCI

Tableau III-1. Subdivisions de la séquence sédimentaire mésozoïque utilisées dans la construction des modèles 2D.

Ce découpage induisant des regroupements de lithologies parfois très contrastées, certains niveaux ont été individualisés : c'est le cas des *Marnes de Longwy* (Bajocien) et du

Muschelkalk, dont les épaisseurs ont été estimées à partir des données sismiques (Andra, 2009b) ainsi que du relevé lithologique du forage profond EST433 (Andra, 2008) et considérées comme constantes le long des deux profils modélisés.

Le forage profond ayant atteint le *Conglomérat Principal* du Buntsandstein, une épaisseur de 25 m à 100 m supplémentaire de Trias inférieur (Buntsandstein, *Grès Vosgiens* et *Conglomérat de Base*) peut être estimée sous la base du forage (Bourquin et al., 2006). De plus, l'extension d'un bassin silicoclastique d'âge Permo-Stéphanien jusqu'à la faille de la Marne est démontré (Masclé, 1990) mais son épaisseur est très incertaine. L'exploitation de profils sismiques anciens pourrait indiquer une épaisseur pluri-kilométrique (Izart et al., 1998). En conséquence, deux couches supplémentaires sont ajoutées en base de profil : 75 m correspondant aux dépôts du Buntsandstein inférieur (nommé « GVOCB ») et 5 km de dépôts permians et stéphanien (Carbonifère supérieur).

Les périodes de dépôts, lithologies, ainsi que les concentrations en carbone organique total et les types de matières organiques sont donnés en annexe 1.

1.3. Conditions aux limites

Les évolutions en fonction du temps (1) de la profondeur de la tranche d'eau, (2) de la température de surface et (3) du flux de chaleur sont identiques à celles considérées pour la calibration du modèle 1D réalisé sur le forage profond EST433 (cf. chapitre II).

1.3.1. *Profondeur de la tranche d'eau*

Ce paramètre est estimé selon les types de faciès (Fig. III-2), fluctuant entre 0 m (*e.g.*, dépôts fluviatiles du Buntsandstein) et 50 m (dépôts des *Schistes Carton* du Toarcien).

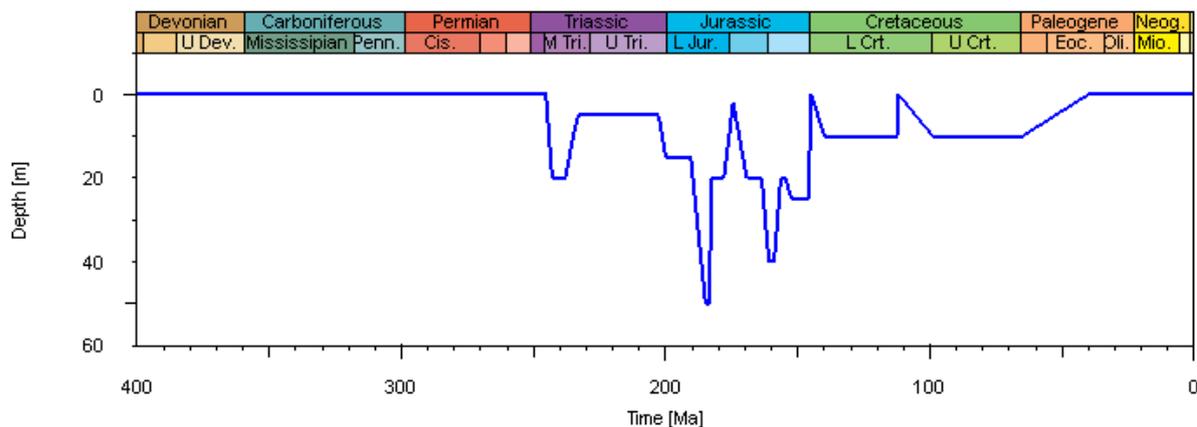


Figure III-2. Evolution de l'épaisseur de la tranche d'eau (m) en fonction du temps, estimée selon la nature des faciès.

1.3.2. Températures de surface

La température à l'interface eau/surface ou sédiment/surface est calculée de manière automatique d'après Wygrala (1988). Les paléo-latitudes sont recalculées d'après la latitude actuelle du bassin et les températures de surface sont estimées sur la base de modèles globaux (Fig. III-3).

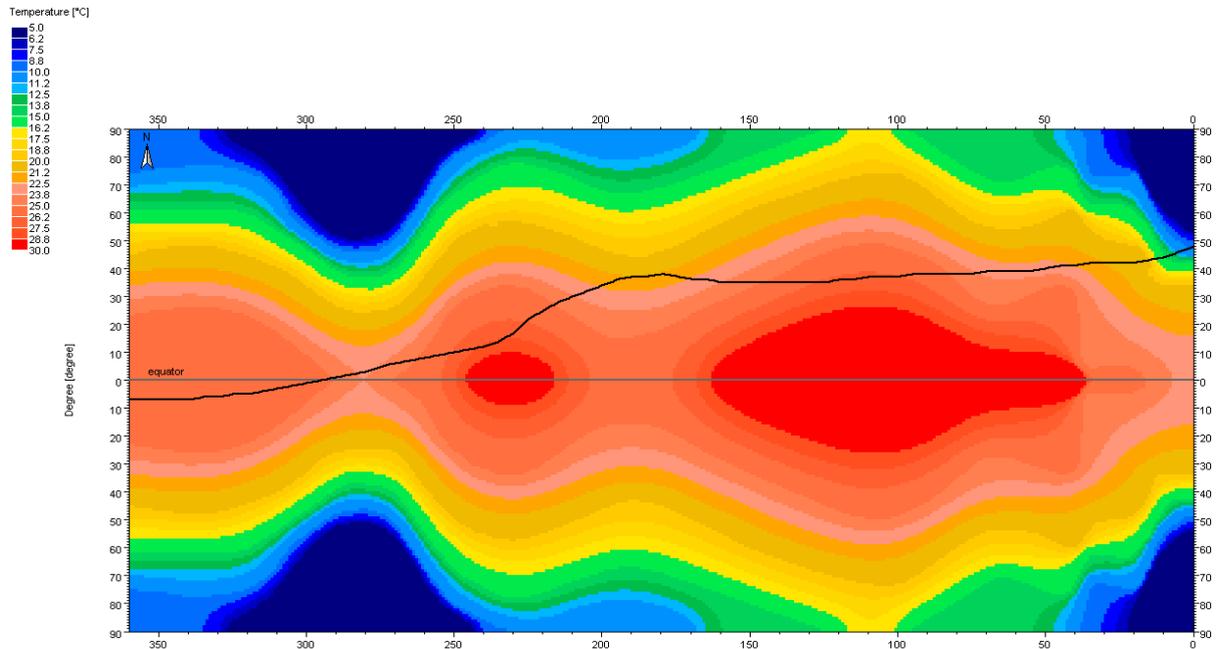


Figure III-3. Evolution dans le temps de la latitude du Bassin de Paris et estimation des températures de surface.

1.3.3. Flux de chaleur

Une décroissance exponentielle du flux de chaleur, traduisant la relaxation thermique de la lithosphère depuis l'initiation du bassin (60 mW/m²) jusqu'à l'actuel (55 mW/m²), est considérée (cf. chapitre II pour discussion détaillée) (Fig. III-4).

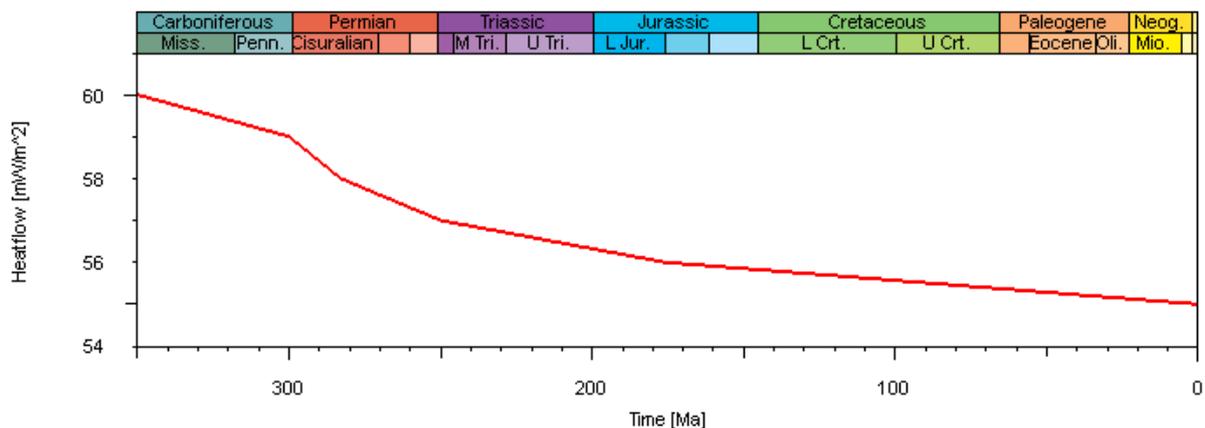


Figure III-4. Evolution du flux de chaleur (mW/m²) en fonction du temps.

Le modèle d'évolution de l'enfouissement du bassin est présenté en [figure III-5](#).

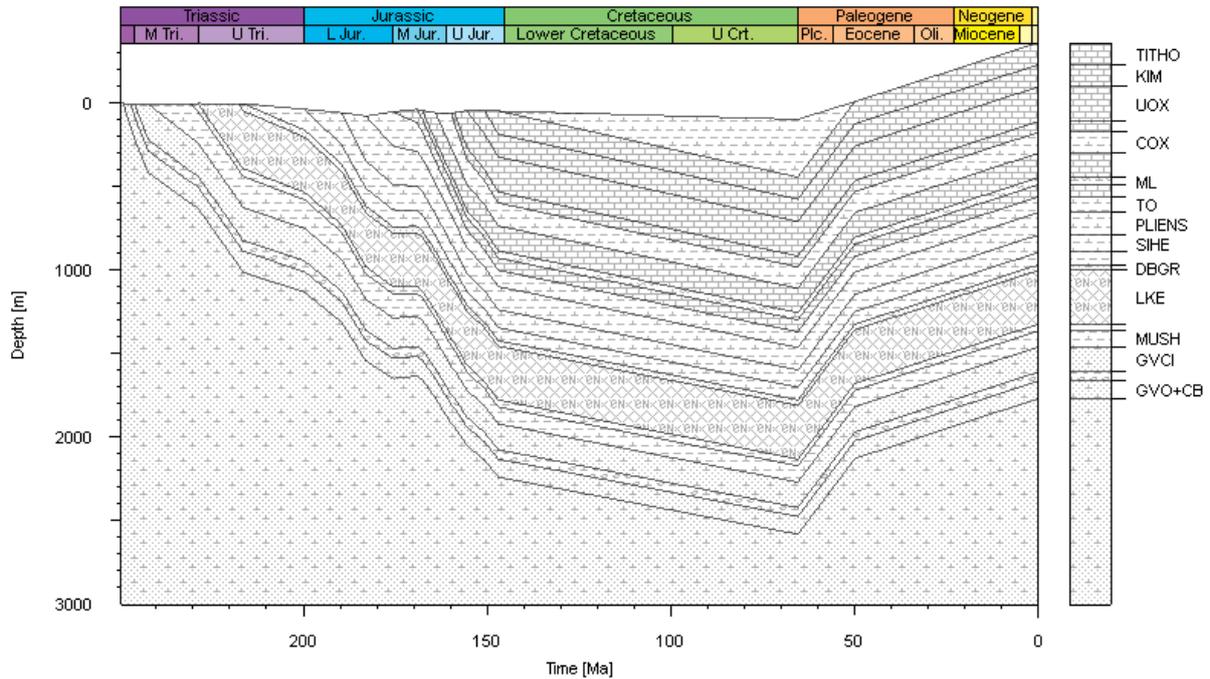


Figure III-5. Modèle de l'enfouissement du bassin.

1.4. Résultats : Evolution P-T des séries sédimentaires mésozoïques au niveau de la zone de transposition

Les pressions et températures d'enfouissement subies par les séries sédimentaires au cours du temps sont présentées en [figures III-6](#), [III-7](#) et [III-8](#). Afin de permettre une meilleure visualisation, les résultats sont présentés selon un profil 1D en fonction du temps. Ce profil correspond à l'extraction, dans la modélisation 2D, du profil traversé par le forage EST433. Les variations latérales des températures actuelles, des paléo-températures au maximum d'enfouissement et des zones de maturité thermique sont reportées en annexe 2. L'ensemble des résultats est extrapolable à l'échelle de la zone de transposition.

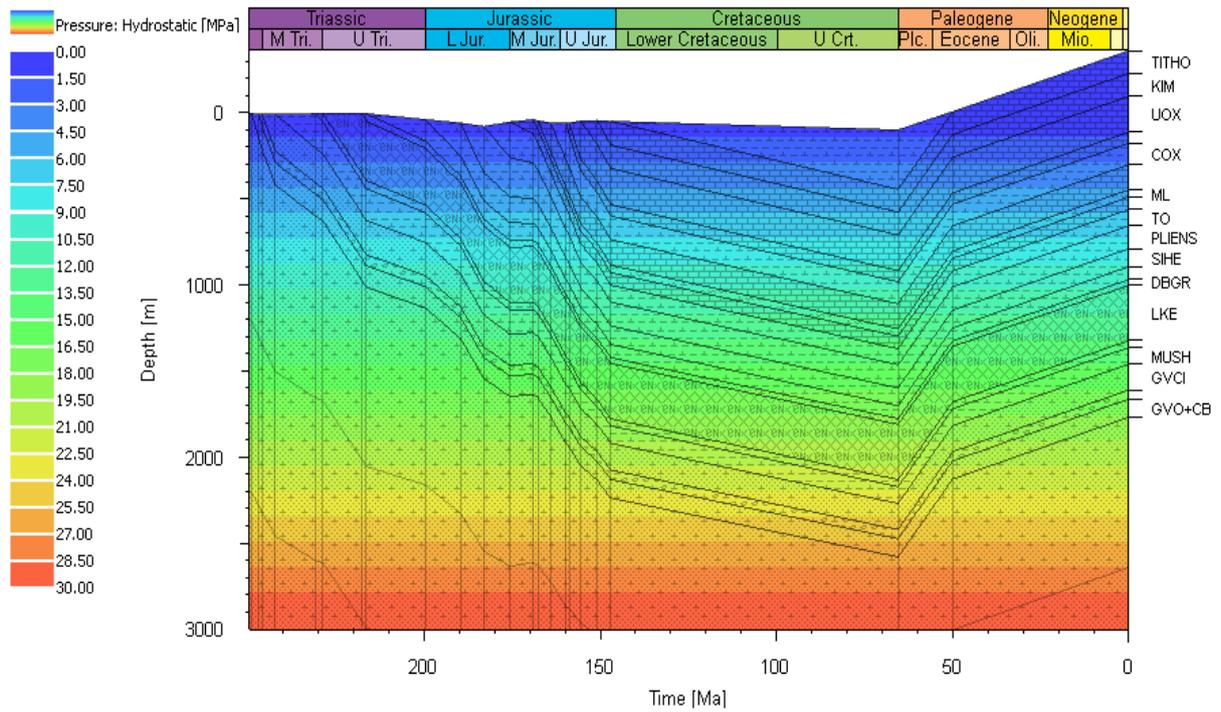


Figure III-6. Pressions hydrostatiques estimées.

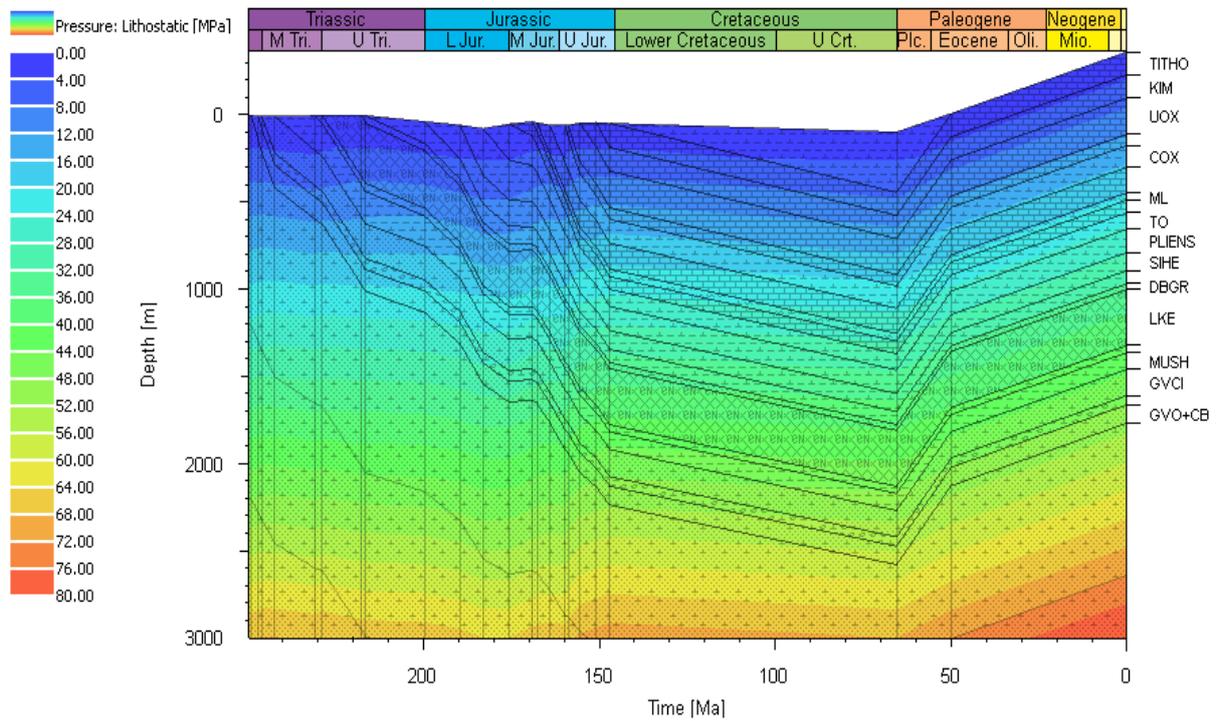


Figure III-7. Evolution des pressions lithostatiques au cours du temps.

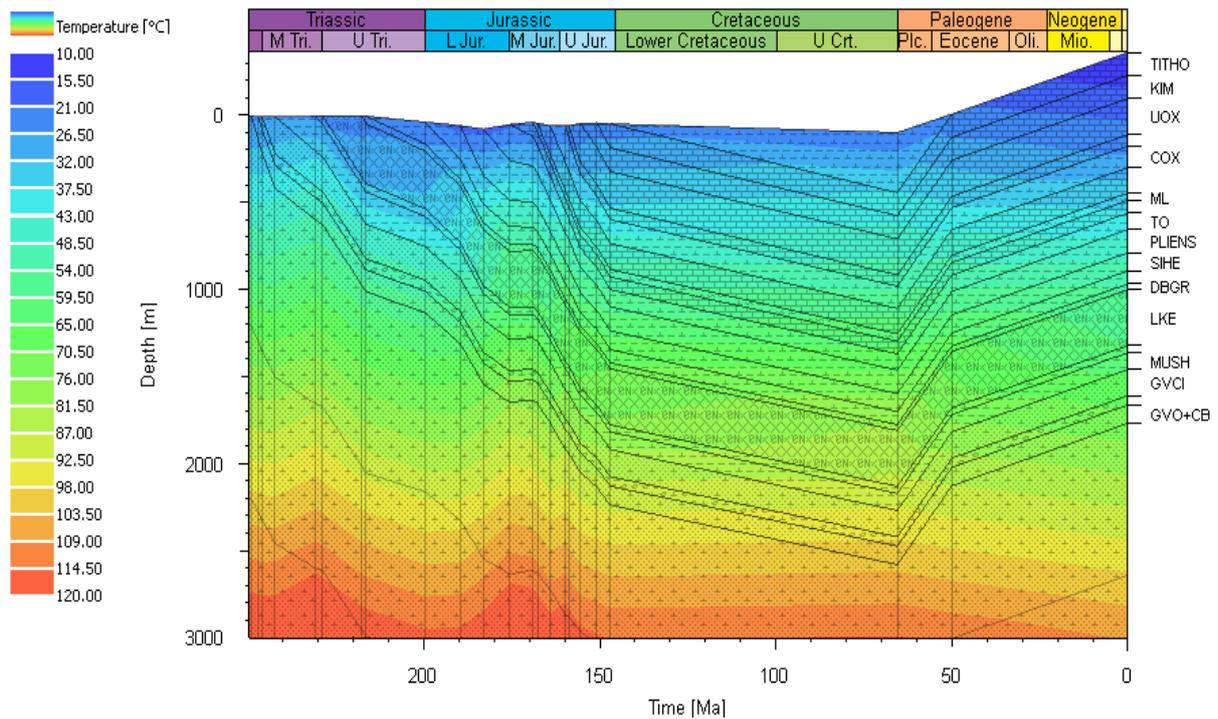


Figure III-8. Evolution des températures d'enfouissement au cours du temps.

2. Modélisation 2D étendue à l'échelle du bassin

Les résultats des modélisations 1D du forage profond et 2D réalisées à partir de deux coupes sismiques ne s'étendant qu'à la zone de transposition, une coupe à grande échelle est ici proposée. Un tel modèle doit permettre de rattacher l'évolution de l'Est du bassin à celle du centre et d'appréhender la variation latérale de l'épaisseur de la couverture érodée ainsi que de comprendre les transferts de chaleur et de fluides à grande échelle. Dans cet objectif, l'intégration des bassins paléozoïques à la modélisation est essentielle.

2.1. Localisation du profil

La coupe W-E réalisée s'étend depuis le forage pétrolier de Donnemarie-Dontilly au centre du bassin jusqu'au contact socle/sédiment (Raon-sur-Plaine, Vosges). Neufs forages sont utilisés pour la construction de la coupe et la calibration du modèle. Ces sondages ne se situent pas directement sur la coupe mais seront par la suite projetés sur celle-ci. Il s'agit des puits de Donnemarie-Dontilly (ci-après nommé « Donnemarie »), Marsangis, Lhuître, Courdemanges, Trois-Fontaines-l'Abbaye, Loisey-Culey (ci-après nommé « Culey »), Gironville-sous-les-côtes (ci-après nommé « Gironville »), Francheville, Forcelles-St-Gorgon (ci-après nommé « Forcelles ») (figure III-9). Ces sondages sont choisis pour leur intérêt en termes de sédimentologie, occurrences d'hydrocarbures (e.g., Trois-Fontaines-l'Abbaye, Donnemarie)

et pour la qualité des données géothermométriques disponibles. Une coupe parallèle à celle-ci avait été modélisée à l'aide du logiciel PetroMod v. 8 par [Ménétrier \(2005\)](#).

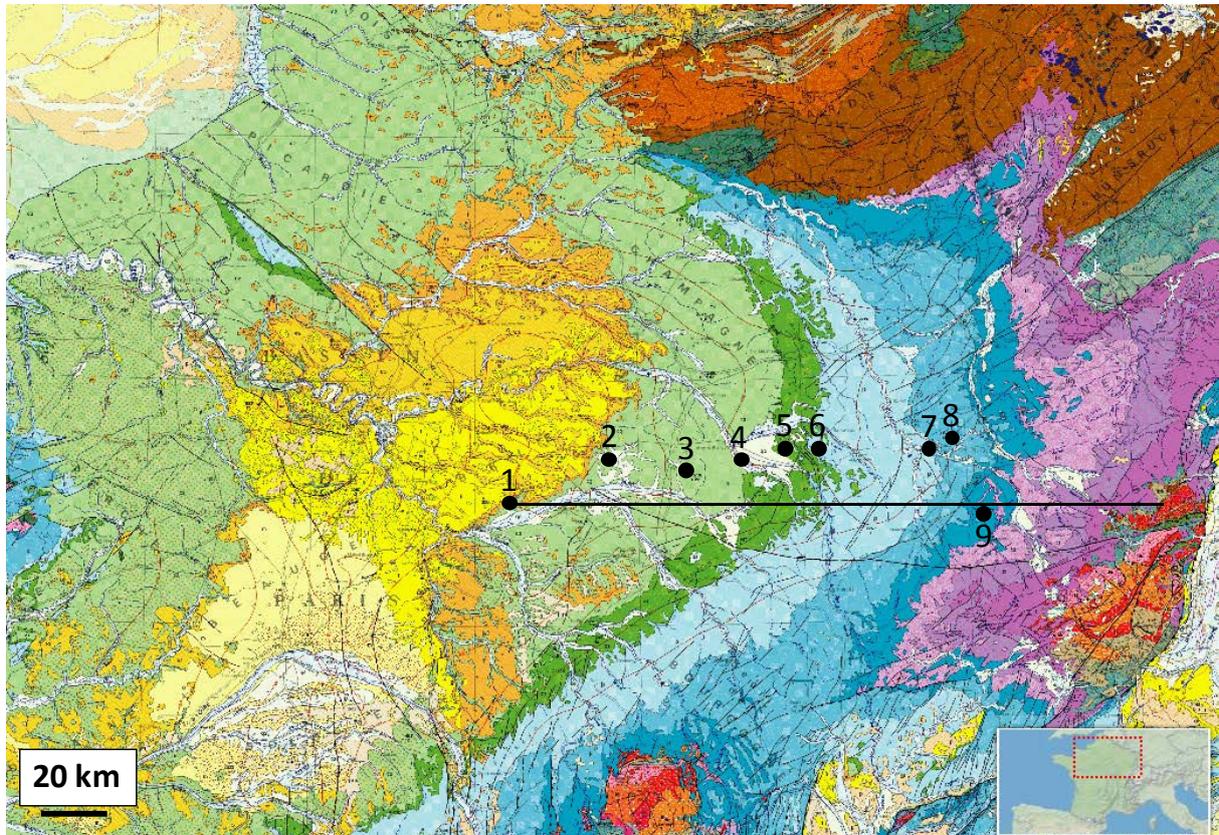


Figure III-9. Coupe Ouest-Est réalisée depuis le forage de Donnemie-Dontilly jusqu'à la discordance Trias/Socle (Raon-sur-Plaine), avec localisation des forages utilisés pour la calibration du modèle. 1: Donnemie-Dontilly; 2 : Marsangis; 3 : Lhuître; 4 : Courdemanges; 5 : Trois-Fontaines-l'Abbaye; 6 : Loisey-Culey; 7 : Gironville-sous-les-côtes; 8 : Francheville; 9 : Forcelles-St-Gorgon.

2.2. Modèle conceptuel

2.2.1. *Géométrie et choix des formations sédimentaires*

La construction de la coupe W-E est réalisée à partir des puissances des formations déduites des cartes géologiques. Les forages considérés, bien que ne s'alignant pas sur cette coupe (à l'exception des puits de Donnemie et Forcelles) sont néanmoins utilisés pour le contrôle des épaisseurs des formations traversées. La géométrie du bassin permo-carbonifère lorrain est définie d'après les renseignements fournis dans la littérature, exploitant les données de subsurface (travaux sur les Houillères du Bassin de Lorraine, HBL) ainsi que les sondages et profils sismiques ([Donsimoni, 1981](#); [Henk, 1993](#); [Stollhofen and Stranistreet, 1994](#); [Korsch and Schäfer, 1995](#); [Izart et al., 1998, 2005](#); [Fleck, 2001](#); [Fleck et al., 2001](#); [Menetrier, 2005](#)).

Le bassin permien silicoclastique et stephano-autunien à dépôts lacustres traversé par le forage de Lhuître (Debeglia, 2005) est également intégré au profil modélisé (Fig. III-10).

La figure III-10 représente les limites des bassins carbonifères et permien en Lorraine. Le bassin carbonifère (en bleu et rose sur la carte) est délimité au Nord-ouest par la faille de Metz, à l'Ouest par la faille de la Marne et vient en biseau stratigraphique sur le socle hercynien (Vosges) au Sud-Est. Ce bassin peut être subdivisé en deux compartiments :

- Au Nord-Ouest (en gris foncé), un bassin où prédominent les dépôts westphaliens épais (plusieurs kilomètres) avec une faible épaisseur de dépôts d'âge Stéphanien et Permien (anticlinal de Pont-à-Mousson).
- Au Sud-Est (en gris clair), un bassin où prédominent les dépôts d'âge Stéphanien et Permien (synclinal de Sarreguemines) avec une faible épaisseur de dépôts westphaliens.

Ces deux compartiments sont délimités par une structure correspondant soit à une faille normale soit à une faille inverse (anticlinal de Morhange) selon les interprétations des profils sismiques disponibles.

En vert sur la carte (Fig. III-10) sont représentés les bassins permien subdivisés en deux compartiments :

- Au Sud-Ouest, un bassin délimité par les failles de la Marne et de Vittel peu épais au niveau de St-Dizier, mais qui s'épaissit vers l'Ouest jusqu'à atteindre plusieurs centaines de mètres au niveau du forage de Lhuître (Fig. III-11).
- Au Nord, un bassin délimité par la faille de Metz au Sud-Est et mal défini au Nord du fait de l'absence de sondage dans cette région. Ce bassin peut présenter plusieurs centaines de mètres, attestées au niveau de Verdun (forages de Vacherauville et Varennes). Il n'est pas exclu qu'une partie de ces dépôts appartiennent au Stéphanien, du fait de la faible qualité des datations. Ce bassin pourrait-être le prolongement en profondeur du bassin stéphanien-permien de la Sarre (Donsimoni, 1981).

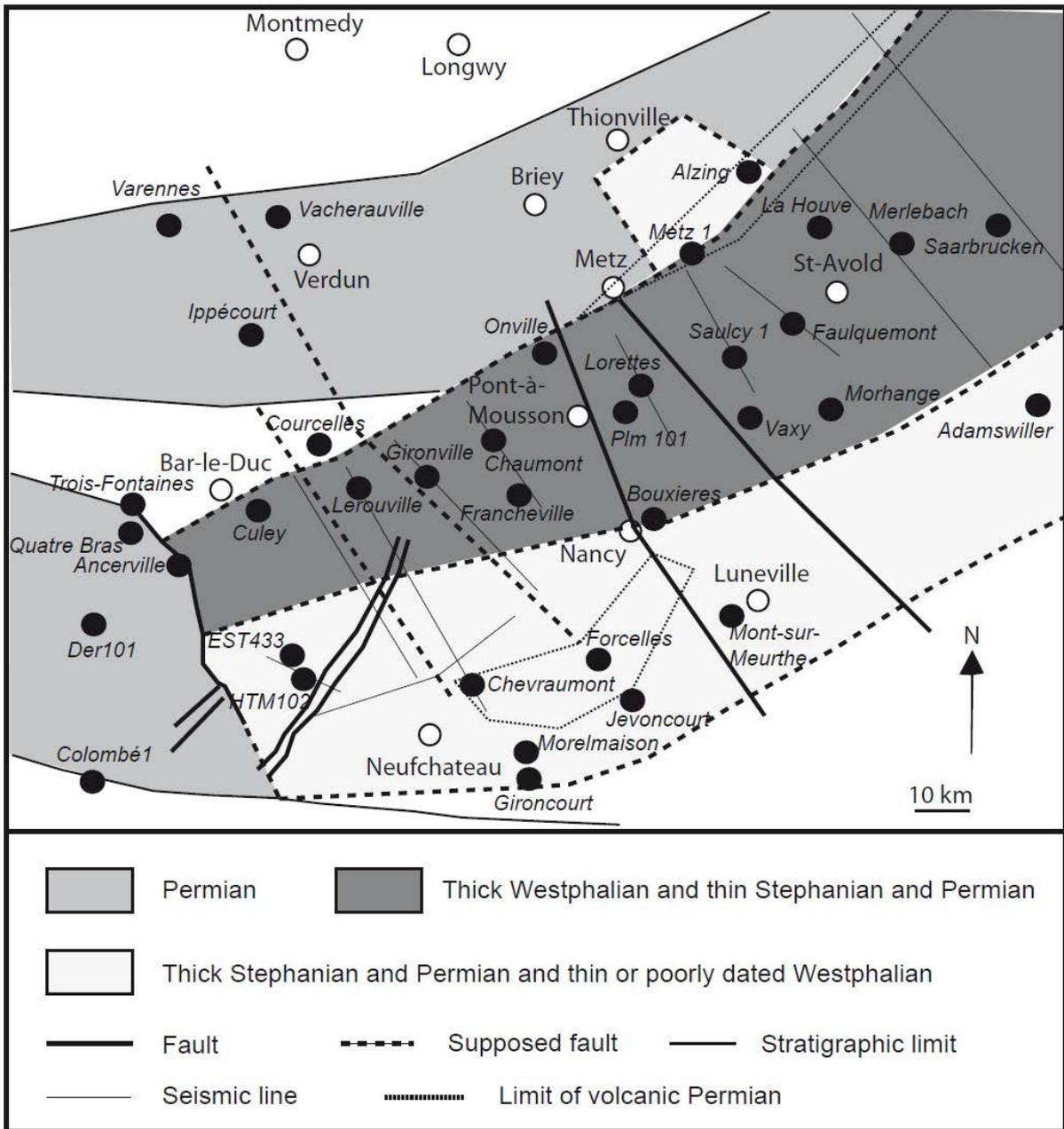


Figure III-10. Limites des bassins lorrains d'âge Carbonifère et Permien. Les failles majeures sont représentées ainsi que les principaux forages et lignes sismiques.

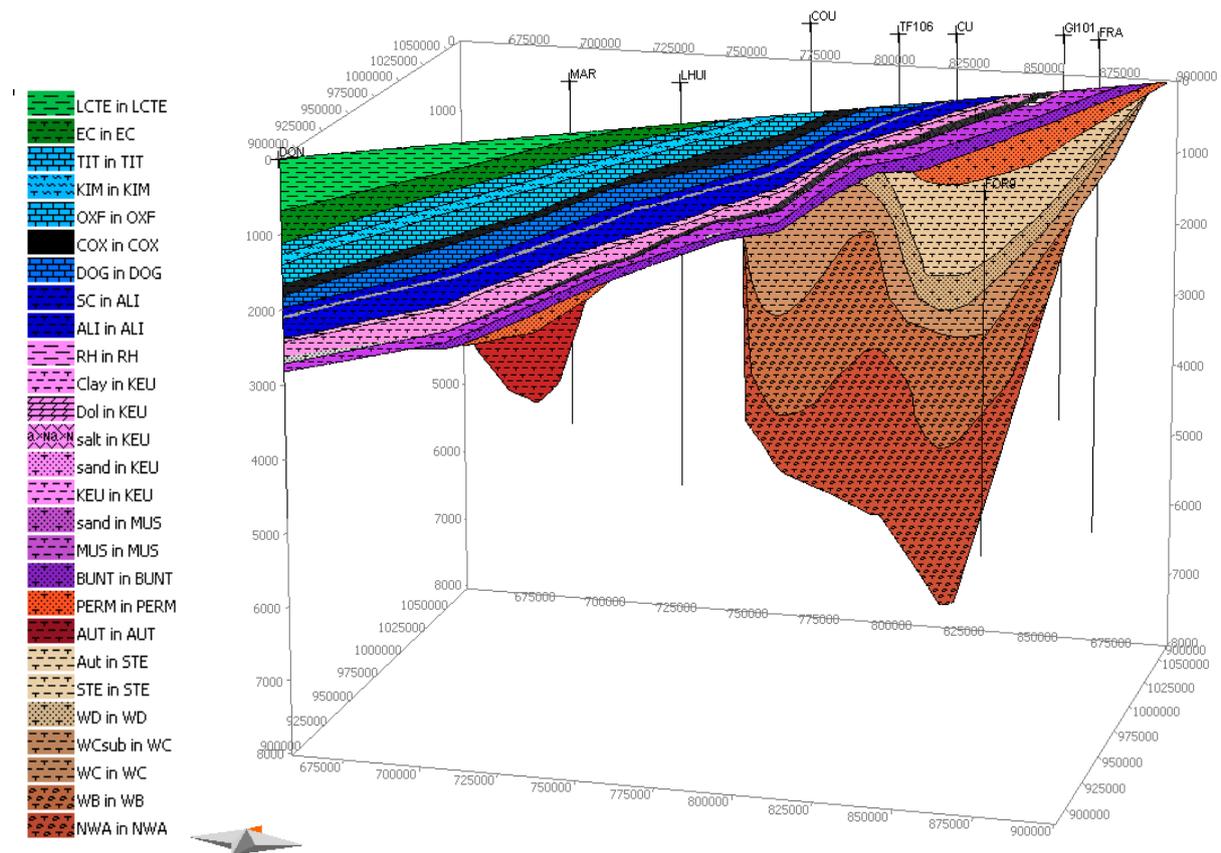


Figure III-11. Bloc 3D illustrant la coupe W-E construite depuis le forage de Donnemarie jusqu'à la discordance socle/couverture, ainsi que la localisation des forages utilisés pour la calibration du modèle. LCTE : Late Cretaceous + Tertiary; EC : Early Cretaceous; TIT : Tithonian; KIM : Kimmeridgian; OXF : Oxfordian; COX : Callovo-Oxfordian; DOG : Dogger; SC : *Schistes Carton*; ALI: Aalenian + Liassic; RH: Rhaetian; KEU: Keuper; MUS: Muschelkalk; Bunt: Buntsandstein; PERM: Permian; AUT: Autunian; STE: Stephanian; WD, WC, WB : Westphalian D, C, B; NWA : Namurian + Westphalian A.

Le découpage en formations (définies par leurs lithologies) suit ici la stratigraphie. Certains regroupements sont effectués afin de faciliter le tracé et la visualisation des résultats. Les différentes formations individualisées pour le besoin de la modélisation sont reportées dans le [tableau III-2](#). Certains niveaux non continus ou à lithologies très contrastées au sein d'une couche sont individualisés : le réservoir des *Grès de Donnemarie* au centre du bassin, la formation salifère du Keuper se biseautant vers l'Ouest, la roche-mère constituée par les *Schistes Carton* du Toarcien et les niveaux riches en charbons du Stéphanien et du Westphalien C.

Les périodes de dépôts, lithologies, ainsi que les concentrations en carbone organique total et les types de matières organiques renseignés pour chaque formation sont donnés en annexe 1.

Age stratigraphique	Nom
Crétacé supérieur et tertiaire	LCTE
Crétacé inférieur	EC
Tithonien	TIT
Kimmeridgien	KIM
Oxfordien	OXF
"Callovo-Oxfordien"	COX
Dogger calcaire	DOG
Aalénien et Lias	ALI
Rhétien	RH
Keuper	KEU
Muschelkalk	MUS
Buntsandstein	BUNT
Permien (excepté Autunien)	PERM
Autunien	AUT
Stéphanien	STE
Westphalien D	WD
Westphalien C	WC
Westphalien B	WB
Westphalien A / Namurien	NWA

Tableau III-2. Découpage séquentiel utilisé pour la construction du modèle conceptuel.

2.2.2. Etapes d'évolution des bassins, périodes d'érosion et épaisseurs érodées

La construction du modèle conceptuel nécessite de définir les périodes de sédimentation, de hiatus sédimentaire et d'érosion. Si les époques majeures d'érosion sont bien documentées par les études stratigraphiques, les épaisseurs de sédiments érodés restent souvent difficiles à quantifier. Trois principales périodes d'érosion sont considérées au cours de l'évolution des bassins paléozoïques (Fig. III-12) :

- Une érosion subséquente aux dépôts westphaliens (~ 306 à 302 Ma) correspondant aux régimes compressifs prévalant durant la phase Asturienne (Donsimoni, 1981; Izart et al., 2005; Henk, 1993), où l'épaisseur de dépôts érodés est estimée à ~ 1000 m au niveau du flanc Ouest.
- Une période d'uplift successive aux dépôts stéphano-autuniens (~ 284 à 270 Ma) liée à la phase compressive Saalienne (Izart et al., 2005), où l'épaisseur érodée maximale est supposée de l'ordre de 800 m.
- Un épisode érosif correspondant à la discordance Permien / Trias (~ 255 à 249.5 Ma).

Concernant le bassin de Paris, deux périodes majeures d'érosion sont reconnues (Fig. III-9):

- L'émersion tardi-cimmérienne (ou Late Cimmerian Unconformity, LCU) à la transition Jurassique-Crétacé, où l'influence du rifting Nord-Atlantique engendre le

soulèvement des Ardennes et de la bordure Est du bassin ([Guillocheau et al., 2000](#); [Quesnel, 2003](#); [Le Roux, 2000](#))

- L'émersion définitive au Cénozoïque et l'érosion progressive sur la bordure Est jusqu'à atteindre la géométrie actuelle du bassin ([Le Roux, 2000](#)). Les faciès essentiellement détritiques du Crétacé inférieur et crayeux du Crétacé supérieur, déposés en discordance sur une surface d'érosion diachrone, s'amenuisent vers l'Est ([Le Roux and Harmand, 2003](#)). L'érosion des dépôts crétacés durant le Cénozoïque peut-être estimée à 300-400 m au centre du bassin ([Gonçalves et al., 2010](#)). Vers l'Est, l'érosion concerne principalement les séries jurassiques et triasiques : une épaisseur de craie érodée de l'ordre de 200-400 m peut-être estimée dans la région de Bure, mais l'épaisseur de ces dépôts érodés est plus faible au niveau de la bordure Est (cf. chapitre I).

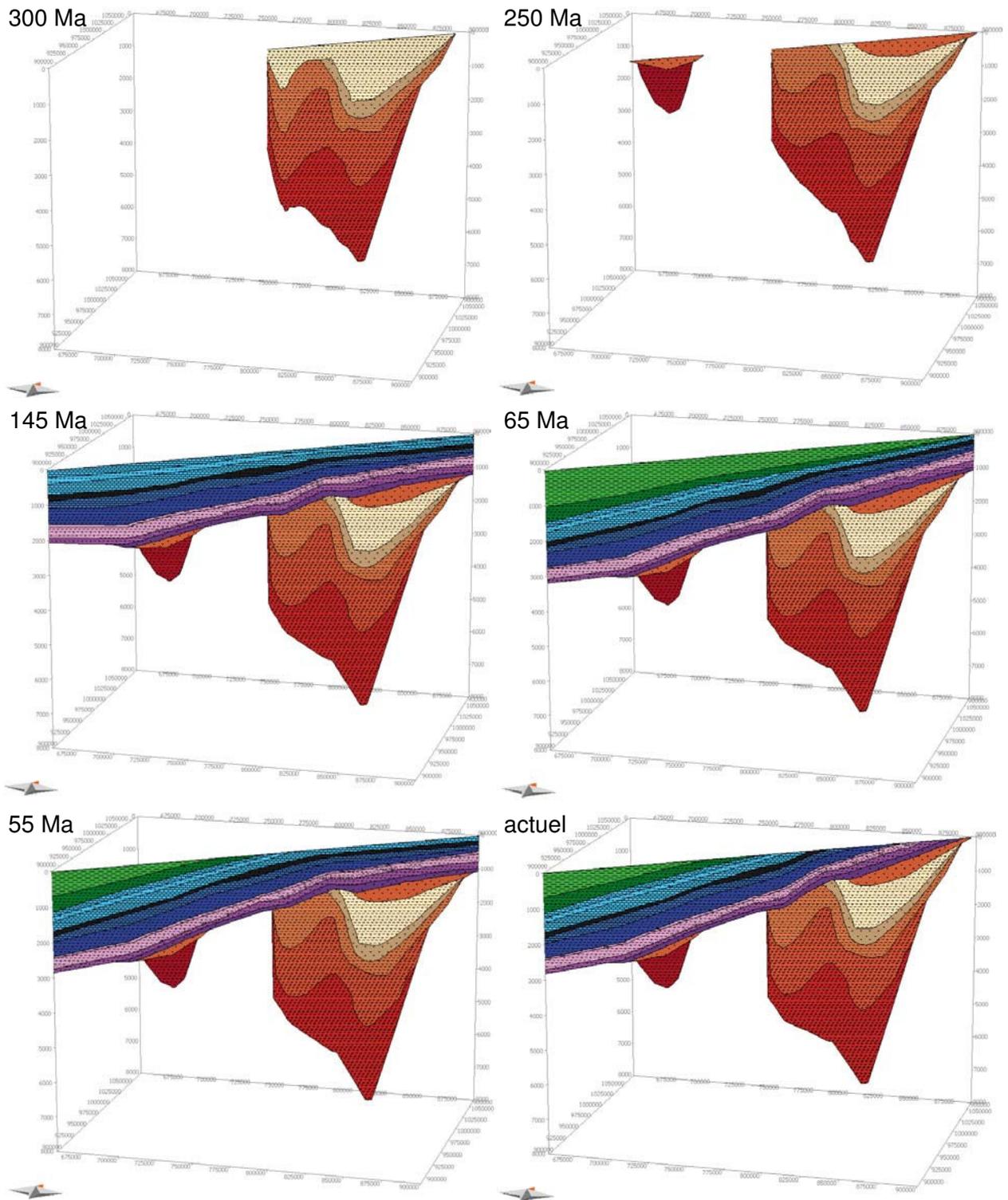


Figure III-12. Grandes étapes d'évolution des bassins paléozoïques et du Bassin de Paris considérées pour la modélisation thermique.

2.3. Conditions aux limites

Les flux de chaleur, compris entre 45 et 55 mW/m² sont ajustés et calibrés le long du profil. La présence de la série silicoclastique pluri-kilométrique permo-carbonifère induit une forte anomalie positive du flux de chaleur, devant être corrigée compte tenu des conditions imposées par les données géothermométriques connues au niveau des forages de Culey, Francheville et Gironville.

2.4. Calibration du modèle

La calibration de la simulation 2D à l'échelle du bassin est réalisée à l'aide des données issues des 9 forages considérés. Afin de modéliser l'intégralité de la pile sédimentaire, la profondeur atteinte par ces forages a été étendue jusqu'à la profondeur supposée de la discordance socle/couverture, voire au-delà. Les données de calibration exploitées concernent les conditions thermiques actuelles (calibration des gradients géothermiques) et passées. Les contraintes apportées sur les conditions paléo-thermiques sont d'importance majeure pour l'estimation de l'enfouissement maximal; elles sont apportées par les modifications subies par les matières organiques sédimentaires, tant sur le kérogène (réflectance de la vitrinite, paramètre T_{max} de la pyrolyse Rock-Eval) que sur la matière organique extractible (isomérisation des hopanes et stéranes).

2.4.1. *Gradient géothermique*

Dans le but d'harmoniser les données thermométriques, un gradient géothermique constant égal à 30 °C/km et une température de surface de 10 °C sont imposés. Une telle valeur est en accord avec les mesures de gradients réalisées dans l'Est ([Andra, 2009a](#)) et le centre du bassin ([Bonté et al., 2010](#)). Le gradient géothermique dépendant principalement du flux de chaleur et des conductivités thermiques des roches sédimentaires, sa calibration permet un contrôle essentiel sur ces deux facteurs. La calibration des gradients géothermiques des neuf puits étudiés est illustrée en [figure III-13](#).

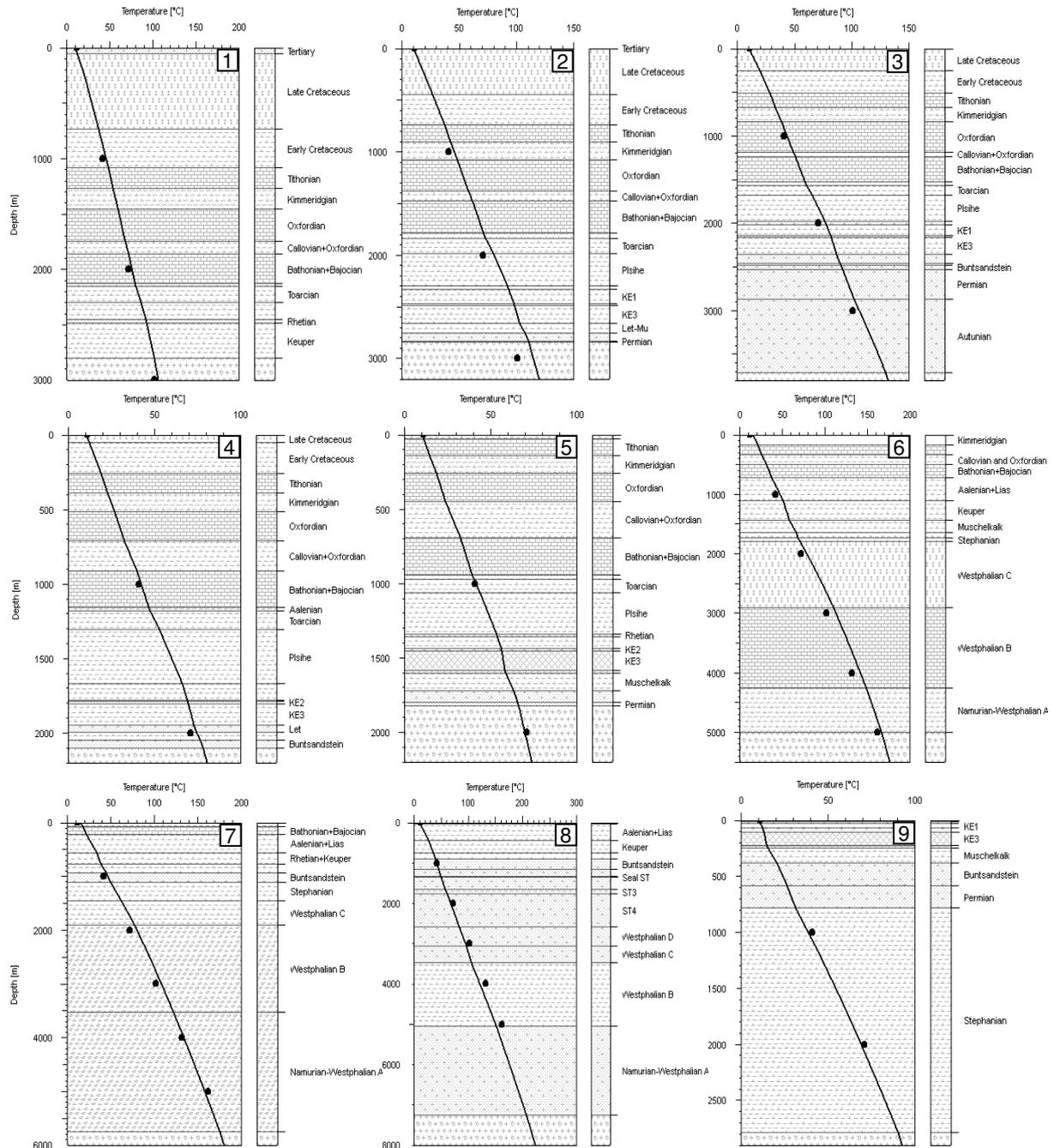


Figure III-13. Calibration des gradients géothermiques imposés à 30 °C/km pour une température de surface de 10 °C. 1: Donnemarie; 2: Marsangis; 3: Lhuître; 4: Courdemanges; 5: Trois-Fontaines-l'Abbaye; 6: Culey; 7: Gironville; 8: Francheville; 9: Forcelles.

2.4.2. Réflectance de la vitrinite

L'augmentation de la réflectance de la vitrinite est essentiellement fonction du couple temps / température et peut ainsi être simulée à l'aide d'algorithmes simples, dont le plus utilisé est le modèle « easy Ro % » proposé par [Sweeney and Burnham \(1990\)](#). La calibration de 6 puits

pour lesquels des mesures de réflectance de la vitrinite sont disponibles est présentée en **figure III-14** ci-dessous :

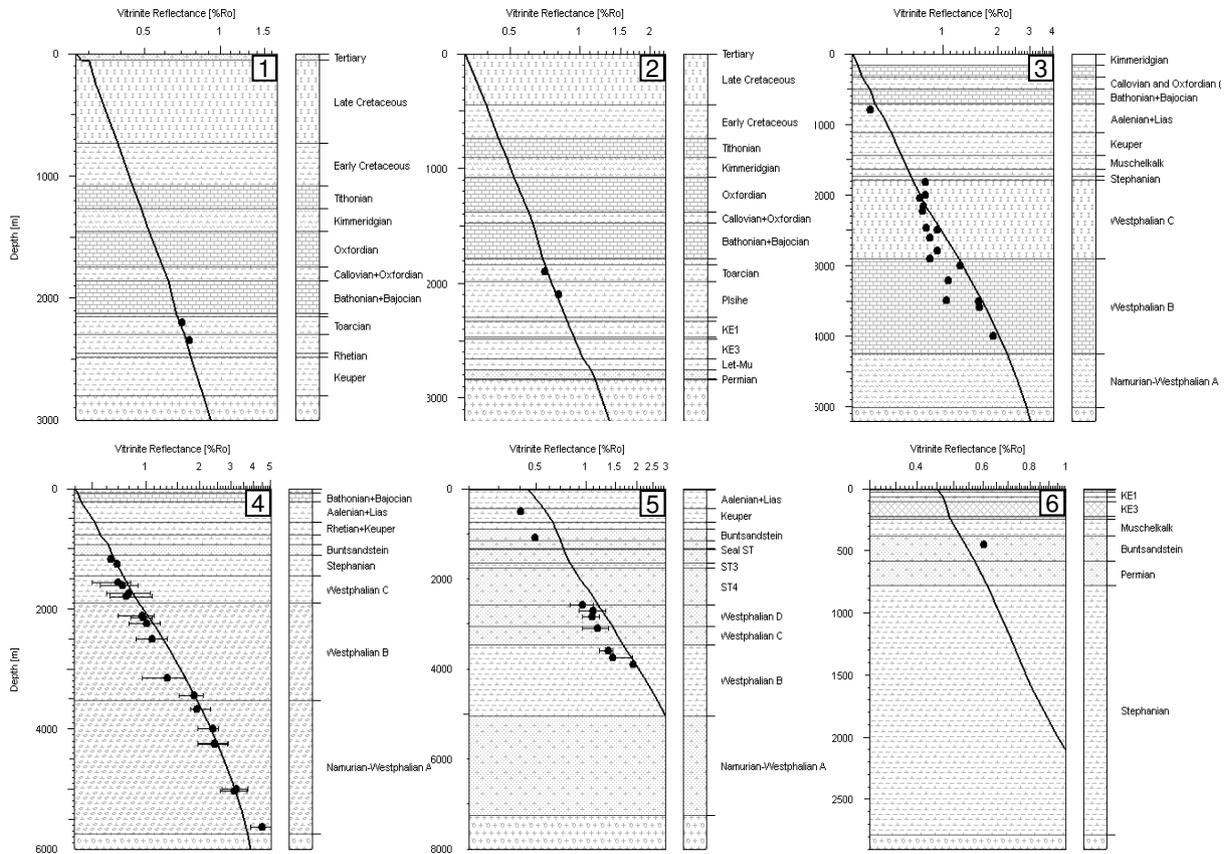


Figure III-14. Calibration des mesures de réflectance de la vitrinite d’après l’algorithme de Sweeney and Burnham (1990). 1: Donnemarie (Burrus, 1997; Menetrier, 2005); 2 : Marsangis (Burrus, 1997; Menetrier, 2005); 3 : Culey (Menetrier, 2005); 4 : Gironville (Ungerer et al., 1986); 5 : Francheville (Menetrier, 2005); 6 : Forcelles (cette étude).

2.4.3. Rapport d’isomérisation des C_{31} homohopanes

L’applicabilité de ce géothermomètre est restreinte à la zone immature, l’équilibre isomérique marquant théoriquement la profondeur à laquelle la production d’huile à partir d’un kérogène de type I ou II est initialisée (Peters et al., 2005). Contrairement à la vitrinite, il n’existe pas de modèle cinétique consensuel (Peters et al., 2005). La cinétique choisie ici est celle proposée par MacKenzie and McKenzie (1983). Cependant, les évolutions varient très fortement selon les cinétiques utilisées dans les modèles. Ainsi, ces calibrations doivent être utilisées avec précaution, les écarts entre les rapports d’isomérisations mesurés et l’évolution simulée pouvant résulter de nombreux facteurs (Peters et al., 2005).

La calibration des 6 puits pour lesquels des valeurs d’isomérisation des C_{31} homohopanes sont disponibles est présentée en **figure III-15**.

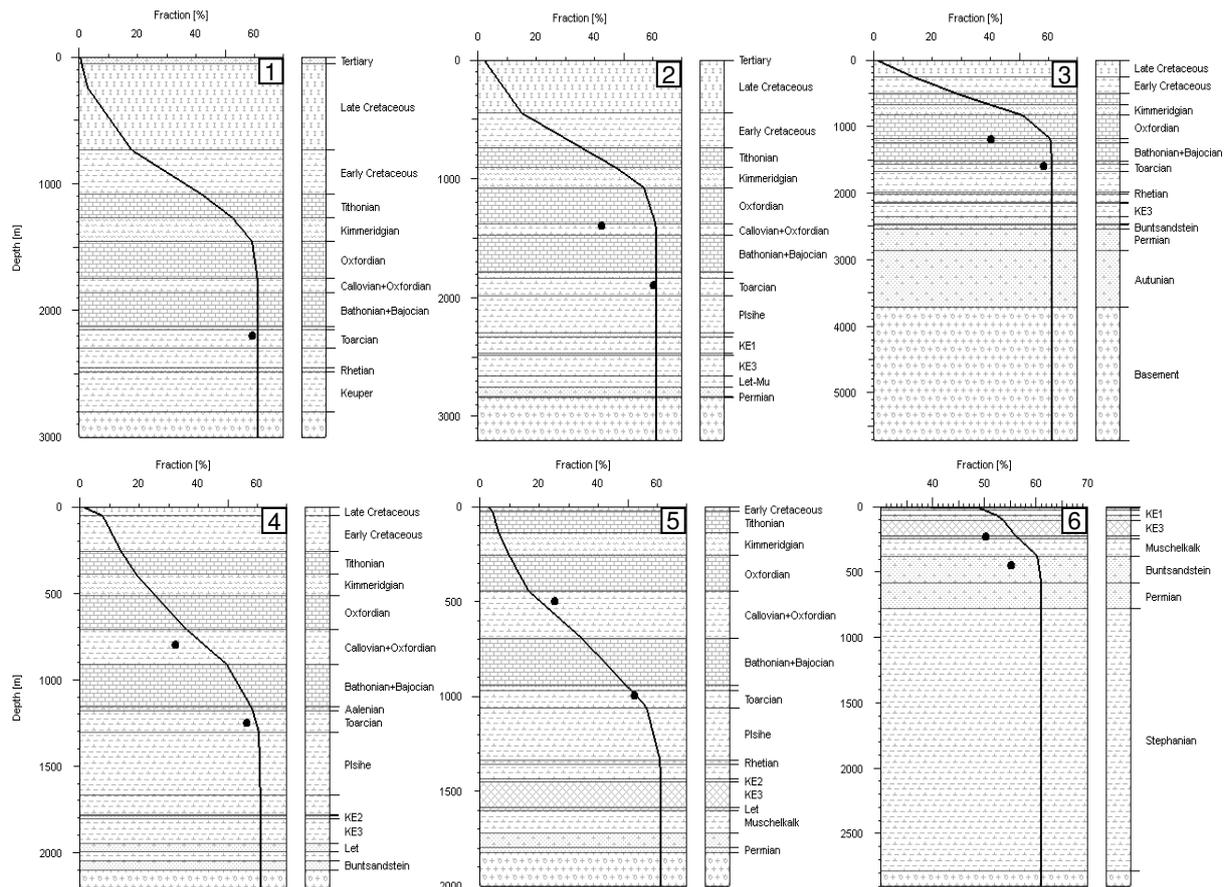


Figure III-15. Calibration des mesures du rapport 22S/ (22S+22R) des C₃₁ homohopanes d’après le modèle cinétique de [MacKenzie and McKenzie \(1983\)](#). 1 : Donnemarie; 2 : Marsangis; 3 : Lhuître; 4 : Courdemanges; 5 : Trois-Fontaines; 6 : Forcelles. Toutes les données sont d’après [Ménétrier et al. \(2005\)](#) à l’exception de celles de Forcelles (cette étude).

2.4.4. Rapport d’isomérisation des C₂₉ stéranes

L’application de ce géothermomètre est restreinte: l’atteinte de l’équilibre isomérique marque théoriquement la zone de production maximale d’huile pour les kérogènes de type I et II ([Peters et al., 2005](#)). De nombreuses cinétiques sont proposées dans la littérature, l’absence de consensus étant lié à la complexité du processus d’isomérisation, dépendant en outre de la teneur en eau interstitielle, des processus de catalyse en surface des minéraux argileux, du type de kérogène et du couple temps / température. La calibration des 4 puits pour lesquels des valeurs d’isomérisation des C₂₉ stéranes sont disponibles est présentée en [figure III-16](#). La cinétique choisie est celle proposée par [MacKenzie and McKenzie \(1983\)](#).

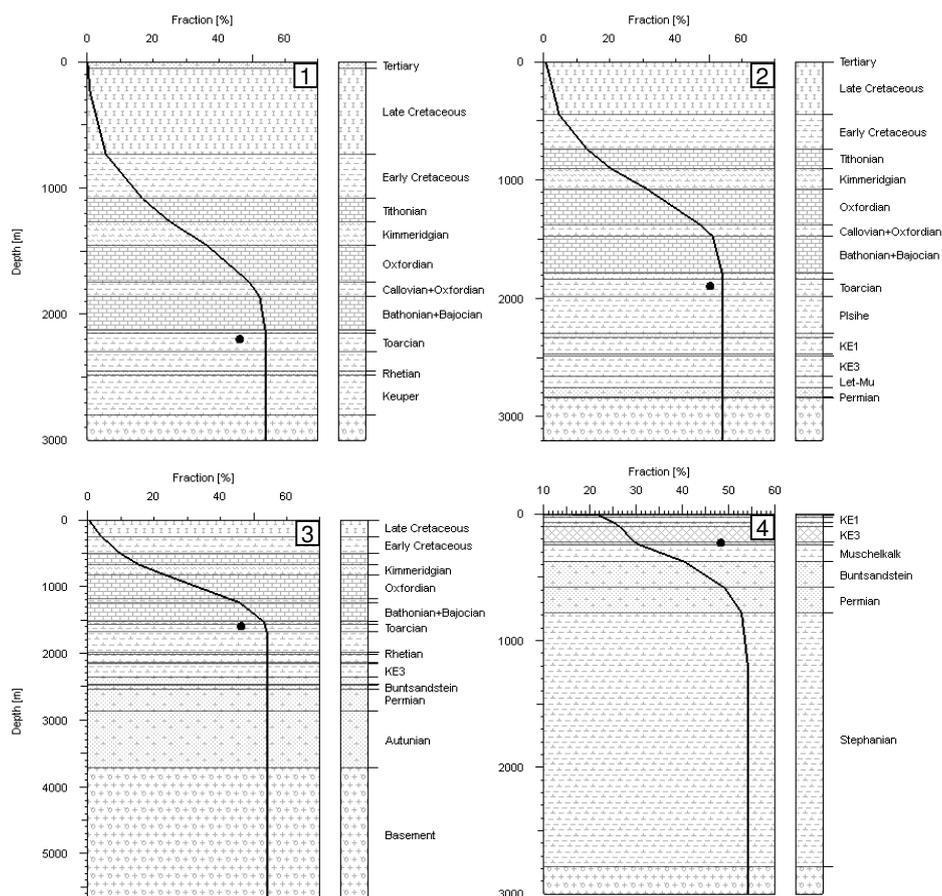


Figure III-16. Calibration des mesures du rapport 20S/ (20S+20R) des C₂₉ ααα- stéranes d’après le modèle cinétique de MacKenzie and McKenzie (1983). 1 : Donnemarie; 2 : Marsangis; 3 : Lhuître; 4 : Forcelles. Toutes les données sont d’après Ménétrier et al. (2005) à l’exception de celles de Forcelles (cette étude).

2.4.5. Paramètre T_{max} de la pyrolyse Rock-Eval

Les valeurs de T_{max} déduites de la pyrolyse par la méthode Rock-Eval sont largement exploitées pour diagnostiquer l’état de maturité des matières organiques sédimentaires. Les valeurs de T_{max} dépendent du type de kérogène (ces valeurs sont plus élevées pour les kérogènes de type III). Comme l’illustre la figure III-17, les cinétiques disponibles tendent à surestimer ce paramètre. Le caractère systématique de cette surestimation, la robustesse des données issues de la littérature et la bonne calibration obtenue avec les techniques précédemment décrites montrent que les cinétiques proposées ne peuvent être utilisées avec fiabilité.

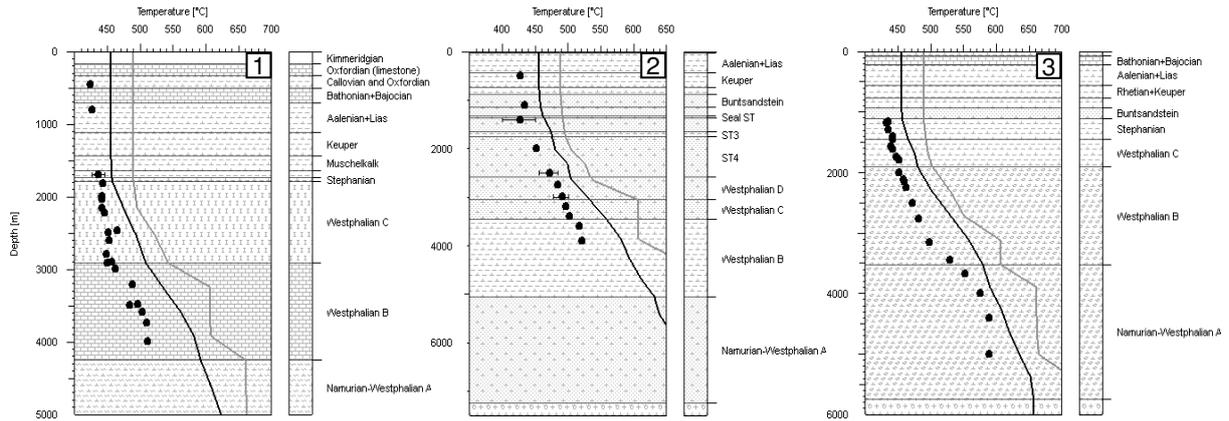


Figure III-17. Calibration des valeurs du paramètre T_{max} de la pyrolyse Rock-Eval. Courbe noire : cinétique proposée pour les matières organiques de type II (Behar et al., 1997), courbe grise : cinétique proposée pour les matières organiques de type III (Burnham, 1989). 1 : Culey (Ménétrier, 2005); 2 : Gironville (Ungerer et al., 1986); 3 : Francheville (Ménétrier, 2005).

2.5. Résultats

2.5.1. Evolution P-T des séries sédimentaires

Les conditions de pression et de températures auxquelles furent soumises les roches sédimentaires du centre à l'Est du bassin sont présentées dans cette partie. La distribution spatiale des flux de chaleur a été ajustée afin de calibrer le gradient géothermique moyen choisi de 30 °C/km (Fig. III-18).

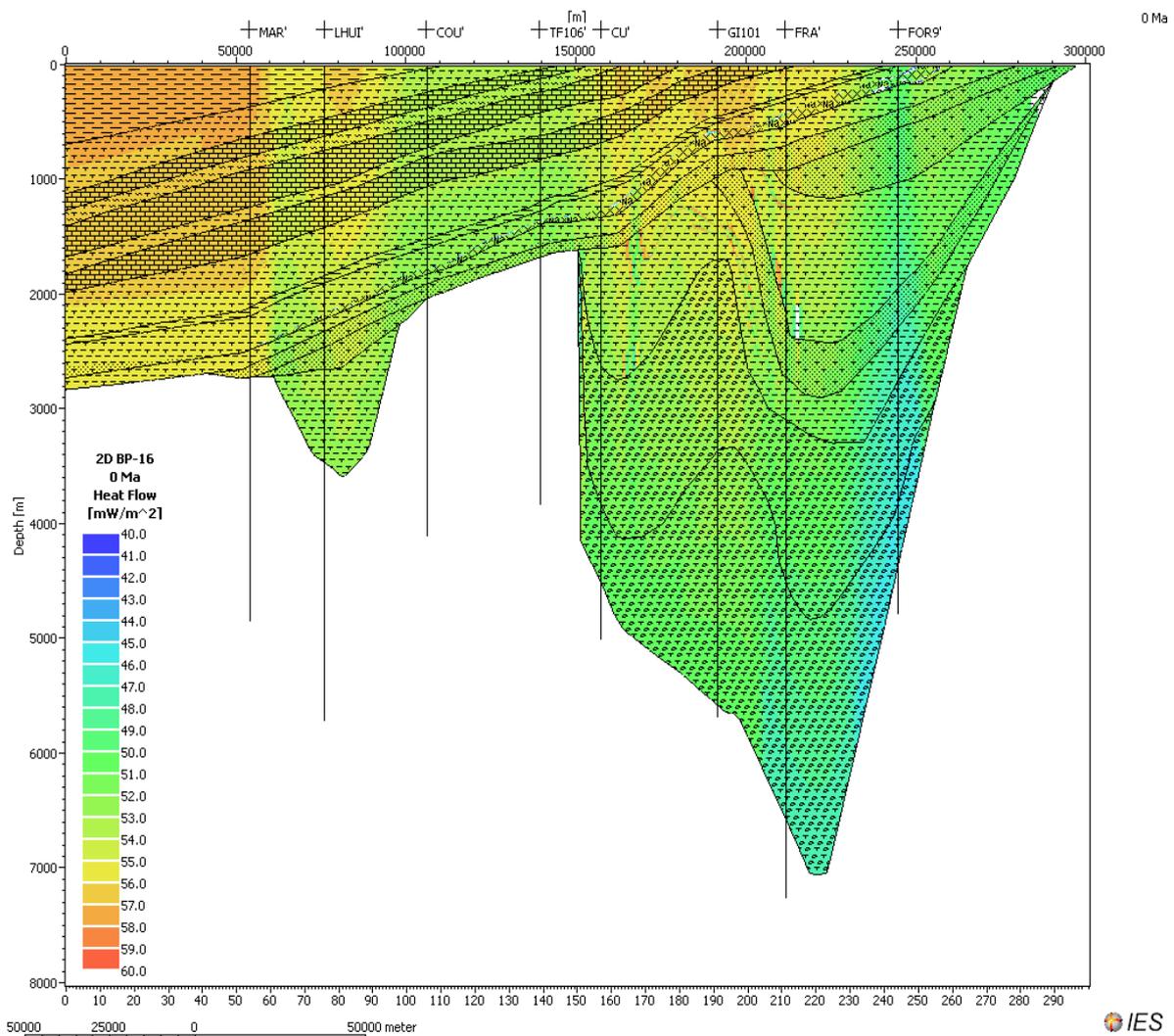


Figure III-18. Répartition spatiale des flux de chaleur à l’actuel, ajustée afin d’obtenir un gradient géothermique homogène de 30 °C/km sur le profil modélisé.

Les températures actuelles et les paléo-températures maximales d’enfouissement atteintes au Crétacé supérieur sont présentées en figures III-19 et III-20, respectivement. La température maximale (MT) des argilites du Callovo-Oxfordien décroît d’Ouest en Est, de 100 °C à Donnemarie à 55 °C à Trois-Fontaines, tandis que la MT du Toarcien décroît de 110 °C à Donnemarie à 70 °C à Trois-Fontaines. Ces résultats sont en cohérence avec ceux obtenus par modélisation 1D du forage profond EST433 (cf. chapitre II). Pour ce forage, une MT de 50 °C est atteinte à la fin du Crétacé pour le Callovo-Oxfordien, 65 °C pour le Toarcien et 92 °C pour le Buntsandstein. Pour les forages de Culey, Gironville et Francheville, une MT de 80 °C fut atteinte à la fin du Crétacé pour la base du Buntsandstein et environ 100°C pour le Westphalien C.

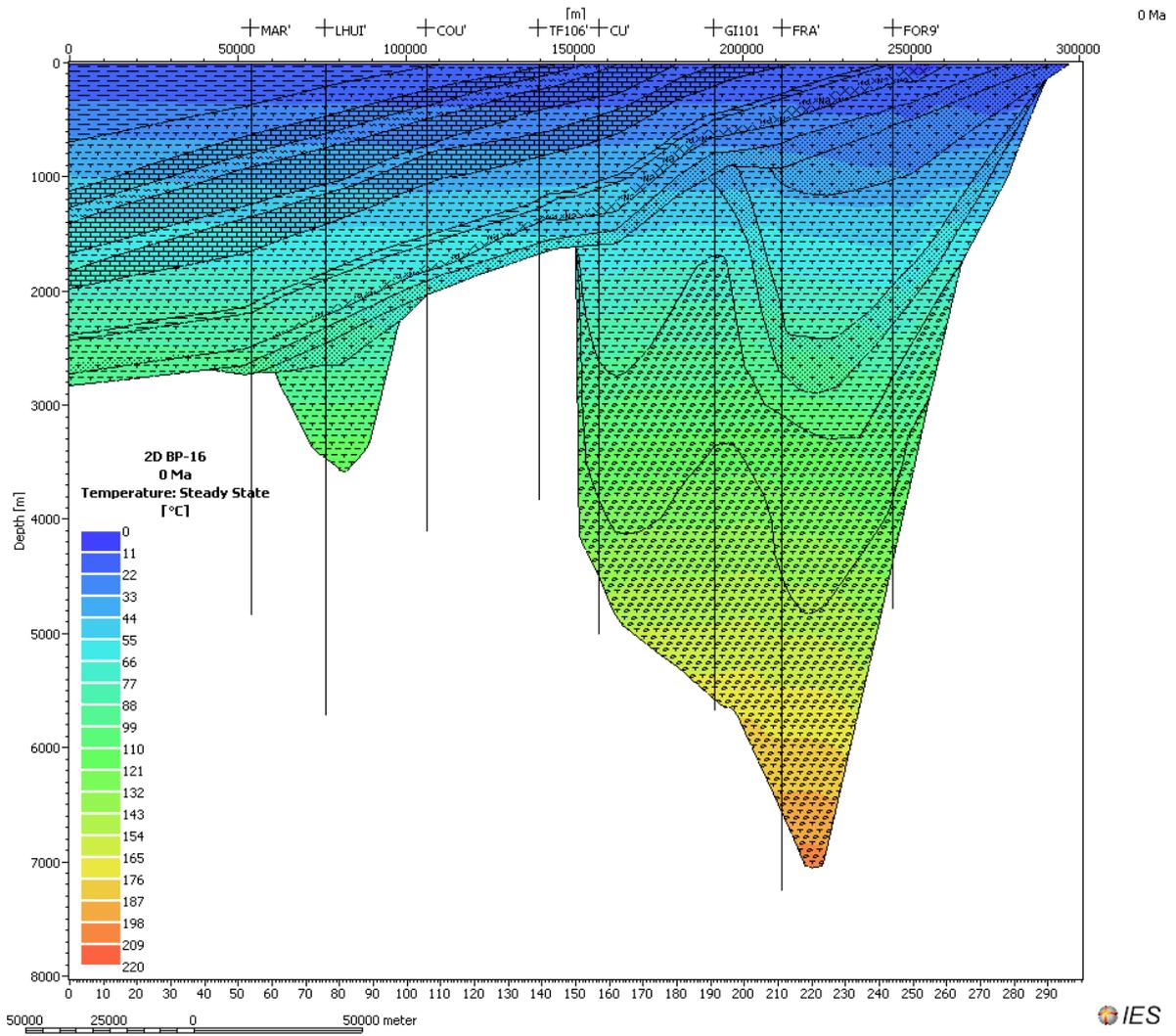


Figure III-19. Répartition spatiale des températures à l'actuel.

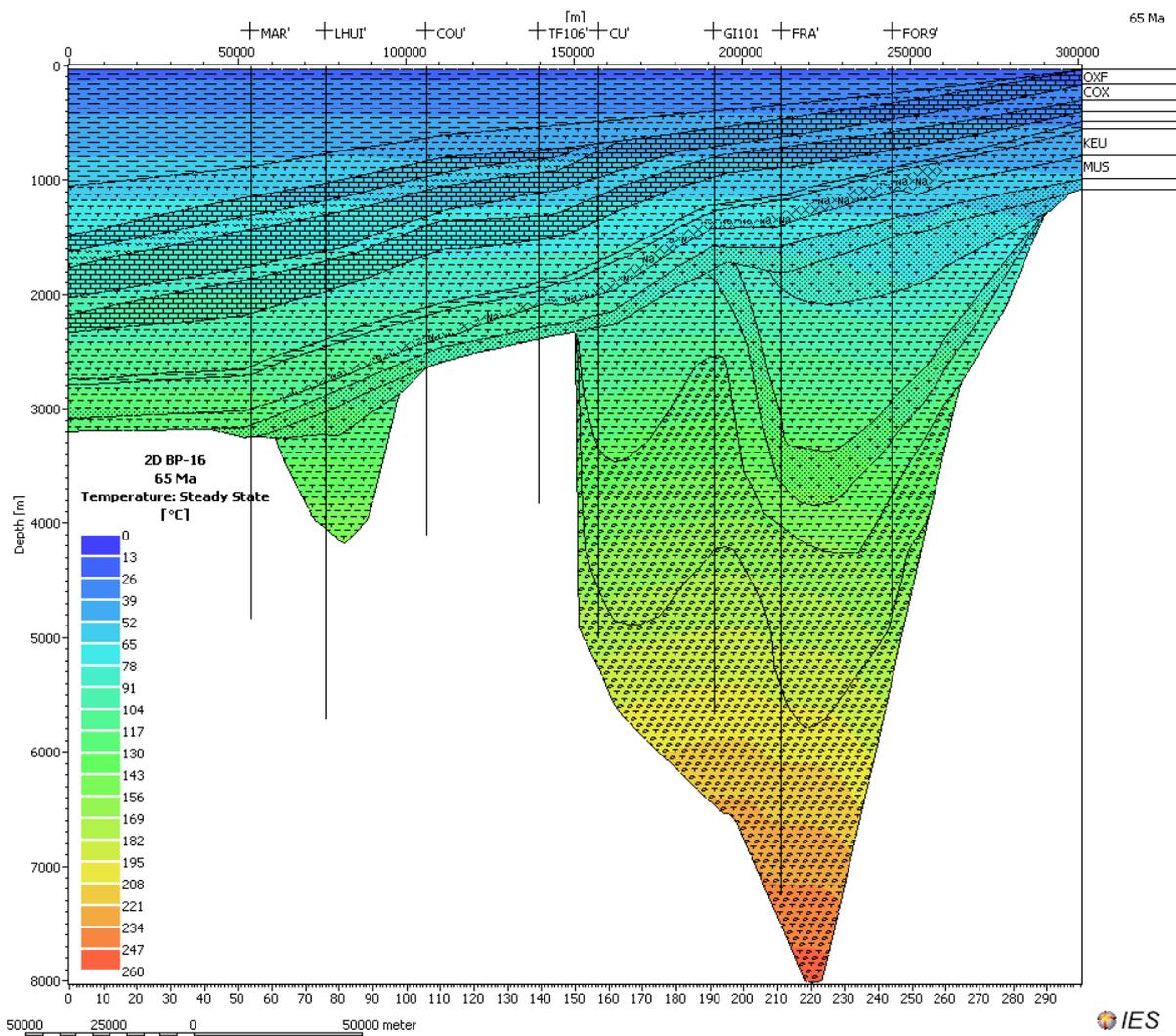


Figure III-20. Répartition spatiale des températures au maximum d'enfouissement (Crétacé supérieur).

Les conductivités thermiques des roches évoluent peu selon la profondeur (Fig. III-21). Les valeurs modélisées, attendues, sont comprises entre 0.7 et 2 W/m/K pour les faciès argileux (selon leurs teneurs en charbon), 1.75 à 3 W/m/K pour les carbonates, 1.4 à 3.5 W/m/K pour les grès et 5 à 7 W/m/K pour la halite du Keuper.

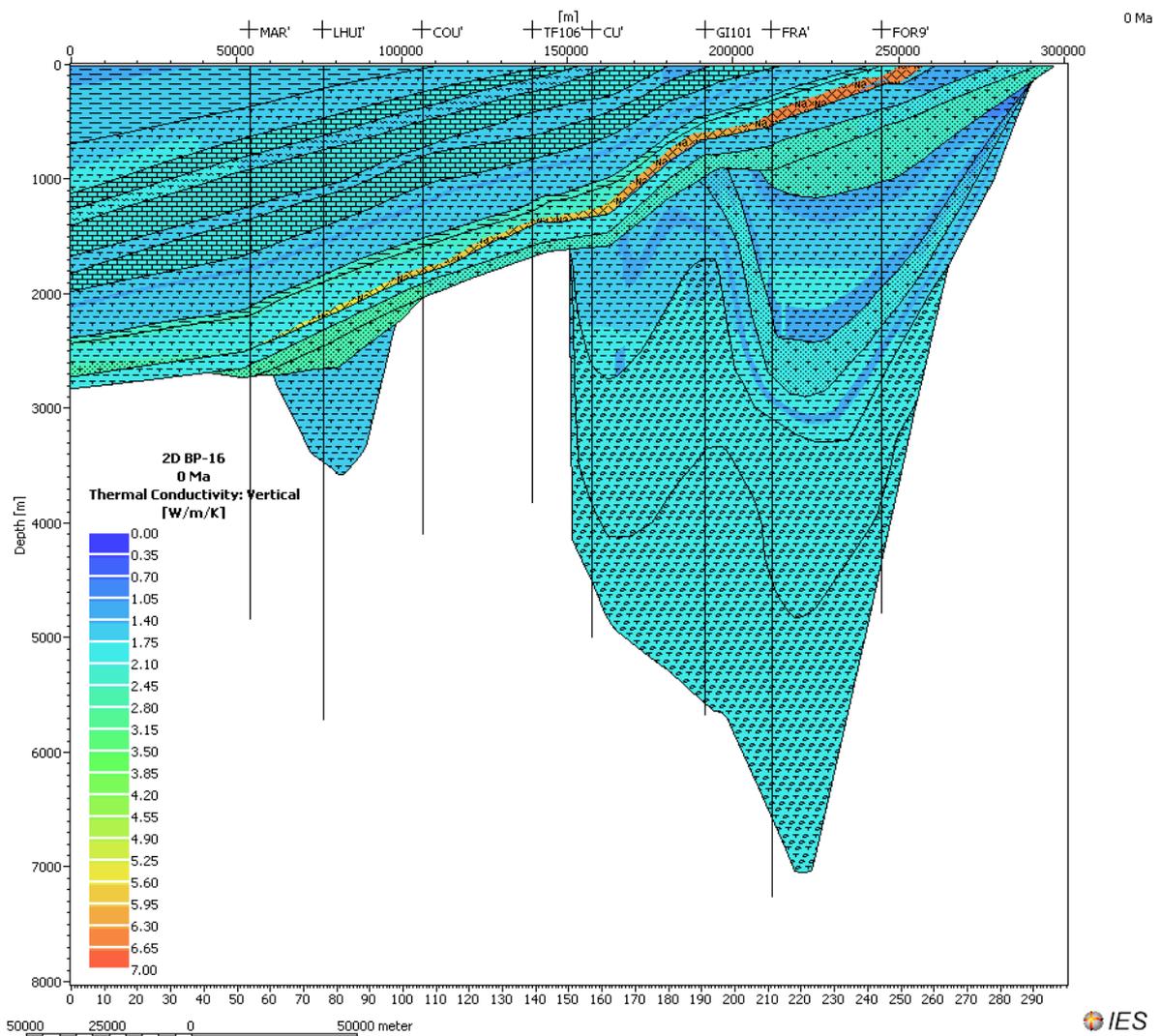


Figure III-21. Conductivités thermiques modélisées des différentes formations (W/m/K), à l’actuel.

La répartition spatiale des pressions en régime hydrostatique auxquelles sont soumises les formations sédimentaires à l’actuel est illustrée en [figure III-22](#).

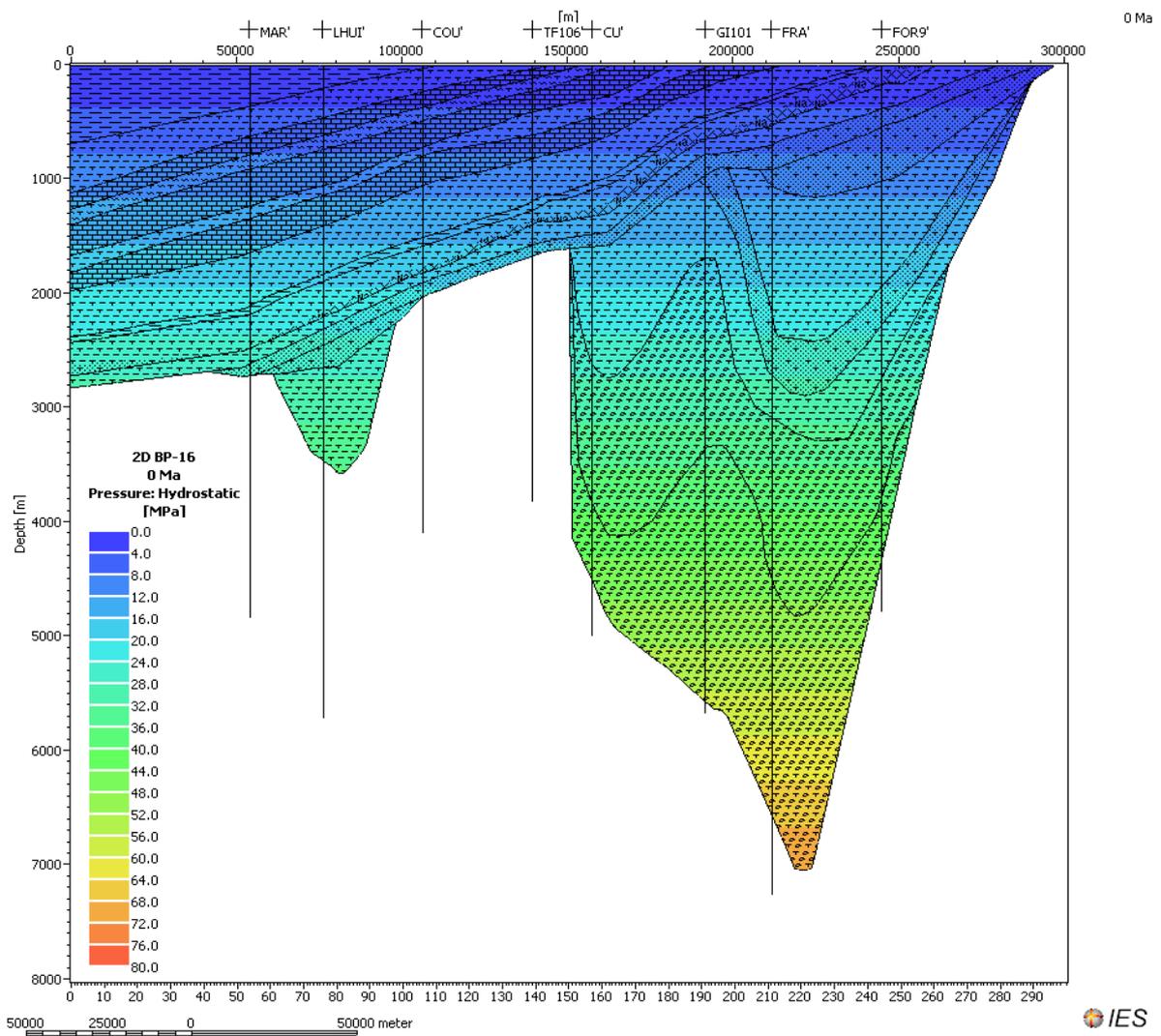


Figure III-22. Pressions modélisées en régime hydrostatique (MPa) à l'actuel.

2.5.2. Maturité des matières organiques, genèse, migration et stockage des fluides hydrocarbonés

Les zones d'hydrocarbures sont modélisées en 1D et 2D en utilisant les cinétiques définies pour les kérogènes de Type III (Burnham, 1989) pour l'ensemble des séries, excepté le Toarcien, pour lequel une cinétique adaptée au kérogène de type II (Behar et al., 1997) a été choisie; cette dernière cinétique a d'ailleurs été spécifiquement définie pour le Toarcien du Bassin de Paris. Au centre du bassin, les formations du Crétacé, du Jurassique supérieur et moyen sont immatures, tandis que le Lias atteint la fenêtre à huile (Fig. III-23). En Lorraine occidentale, les matières organiques sont immatures dans tout le Jurassique mais atteignent la fenêtre à huile dans le Trias du forage EST433 (cf. chapitre I), ainsi qu'à Trois-Fontaines et Culey. Le Carbonifère est à l'actuel dans la fenêtre à huile pour sa partie supérieure et dans la fenêtre à gaz à partir de 3500m.

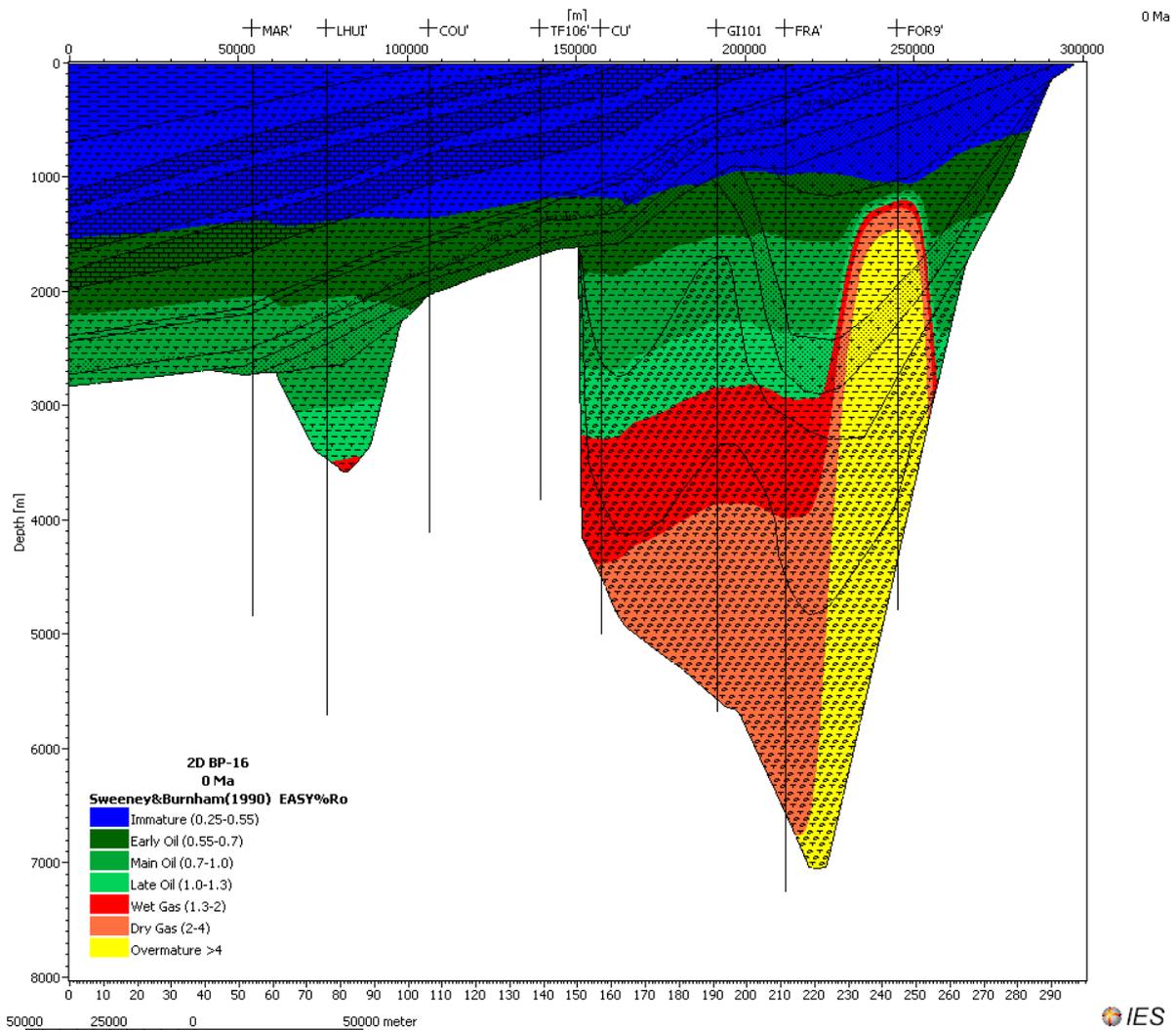


Figure III-23. Zones de maturité d'après les valeurs modélisées de réflectance de la vitrinite (modèle de Sweeney et Burnham, 1990). Noter l'anomalie engendrée par la prise en compte

d'intrusions rhyolitiques permienues au niveau du forage de Forcelles (l'extension de ces intrusions et la propagation spatiale de ces anomalies ne sont pas connues).

L'expulsion d'hydrocarbures (Fig. III-24) dans le Westphalien débute au Permien (300Ma). Pour le Stéphanien, l'expulsion débute au Jurassique supérieur (140Ma) et pour le Toarcien au centre du bassin, au Crétacé supérieur (60-80 Ma).

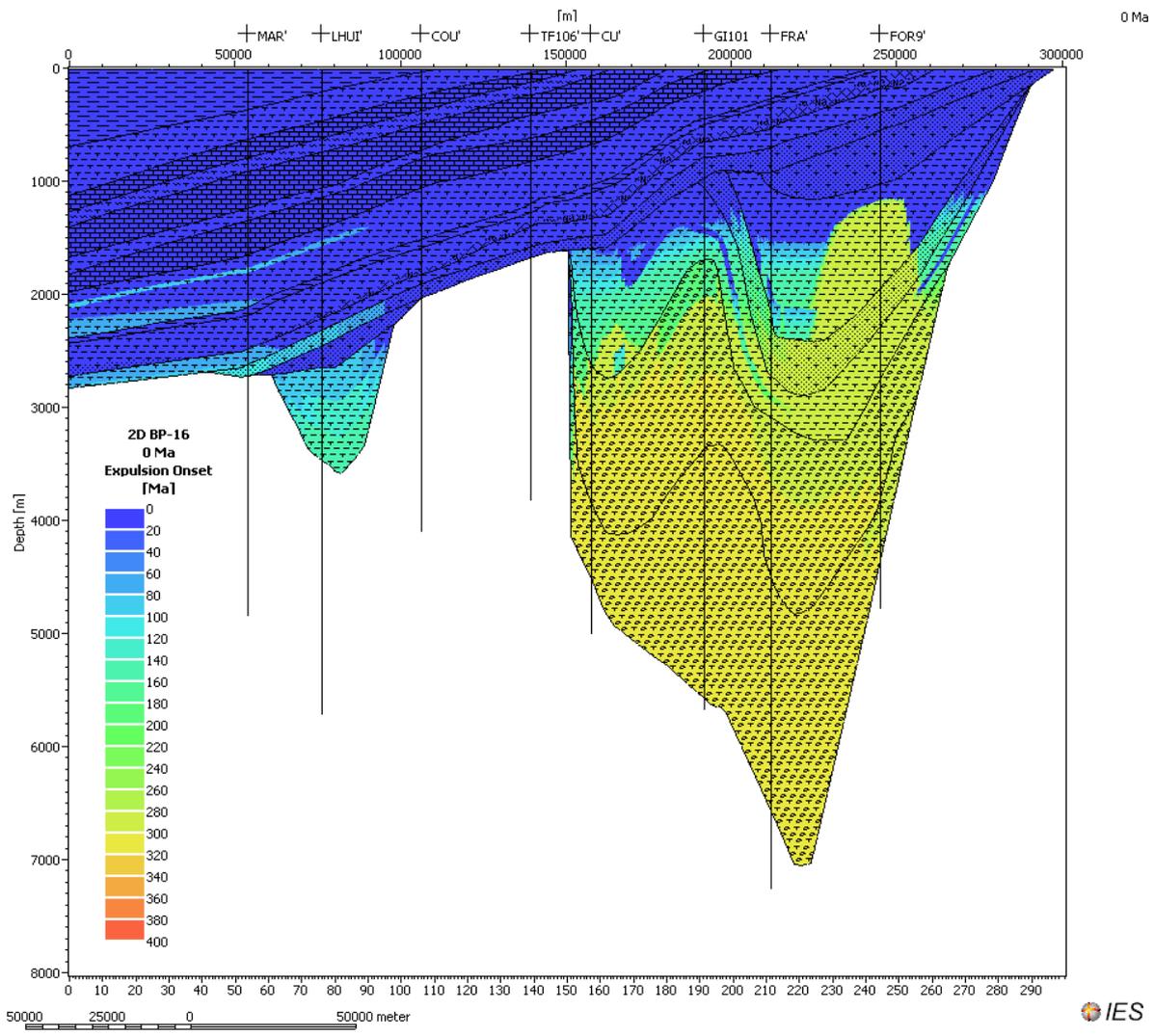


Figure III-24. Début de l'expulsion des hydrocarbures générés (Ma).

Les masses d'huile et de gaz générées (tonnes/m² de roche en coupe, échelle équivalente à tonnes/m³ de roche) sont respectivement égales à 2-4 et 4-8 pour les Westphalien B et C, 1 et 0.5 pour le Stéphanien, 12 et 1 pour l'Autunien du forage de Lhuître, 0.2 et 0.01 pour le Toarcien dans le centre du bassin (Annexe 2).

Les masses d'huile et de gaz stockées (tonnes/m² de roche) dans la coupe du Bassin de Paris (Annexe 2) sont respectivement égale à 0.2-0.5 et 0.02-0.05 pour les Westphalien C et D et le Stéphanien, 0.05-0.1 et 0.005 pour le Lias et le Keuper (grès) où l'huile a été exploitée dans le

centre du bassin. Le réservoir de Trois-Fontaines (Muschelkalk) dans lequel le gaz fut exploité présente une masse stockée de 0.5 pour l'huile et 0.05 pour le gaz.

Les migrations d'huile et de gaz modélisées montrent que des transferts verticaux ont pu se produire au niveau du centre du bassin en l'absence de barrière de perméabilité (la halite est absente au centre du bassin). Ces hydrocarbures ont également pu remonter ou migrer latéralement vers l'Est et s'accumuler dans les roches immatures du Lias et du réservoir carbonaté du Dogger (Fig. III-25 ; III-26). L'huile et le gaz générés dans le bassin carbonifère de Lorraine ou du Permien à Lhuître migrent *per ascensum* et s'emmagent au toit du Westphalien, dans le Stéphanien, le Buntsandstein et le Muschelkalk. La halite du Keuper constitue une barrière à la migration. Comme le début de l'expulsion a commencé durant le Permien, une partie de l'huile et du gaz générée dans Carbonifère fut perdue par dismigration. Quelques pièges formés par des petits horsts recouverts par une couverture d'argilite imperméable ont pu stocker de l'huile, comme à Forcelles et du gaz comme à Trois-Fontaines dans les grès ou dolomites du Muschelkalk. Cette migration est en accord avec les études réalisées par l'IFP sur le Bassin de Paris (Espitalié et al., 1987b; Poulet and Espitalié, 1987).

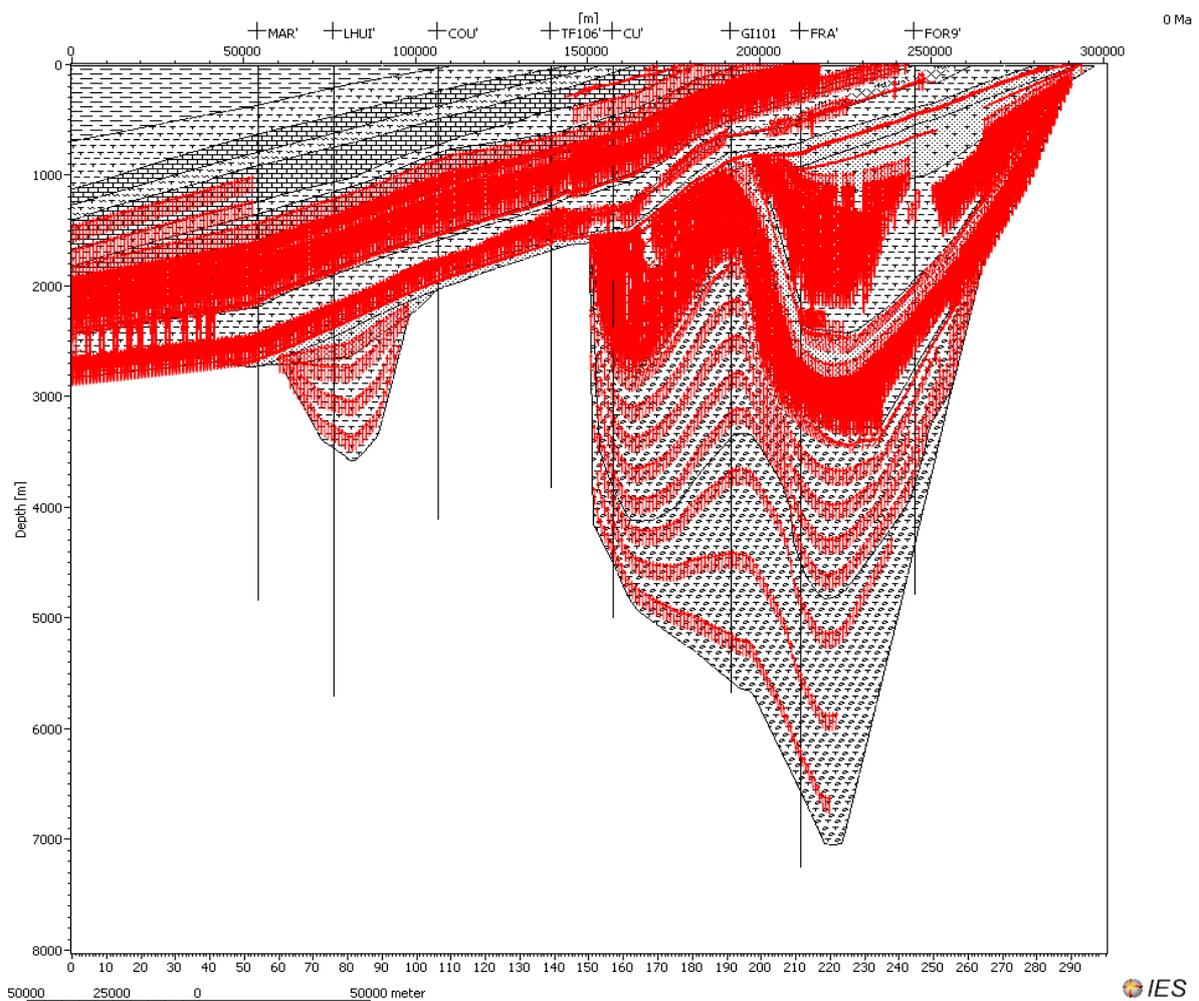


Figure III-25. Chemins de migration des gaz.

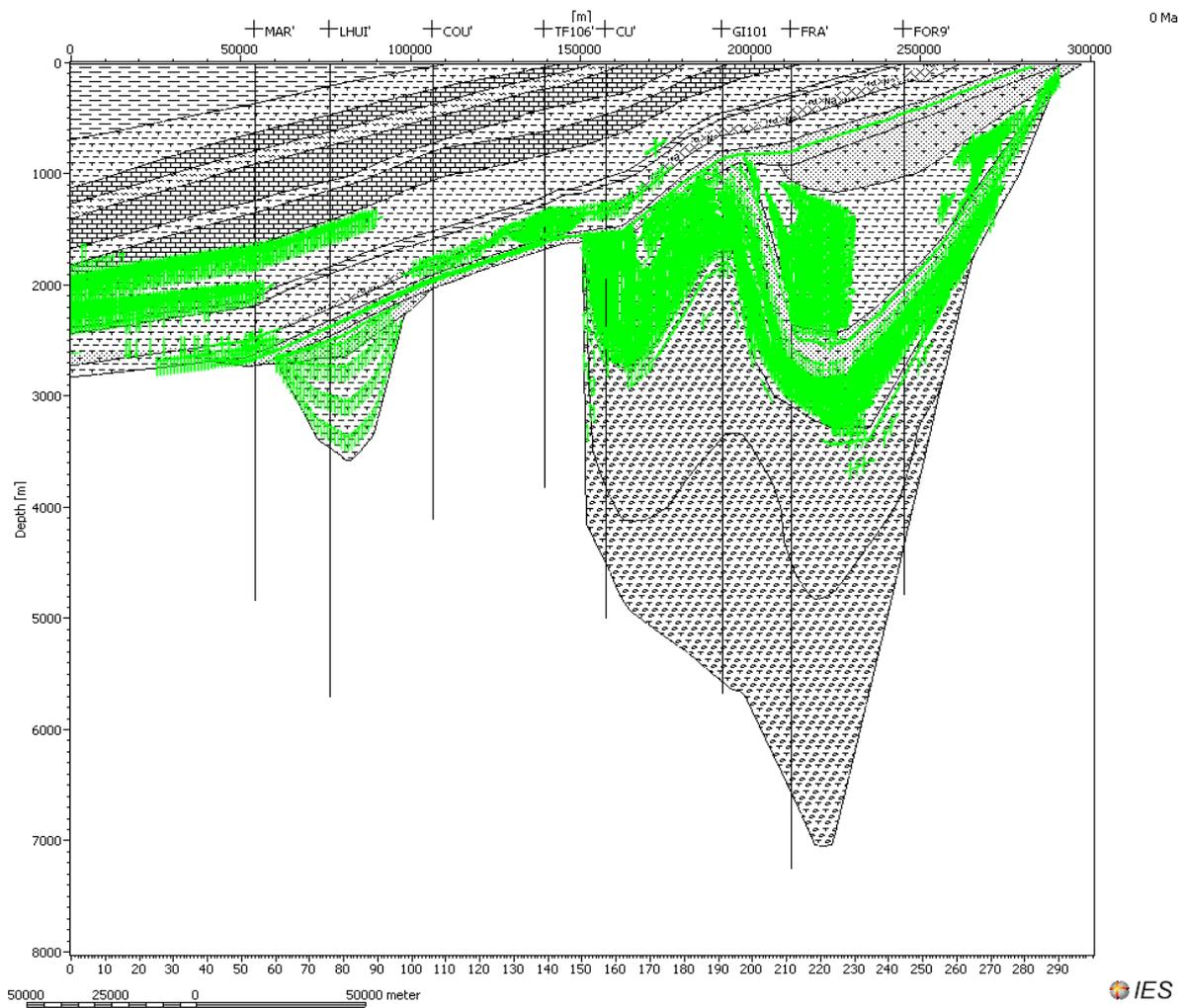


Figure III-26. Chemins de migration des huiles.

3. Discussion

3.1. Épaisseur de sédiments érodés et températures maximales d'enfouissement

Les études antérieures portant sur la thermicité des séries sédimentaires du Bassin de Paris ne sont pas consensuelles. L'analyse des matières organiques sédimentaires du Toarcien à l'affleurement à l'Est du Bassin de Paris démontre clairement leur immaturité, amenant plusieurs auteurs à conclure à l'absence de sur-enfouissement induit par d'éventuels dépôts crétacés (Tissot et al., 1971; Alpern & Cheymol, 1978; MacKenzie and McKenzie, 1983). L'analyse des biomarqueurs moléculaires au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien (prélevée au niveau du laboratoire de Meuse/Haute-Marne à des profondeurs variant de 350 à 500 m environ) a révélé également une forte immaturité qui est démontrée notamment par la présence de hopènes et de hopanes en configuration dite « biologique » $\beta\beta$, ainsi que par la prédominance de *n*-alcane impairs (Landais and Elie, 1997; Hautevelle, 2005). Les faibles températures maximales d'enfouissement obtenues par maturation artificielle du contenu organique de l'argilite ont amené à des conclusions similaires, c'est-à-dire que le sur-enfouissement des séries au niveau de la zone de transposition était nul ou négligeable (Landais and Elie, 1997). Cependant, l'étude microthermométrique des inclusions fluides piégées dans plusieurs phases authigènes (calcite, dolomite, quartz, K-feldspath) au sein des formations du Dogger, Rhétien et Keuper profondément enfouies au centre du bassin (~ 1200 à 2800 m) a montré des températures d'homogénéisation significativement supérieures aux températures actuelles. En particulier, tous les auteurs (Guilhaumou and Gaulier, 1991; Guilhaumou, 1993; Demars and Pagel, 1994; Worden et al., 1999; Gonçalves et al., 2010) mettent en évidence des T_h élevées, de 100 à 130 °C (non corrigées de la pression) au sein des dolomites en selle (dolomites baroques) en ciments dans les grès du Keuper.

Si l'on considère le puits de Donnemarie, une température de piégeage moyenne de 124 °C est obtenue à partir des données d'homogénéisation des inclusions fluides au sein des ciments dolomitiques, après correction de pression (Gonçalves et al., 2010), cette phase de cimentation étant interprétée comme contemporaine de l'enfouissement maximal. Cette température maximale de 124 °C est très proche de celle obtenue par la modélisation thermique 1D réalisée dans cette étude, de l'ordre de 120 °C (Fig. III-27). Les deux méthodes, indépendantes, convergent ainsi vers une même estimation des températures maximales pour le Keuper et donc vers une même épaisseur moyenne de craie érodée (300 m environ).

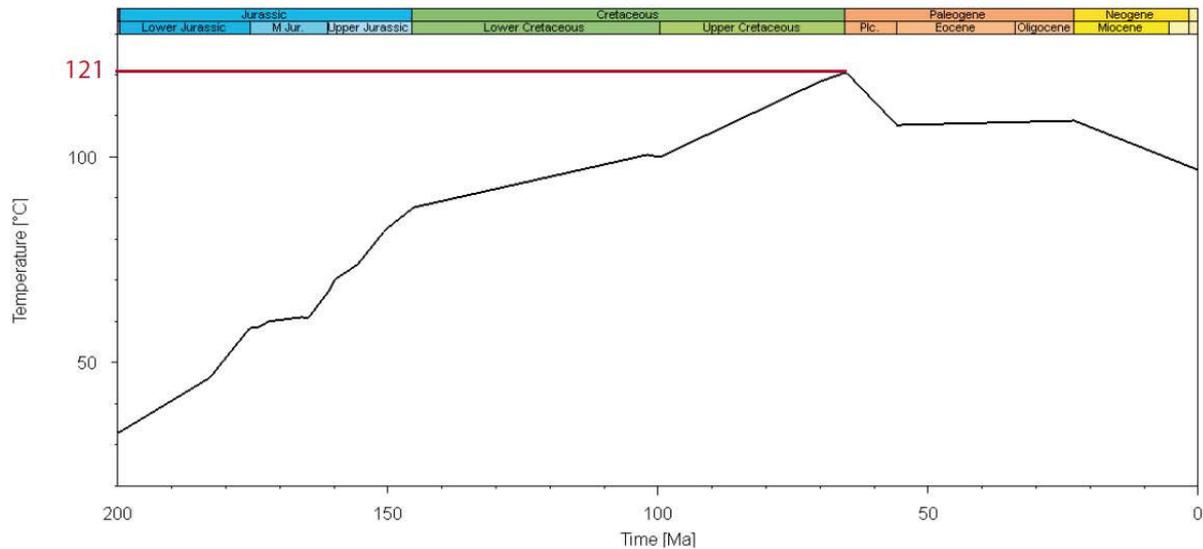


Figure III-27. Courbe d'évolution de la température d'enfouissement du Keuper en fonction du temps au niveau du forage de Donnemarie. Une température de 121 °C est atteinte à la fin du Crétacé.

D'après [Gonçalves et al. \(2010\)](#), un sur-enfouissement moyen de l'ordre de 300 m (craie du Crétacé supérieur) est à considérer pour expliquer les températures issues de l'étude des inclusions fluides. [Guilhaumou \(1993\)](#) propose une épaisseur érodée du même ordre (400 m). Cependant, les résultats issus de modélisations calibrées sur la matière organique ([Ménétrier et al., 2005](#)) ou sur les données des inclusions fluides ([Gonçalves et al., 2010](#)) tendent à montrer une augmentation de cette épaisseur érodée vers l'Est. Ainsi, [Gonçalves et al. \(2010\)](#) proposent des épaisseurs érodées de craie du Crétacé supérieur comprises entre 350 à 650 m au niveau de Troyes, tandis que [Ménétrier et al. \(2005\)](#) suggèrent des épaisseurs érodées atteignant 400 à 600 m au niveau de Saint-Dizier.

Les résultats obtenus par plusieurs méthodes indépendantes convergent pour une épaisseur de craie érodée de l'ordre de 200 à 400 m au niveau du forage profond EST433 à Montiers-sur-Saulx (cf. chapitre II). De plus, l'étude de la matière organique sédimentaire a mis en évidence une décroissance claire de la maturité thermique vers la bordure Est du bassin (cf. chapitre D). Ainsi, dans la modélisation 2D du bassin, l'épaisseur de craie a été considérée comme décroissante depuis le centre vers l'Est ([Fig. III-29](#)). Si l'on considère un enfouissement maximal des séries atteint à la fin du Crétacé subséquent aux dépôts campaniens à maastrichtiens (~ 65 Ma), l'épaisseur de craie totale au centre (puits de Donnemarie) est de l'ordre de 1000 m, dont environ 300 m ont été rapidement érodés, nécessairement avant les premiers dépôts tertiaires (Yprésien) dans cette région. Des épaisseurs érodées de l'ordre de 300 m sont considérées au niveau des forages de Culey et Gironville, proches d'EST433. Cette épaisseur diminue ensuite pour atteindre 200 m au niveau du forage de Francheville et 100 m au niveau de Forcelles. Ces résultats permettent de tracer la limite approximative entre les dépôts de craie d'épaisseur supérieure et inférieure à 100 m ([Fig. III-28](#)).

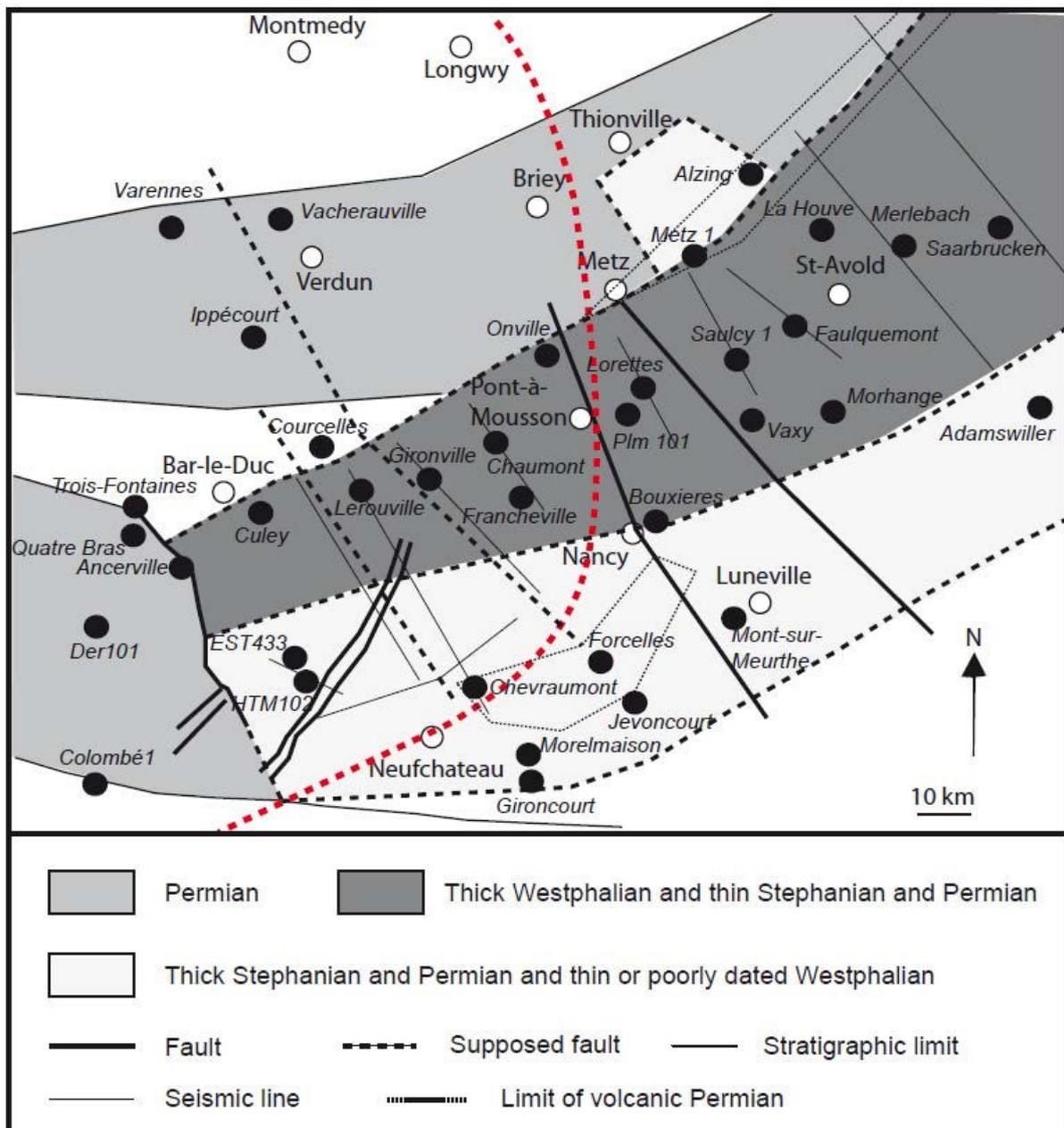


Figure III-28. Limite des dépôts de craie d'épaisseur supérieure et inférieure à 100 m (ligne pointillée rouge), replacée sur la carte des bassins d'âge Permien et Carbonifère de Lorraine.

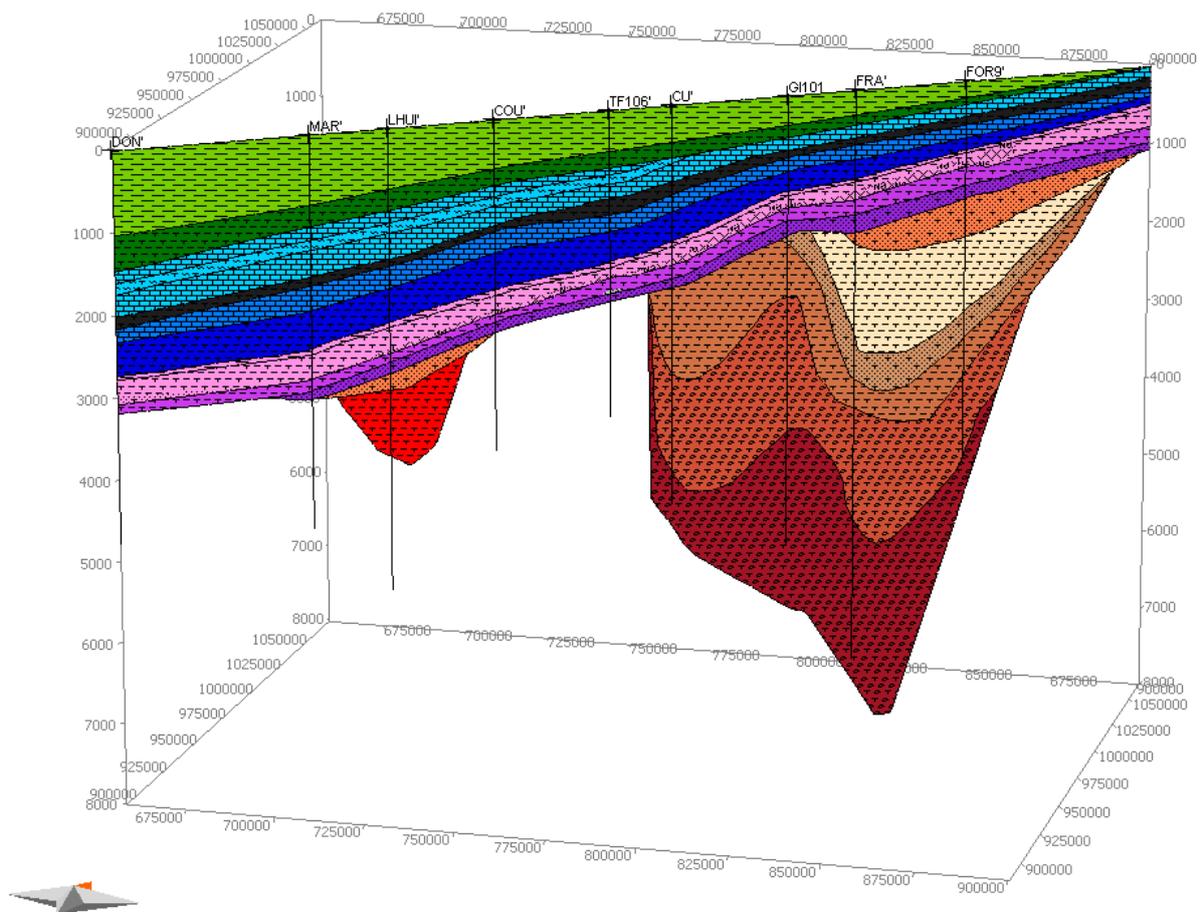


Figure III-29. Epaisseur de craie décroissant vers l'Est du bassin (géométrie supposée à ~ 65 Ma).

3.2. Apports de la prise en compte de la bordure Est du Bassin de Paris et des séries paléozoïques : quelle origine pour les hydrocarbures contenus dans les sédiments mésozoïques de l'Est du bassin ?

L'intégration dans une coupe 2D de plusieurs forages traversant les séries carbonifères et permienues ainsi que la couverture mésozoïque à l'Est permet de considérer les transferts (d'hydrocarbures, de chaleur...) entre les différents bassins. A l'Est, les séries mésozoïques sont essentiellement immatures. Au niveau des forages EST433, Culey et Gironville, les formations du Trias peuvent atteindre des températures suffisantes pour permettre la génération d'huile, mais les faibles teneurs en matières organiques et leurs natures (kérogène de type III largement prédominant) permettent d'écarter l'hypothèse, confirmée par la modélisation, d'une production significative dans ces niveaux. Ainsi, l'absence de sources potentielles dans le Mésozoïque, l'analyse des extraits organiques et des isotopes stables du carbone et de l'hydrogène ($\delta^{13}\text{C}$ et δD) ont permis de proposer que les petits gisements de Forcelles (huile) et Trois-Fontaines (gaz) provenaient de roches sources carbonifères

(Espitalié et al., 1987b). Les résultats apportés par la modélisation 2D de cette étude permettent d'aboutir à des conclusions similaires. De ce fait, le piégeage des hydrocarbures essentiellement gazeux à Trois-Fontaines a pu se produire dès le Jurassique. Concernant l'huile de Forcelles, ce piégeage a pu se produire au Crétacé. Ces accumulations seraient ainsi antérieures à celles du centre du bassin ayant pour origine les matières organiques du Toarcien inférieur, principalement et où la mise en charge des réservoirs s'est essentiellement produite durant le Tertiaire.

Il est à noter que de faibles concentrations de gaz ont été détectées au sein des argilites du Callovo-Oxfordien à Bure. Les analyses isotopiques de ce gaz montrent qu'il serait essentiellement d'origine thermogénique (Prinzhofer et al., 2009). Des transferts diffusifs verticaux depuis le Trias voire depuis le Permien et le Carbonifère sous-jacent sont à exclure du fait de l'épaisseur importante de halite qui constitue une barrière ultime à la migration par diffusion. Des transferts *via* des discontinuités importantes (faille de la Marne, ou graben de Gondrecourt) pourraient être invoqués. Une génération *in situ* de ces gaz au sein des argiles du Callovo-Oxfordien est à exclure, puisque cette formation n'a jamais subi de températures supérieures à 50 °C. Egaleme nt, le Toarcien dans la région de Bure n'a pas atteint la fenêtre à huile. Les résultats de cette modélisation montrent que d'importants transferts latéraux de gaz ont pu se produire durant le Tertiaire principalement, depuis le centre du bassin vers l'Est. Une hypothèse supplémentaire serait ainsi une roche mère toarcienne au niveau du centre du bassin, ayant été portée à des températures suffisantes pour permettre la génération de faibles quantités de gaz précoce, ayant pu migrer ensuite latéralement. Ce gaz a pu s'accumuler dans différentes formations sédimentaires, notamment le Callovo-Oxfordien par processus diffusifs. La modélisation thermique ne permettant pas de visualiser les très faibles quantités de gaz contenus dans le Callovo-Oxfordien, cette approche est ainsi limitée et d'autres techniques, notamment géochimiques, permettraient d'apporter des arguments supplémentaires.

Partie 2 :
Interactions
Fluides / Roches

Sommaire

Problématiques et objectifs	152
CHAPITRE IV : Evolution paléo-hydrologique des aquifères du Jurassique moyen et supérieur : signatures isotopiques (O, C, Sr) des calcites authigènes	155
Article: <i>Independent paleo-water flow through an aquifer/aquitard system: an isotopic study of calcite cements in the Jurassic formations of the eastern Paris Basin</i>	158
CHAPITRE V : Evolution de la composition des eaux porales dans les aquifères jurassiques : salinités et rapports D/H des inclusions fluides dans les minéraux authigènes (calcite, quartz, célestine)	182
Article: <i>Drastic changes in porewater composition through time: salinity and D/H of fluid inclusion water in authigenic minerals (Jurassic limestones, eastern Paris Basin, France)</i>	184
CHAPITRE VI : Les terres rares, traceurs des interactions fluides/roches	208
Article: <i>Rare earth elements in low-temperature (< 60 °C) authigenic carbonates and bulk rocks from the Jurassic series of the eastern Paris Basin, France</i>	210
CHAPITRE VII : Authigenèse minérale dans les grès du Trias	226
Article: <i>Extensive mineral authigenesis in Triassic sandstones from the Paris Basin: which thermal and fluid history ?</i>	228
CHAPITRE VIII : Datations K – Ar des illites authigènes	243
Article: <i>Dating fluid flow in a shallow sedimentary basin: the key contribution of K-Ar dating of authigenic illite</i>	245

Problématiques et objectifs

Les formations sédimentaires montrent, selon leurs minéralogies, leurs contenus en matières organiques, ainsi que leurs caractéristiques pétrophysiques, des propriétés rhéologiques, thermiques et hydrauliques contrastées, formant ainsi un système compartimenté. La succession lithologique du Mésozoïque de l'Est du Bassin de Paris est constituée de couches sédimentaires de natures très variées, en particulier au regard du couple porosité / perméabilité. Ainsi, au niveau de la zone d'étude de l'Andra, plusieurs niveaux aquifères individualisés sont reconnus, isolés par la présence de formations très peu perméables à imperméables. Ces aquitards sont principalement constitués de formations argileuses, évaporitiques ou de carbonates indurés. Les niveaux transmissifs sont parfois assez difficiles à définir en 3D car ils présentent des variations latérales. Si l'on exclue l'aquifère superficiel du Tithonien (calcaires du Barrois), principalement affecté par la dissolution karstique, trois grandes unités lithologiques peuvent être considérées comme aquifères :

- L'Oxfordien, où sept horizons poreux sont définis,
- Le Bathonien, avec deux niveaux poreux principaux,
- Le Buntsandstein, aquifère gréseux profond.

Les eaux percolant dans les aquifères calcaires de l'Oxfordien et du Dogger sont d'origine météorique, assez fortement modifiées par les interactions avec le milieu (Rebeix et al., 2011; Linard et al., 2011), du fait de leurs temps de résidence importants (Lavastre et al., 2010). Les transferts de solutés dans ce système sont essentiellement diffusifs au travers des argiles du Callovo-Oxfordien, tandis que dans les niveaux carbonatés, la diffusion et la dispersion advective dominent (Lavastre et al., 2005, 2011). Les signatures géochimiques et isotopiques (Giannesini, 2006) montrent que les échanges entre les deux aquifères sont très limités et doivent être considérés comme des systèmes hydrogéologiques distincts.

Les eaux provenant de l'aquifère triasique, prélevées à environ 1900 m de profondeur, présentent une contribution météorique prédominante, probablement mélangée à une saumure résiduelle dont l'origine n'est pas clairement établie. L'aquifère triasique est isolé des niveaux poreux du Jurassique moyen et supérieur par plus de 1000 m de sédiments peu perméables (principalement des argiles et marnes) à imperméables (halite du Keuper) (Marty et al., 2003). Les venues d'eau en forage restent de faibles importances et très localisées. Ceci est dû au fait qu'un volume considérable de roche a été cimenté au cours de l'histoire du bassin, et montre à présent des porosités et perméabilités faibles. La réduction de porosité des formations résulte de la compaction mécanique et chimique ainsi que de la précipitation de minéraux authigènes au sein de l'espace poral et des fractures. Ces minéraux authigènes sont le plus souvent les seuls témoins d'une percolation de fluide en déséquilibre chimique avec la roche et constituent ainsi des outils précieux pour la reconstruction de l'histoire hydrologique du bassin. Cette partie présente l'étude pétro-géochimique des phases minérales authigènes ayant cimenté les aquifères carbonatés du Jurassique supérieur et moyen et l'aquifère silicoclastique du Trias inférieur, dans l'objectif de contraindre l'histoire paléo-hydrologique de l'Est du Bassin de Paris.

Cette partie comprend cinq chapitres, les trois premiers étant consacrés aux processus de colmatage au sein des unités carbonatées jurassiques, tandis que les deux derniers concernent l'aquifère du Trias inférieur.

CHAPITRE IV : Evolution paléo-hydrologique des aquifères du Jurassique moyen et supérieur : signatures isotopiques (O, C, Sr) des calcites authigènes

Les calcites authigènes colmatant des fissures ou géodes dans les aquifères de l'Oxfordien et du Dogger ont été prélevées en forage et à l'affleurement, dans le but de préciser l'origine et les transferts des fluides à l'origine des cristallisations à l'échelle régionale. Les compositions isotopiques en oxygène, carbone et strontium acquises dans le cadre de cette étude sont comparées aux données disponibles sur le même type de matériel par les mêmes laboratoires de recherche. Une telle approche révèle que les fluides ayant percolé dans les aquifères sus- et sous-jacents à la couche hôte callovo-oxfordienne montrent des origines et des chemins de migration différents.

CHAPITRE V : Evolution de la composition des eaux porales dans les aquifères jurassiques : salinités et rapports D/H des inclusions fluides dans les minéraux authigènes (calcite, quartz, célestine)

Les inclusions fluides piégées au sein des phases minérales secondaires de basses températures (< 60 °C) dans l'Oxfordien et le Dogger ont été analysées par spectroscopie Raman pour l'estimation de la chlorinité des fluides. Les eaux piégées ont été extraites par écrasement et analysées par spectrométrie de masse pour la détermination des rapports isotopiques de l'hydrogène. La percolation d'une saumure (eau dont la salinité excède celle de l'eau de mer moyenne) est à l'origine des premières générations de calcite du Dogger ainsi que des paragenèses à quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien. La chlorinité et les isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène permettent de retracer l'évolution physico-chimique des fluides dans chaque aquifère.

CHAPITRE VI : Les terres rares, traceurs des interactions fluides-roches

L'analyse chimique des roches et de calcites authigènes par ICP-MS ainsi que des analyses *in situ* par ablation laser-ICP-MS ont permis la détermination des spectres de terres rares et leur exploitation en terme de processus de transferts. La distribution des terres rares dans les carbonates est héritée de l'eau de mer, et est plus ou moins modifiée selon le contenu en minéraux terrigènes. Les spectres de terres rares des calcites et des dolomites authigènes reflètent ceux des roches encaissantes, les transferts de ces éléments résultants de processus de dissolution / recristallisation à très petite échelle. L'absence d'anomalie négative en cérium semble un bon indicateur de cristallisation en environnement réducteur. Les calcites en remplissage de fractures conservent cette anomalie héritée des roches encaissantes, marquant ainsi des cristallisations en milieu plus ouvert et oxydant.

CHAPITRE VII : Authigenèse minérale dans les grès du Trias

L'aquifère silicoclastique du Trias (faciès Buntsandstein) a été intensément affecté par les processus de dissolution / recristallisation. La présence de surcroissances de quartz et de feldspath potassique (adulaire) précède la cristallisation d'illite. Ce dernier minéral présente deux habitus, en plaquette hexagonale en surcroissance de particules détritiques et en filaments au sein de l'espace poral (« hairy-illite »). Ces morphologies d'illites sont également observées dans les grès à l'affleurement. Cette authigenèse est analogue à celle observée dans de nombreuses formations gréseuses permienne et triasiques à l'échelle de l'Europe de l'Ouest.

CHAPITRE VIII : Datation K-Ar des illites authigènes

Des échantillons carottés des grès du Trias enfouis à 1800 – 2000 m de profondeur ont été traités par cycles de gel / dégel puis par ultracentrifugation afin d'extraire les fractions les plus fines (jusqu' à $< 0.02 \mu\text{m}$). Ces différentes fractions ont été analysées par diffraction des rayons X, analyse élémentaire et isotopique (isotopes stables de l'oxygène) et datées à l'aide de la méthode K – Ar. Les âges obtenus sont contemporains d'anomalies thermiques liées aux périodes d'ouverture de l'Atlantique Nord. Cette étude suggère que des anomalies de grandes longueurs d'ondes peuvent influencer l'évolution diagénétique de bassins sédimentaires géographiquement éloignés de zones de compression ou d'extension, au sein d'aires considérées comme relativement « stables ».

CHAPITRE IV :

Evolution paléo-hydrologique des aquifères du Jurassique moyen et supérieur : signatures isotopiques (O, C, Sr) des calcites authigènes

Contexte et objectifs :

Les argilites du Callovo-Oxfordien sont encaissées par deux unités carbonatées: l'Oxfordien et le Dogger calcaire. Les profils sismiques et forages réalisés au niveau de la zone de transposition ont permis, par une étude couplée de description aux affleurements, de préciser l'architecture de ces corps sédimentaires (Carpentier et al., 2007, 2010; Vincent, 2001 sur l'Oxfordien calcaire ; Brigaud, 2009 sur le Dogger calcaire ; ANDRA, 2001, 2005). Les niveaux à grainstone oolitique, ainsi que les calcaires à polypiers, constituent des zones transmissives. Cependant, l'essentiel de la porosité a été comblé par la précipitation de ciments majoritairement carbonatés, de sorte que les perméabilités actuelles de ces formations sont très faibles, hormis pour quelques niveaux localisés constituant des horizons poreux (HP) (Linard et al., 2011).

Dans l'objectif de comprendre l'origine des fluides parents, l'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène des calcites authigènes a été réalisée dans le cadre de nombreux travaux sur l'Oxfordien calcaire (Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2007; Carpentier et al., 2009) et le Dogger (Hibsch et al., 2005; Brigaud et al., 2009). Ces études successives ont mis en évidence l'origine météorique des ciments de l'Oxfordien dans les niveaux à polypiers (les ciments en remplissage de la porosité intergranulaire, de fractures ou de géodes ont une origine commune); en ce qui concerne le Dogger, Brigaud et al. (2009) ont documenté un appauvrissement en ^{18}O depuis les premières générations de ciments (enrichis en isotopes lourds) jusqu'au dernier stade – possiblement tertiaire – interprétés comme d'origine météorique. Cette évolution est interprétée soit comme une transition progressive de l'équilibre isotopique eau / roche, les premiers fluides étant très équilibrés, soit comme une transition dans la composition du fluide, les premiers fluides étant d'origine mixte marin/météorique; cette dernière hypothèse est privilégiée.

En ce qui concerne les isotopes du strontium, plusieurs études ont montré des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevés dans les ciments calcitiques (Maes, 2002; Hibsch et al., 2005; Brigaud et al., 2009). Cet enrichissement en ^{87}Sr a été interprété comme le témoin d'une contribution de fluides plus profonds (Maes, 2002; Brigaud et al., 2009) ayant interagi avec les séries silicoclastiques du Trias inférieur (aquifère du Buntsandstein). Enfin, l'étude des remplissages calcitiques de failles à l'échelle régionale a démontré l'origine météorique systématique des eaux-parentes, ainsi que l'importance de l'hydrodynamisme sur les signatures en O et C (les calcites tendent à être plus appauvries en ^{18}O en bordure des accidents majeurs, tels que les failles de Neufchâteau ou de Gondrecourt, et présentent également des signatures en carbone plus distinctes que celles des encaissants; André et al., 2010).

Ce chapitre présente une étude intégrée comparant les données isotopiques sur ciments calcitiques dans l'Oxfordien et dans le Dogger. Les objectifs de ce travail sont :

- (1) de comprendre l'origine des paléo-fluides, les processus de cristallisation et les chemins de migration,
- (2) d'interpréter les anomalies en ^{87}Sr ,
- (3) de comparer les signatures isotopiques des paléo-fluides à l'origine des cimentations (i) entre les deux unités calcaires du Jurassique moyen et supérieur et (ii) avec les eaux souterraines actuelles.

Echantillonnage et méthodes :

28 échantillons ont été prélevés sur les séries jurassiques carottées par 4 forages au sein de la zone de transposition. Il s'agit des forages PPA (6 échantillons), PAX (2 échantillons), EST205 (4 échantillons) et EST433 (16 échantillons). Les calcites authigènes en remplissage de géodes ou fractures ainsi que leurs roches encaissantes ont été analysées au laboratoire *Géosciences* à Rennes pour les isotopes stables de l'oxygène et du carbone (coll. Philippe Boulvais) et au laboratoire *GIS* à Nîmes pour les isotopes du strontium (coll. Isabelle Techer). Ces nouvelles données ont été compilées avec des études antérieures, les analyses ayant été réalisées sur le même type d'échantillon (calcite de remplissage de fractures ou géodes) par les mêmes laboratoires en respectant les mêmes protocoles analytiques. Afin de mettre en relation toutes ces données isotopiques, les profondeurs en forage ont été normalisées à celles du forage HTM102. Vingt échantillons prélevés à l'affleurement ont été analysés suivant la même méthodologie.

Principaux résultats :

La corrélation des données isotopiques O, C et Sr apporte de nouvelles interprétations quant à l'évolution paléo-hydrologique de la zone d'étude :

- L'origine du carbone des calcites authigènes est essentiellement locale, le carbone étant hérité des processus de dissolution – recristallisation. Les variations du signal $\delta^{13}\text{C}$ des roches encaissantes traduisent des changements paléo-environnementaux et l'écart avec les signatures des ciments est typiquement inférieur à 1 ‰ PDB.
- Un fort contraste de composition en ^{18}O est mis en évidence entre les ciments de l'Oxfordien et ceux du Dogger. Les $\delta^{18}\text{O}$ des calcites de l'Oxfordien sont très homogènes, traduisant un épisode unique de cristallisation relativement brutal (« crise » de percolation de fluide). A l'inverse, les $\delta^{18}\text{O}$ des calcites dans le Dogger sont très disparates et confirment les résultats de [Brigaud et al. \(2009\)](#). Le Dogger n'a été affecté que par quelques micro-fissures d'âge probablement tertiaire, colmatées par des calcites appauvries en ^{18}O , d'origine météorique. Ainsi, l'Oxfordien et le Dogger ont eu une évolution paléo-hydrologique indépendante.

- Les anomalies en ^{87}Sr sont interprétées comme résultantes de la dynamique des circulations de fluides: plus les rapports fluides / roches sont élevés, plus les calcites « impriment » les signatures en strontium des fluides-parents. Les paléo-fluides ayant percolé dans les deux aquifères calcaires étudiés étaient, contrairement aux eaux souterraines actuelles, en déséquilibre isotopique vis-à-vis du strontium avec leurs roches encaissantes. L'hypothèse privilégiée concernant la source de strontium radiogénique est une interaction avec les sols ou avec des séries silicoclastiques ou cristallines en surface et sub-surface sous un régime de percolation à fort dynamisme. Une contribution importante d'eaux souterraines du Trias inférieur est peu probable, sur la base de la composition des eaux actuelles, enrichies en isotopes lourds de l'oxygène, ce qui est incompatible avec les signatures des calcites de remplissage.
- Les signatures isotopiques des calcites colmatant les failles d'âge tertiaire à l'affleurement sont identiques à celles des calcites de colmatage de l'Oxfordien.

Independent paleo-water flow through an aquifer/aquitard system: an isotopic study of calcite cements in the Jurassic formations of the eastern Paris Basin (France)

Thomas BLAISE^{1,2,*}, Philippe BOULVAIS³, Isabelle TECHER⁴, Michel CATHELINÉAU¹,
Marie-Christine BOIRON¹, Alexandre TARANTOLA¹, Philippe LANDREIN²

¹ G2R, Université de Lorraine, CNRS, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² Andra, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France

³ Géosciences Rennes, UMR 6118, Université Rennes 1 - CNRS, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

⁴ CEREGE, Laboratoire GIS, Universités de Nîmes et d'Aix-Marseille, CNRS-UMR 7330, Parc Scientifique et Technique Georges Besse, 150 rue Georges Besse, 30035 Nîmes, France

* Corresponding author : Thomas Blaise, G2R, Faculté des Sciences, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France. e-mail : thomas.blaise@univ-lorraine.fr

Abstract

Widespread calcite cementation by past water circulation has induced a significant porosity/permeability loss of the Jurassic limestones from the eastern Paris Basin. The Upper and Middle Jurassic interlayered aquifers are apart from each other by the Callovian-Oxfordian claystone unit. In order to decipher the origin of the fluids involved in the cementation of limestones, calcite crystals filling vugs and fractures were systematically sampled from boreholes and analyzed to determine their oxygen, carbon and strontium isotope compositions ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). The Oxfordian limestone unit was affected by large scale circulation of fresh meteoric waters. The remarkable homogeneity of stable isotope contents suggests that recrystallization occurred under rather low temperature conditions (30 ± 10 °C). By contrast, newly-formed calcite within the underlying Middle Jurassic limestones displays a wide range of oxygen isotope values ($\delta^{18}\text{O} = 18.6 - 25.6$ ‰ v-SMOW), suggesting that some calcite cements may have crystallized from water of mixed marine and meteoric origin. In each aquifer, paleowaters were enriched in radiogenic strontium. The results argue for an open system for the Oxfordian at the time of cementation, while the Middle Jurassic limestones evolved independently, being more isolated from the surface by the overlying 150 m – thick Callovian-Oxfordian claystones. A consequence of cementation is the decrease in

the water/rock ratio with time, which has induced a progressive strontium isotopic equilibrium between groundwaters and their host limestones. Finally, isotopic data from lateral equivalent outcropping calcite infillings confirm the impact of the Cenozoic tectonic activity in the eastern Paris Basin, which has induced large scale meteoric water circulation and correlative calcite crystallization in the Jurassic limestones, especially in the Oxfordian unit.

Keywords: Paris Basin, Jurassic, calcite, stable isotopes, strontium isotopes, paleohydrology.

Introduction

In shallow-buried sedimentary basins, low-temperature fluid flow events can significantly affect the porosity/permeability properties of aquifer units, especially within limestones through the precipitation of calcite cements (Hendry, 1993; Brigaud et al., 2010). The understanding of the cementation processes requires looking for the parent-fluid origin and for this purpose, the isotopic composition of calcite cements is an essential tool (Brand and Veizer, 1980; Joseph et al., 2012).

In the eastern Paris Basin, the Oxfordian (Upper Jurassic) and Bathonian to Bajocian (Middle Jurassic) carbonate platforms have been intensively cemented, despite rather low burial (< 1000 m) (Clauer et al., 2007). These limestones units are apart from each other by a 150 m thick succession of Callovian - Oxfordian (COx) clay-rich rocks (present day depth between ~ 400 m and 550 m). These claystones are currently under investigation by the French national radioactive waste management agency (Andra).

The chemical and isotopic signatures of present-day groundwater percolating through the porous levels of Oxfordian and Middle Jurassic limestones have been extensively monitored in and around the Underground Research Laboratory (URL) area (Buschaert et al., 2007; Linard et al., 2011; Rebeix et al., 2011). The stable isotope composition of these waters reveals a meteoric origin (Gianessini, 2006; Rebeix et al., 2011; Linard et al., 2011). Water residence times were estimated on the basis of geochemical tracers of about 10 ka for the Oxfordian aquifer and several hundred thousand years in the Middle Jurassic (Lavastre et al., 2010). This implies a recharge of the aquifers under different paleoclimatic conditions. The extremely low-permeable Callovian-Oxfordian claystones prevent any connection between the aquifers which, as a result, should be considered as isolated hydrological systems (Lavastre et al., 2010, 2011). However, chemical exchanges of gas and solutes through the Callovian-Oxfordian claystones occur by diffusion (Lavastre et al., 2005; Rebeix et al., 2011, Battani et al., 2011; Fourré et al., 2011; Bencenouci et al., 2011; Mazurek et al., 2011), this process being responsible of the entire replacement of the original porewater (Gianessini, 2006).

With the exception of early cementation in phreatic or vadose environments, most of the initial porosity of the limestones is filled by successive stages of calcite precipitation (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009). Geochemical characterization of calcite cements have been conducted by several authors, mainly using oxygen and carbon stable isotopes (Buschaert et al., 2004; Hibsich et al., 2005; Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009) and strontium isotopes (Maes, 2002; Hibsich et al., 2005; Brigaud et al., 2009). Two stages of late calcite (otherwise named “blocky calcite”) were identified in the Oxfordian (Vincent et al., 2007) and

their stable oxygen isotope ratios were interpreted as derived from low temperature meteoric water (Vincent et al., 2007; Buschaert et al., 2004). Regarding the Middle Jurassic limestones, 3 successive calcite stages were identified by Brigaud et al. (2009). According to their $\delta^{18}\text{O}$ values, the two first generations may have precipitated from mixed marine and meteoric water or highly buffered meteoric water, whereas the last generation is strictly of meteoric origin. Vincent et al. (2007) and Brigaud et al. (2009) have linked these meteoric cementation with two periods of emersions of the eastern part of the Basin during Lower Cretaceous (late Cimmerian unconformity, LCU, followed by the late Aptian unconformity, LAU), which may have allowed the intrusion of meteoric water within the Jurassic sediments. This conceptual model invoked a paleo-recharge area near the Ardennes massif, where large denudation of Jurassic carbonates have lead to CaCO_3 -buffered waters, which have then percolated and cemented the aquifers. Alternatively, André et al. (2006; 2010) studied the regional paleostress evolution from microtectonic criteria. Their results emphasize the successive Pyrenean s.l. (Eocene-Oligocene) and Alpine (Miocene-Pliocene) orogenies, as well as the Oligocene extensional event, have engendered large circulation of meteoric water at the regional scale and correlative calcite crystallization. Calcite cements interpreted as Cenozoic in age display higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios than host marine limestones. Thus, ^{87}Sr -enriched calcite has been assumed to be derived from the contribution of upward migrations of deep Triassic groundwaters (Maes, 2002; Brigaud et al., 2009), as it has been described in the center part of the basin (Worden and Matray, 1995). Vug-filling calcite crystals from Andra well cores were recently subjected to U-Pb dating (Pisapia et al., 2011). Six authigenic calcite crystals from the Oxfordian limestones were dated at 33.2 ± 5.5 Ma (Eocene-Oligocene). By contrast, 2 older ages were found from 4 geodic calcite samples in the Middle Jurassic, at 149.2 ± 5.8 Ma (Kimmeridgian - Tithonian) and 99.1 ± 1.9 Ma (Albian - Cenomanian).

Despite these works, the spatial extension of paleowater flow, the specific origin of water involved in calcite crystallization as well as its physical-chemical properties remains uncertain (Dublyansky, 2004). Furthermore, diagenesis in each limestone unit has been studied independently and no integrated study of the whole Jurassic succession has been attempted so far. The paleohydrologic evolution of the studied area for the disposal of radioactive wastes is however of major importance for the understanding of present-day water circulations and to evaluate the efficiency of the host formation as a hydrogeological barrier during the past (Mazurek, 1999; Blyth et al., 2000; Sandström and Tullborg, 2009; Dublyansky and Spötl, 2010; de Haller et al., 2011; Drake et al., 2012).

In 2008, Andra drilled a 2000 m deep borehole in the vicinity of the URL for complementary investigation of the thermal, hydrological and chemical characteristics of sediments below the target COx formation. It penetrates the Mesozoic sedimentary sequence down to the Triassic conglomerates and provides new core samples of the Jurassic limestones. In order to precise the specificity of each water regime involved in the cementation of both the Upper and Middle Jurassic limestones, oxygen, carbon and strontium isotopic analyses were carried out on calcite crystals and bulk host rocks taken from the 2000 m deep borehole and from natural outcrops. These new data have been compiled with previous analyses from numerous other wells drilled at the vicinity of the URL.

Geological setting

The intracratonic Meso-Cenozoic Paris Basin was initiated after a general collapse of the Variscan massif during Permian times (Mégnién et al., 1980). A westward shift of the subsidence towards the present day center of the Basin occurred during late Triassic (Carnian), which leads to the monocline structure observed presently (Fig. IV-1A). The eastern Paris Basin sedimentary formations gently dip to the West and show only few evidence of deformation.

Triassic sediments consist of fluvial siliciclastic deposits (Buntsandstein facies) grading into shallow-water marine carbonates (Muschelkalk facies) and evaporites (Keuper facies). The Lower Jurassic sedimentary formations consist mainly of marls and shales deposited during the Carnian to Toarcian stratigraphic cycle (Guillocheau et al., 2000). This period corresponds to a large opening of the Basin and to a transgression of the Tethys sea from the East. The early Bajocian marked the transition to a vast carbonate environment (Durllet and Thierry, 2000), with the deposition of oobioclastic sediments together with coral buildups. A major facies change occurred at the early / late Bajocian transition, with mixed carbonate (ooid-dominated) and siliciclastic sedimentation (Brigaud et al., 2009b). A new carbonate ramp then developed in the northeastern Paris Basin during the Bathonian, with typical inner ramp depositional environment (oolitic shoal or lagoon). A general drowning of the platform resulting in deposition of clay-rich sediments started during the Callovian and lasted until the early Oxfordian. The depositional environment gradually gets back to carbonate sedimentation during the Middle Oxfordian, with reefal-dominated and oolitic limestones. Lowstand relative sea-level favors the increase of siliciclastic inputs at the beginning of the late Oxfordian (Carpentier et al., 2010). A major carbonate crisis occurred at the Oxfordian/Kimmeridgian transition (Lefort et al., 2011), with marls dominated sedimentation, coming next with a mixed carbonate and siliciclastic ramp environment during the Tithonian. During late Cimmerian and late Aptian, two stages of emersion associated with erosion occurred (Quesnel, 2003), as a result of both eustatic sea-level drop and distant influence of rift shoulder uplifts due to the North Atlantic rifting (Ziegler, 1990). A large transgression occurred in late Cretaceous times resulting in the deposition of chalk. The eastern basin margin definitively emerged and undergone weathering and erosion during the Cenozoic, allowing the progressive exhumation of the underlying Jurassic and Triassic sediments, which presently crop out in the study area.

The tectonic history in this part of the Basin was summarized by André et al. (2010). During the Cenozoic, the basin was submitted to a series of tectonic events linked to the Pyrenean and Alpine orogenies, as well as extensional movements symmetric and synchronous of the continental rifting of the Rhine graben, such as the Gondrecourt graben, which limits the URL area (Fig. IV-1B, IV-1C). Major faults, inherited from the Hercynian orogeny may also have been active during the Mesozoic and then reactivated by the Pyrenean and Alpine stages (André et al., 2010). Several episodes of thermal anomalies linked to the rifting of the central Atlantic Ocean are also well known in western Europe. Major hydrothermal events occurred during the Jurassic (190-170 Ma and ~ 150 Ma) resulting in Pb-Zn-Ba-F and U mineralizations along the margins of the basin, and in the Armorican, Central and Morvan massifs (Lancelot et al., 1984; Bonhomme et al., 1987; Respaut et al., 1991; Cathelineau et

al., 2004; 2012), as well as widespread illitisation in Permian and Triassic sandstones (Clauer et al., 1995). Other major extensional events favoring fluid circulations are known at ~ 120 Ma and 80 Ma (Clauer et al., 1995, 1996). All these events coincide with an increase in the subsidence rate in the Paris Basin (Ferry et al., 2007).

Sampling

Strategy

The 2000 m deep borehole (EST433) offers a unique opportunity to study the large scale vertical variation of fluid regime. In this borehole, we selected samples coming from the Bajocian-Bathonian and the Oxfordian series, *i.e.*, samples located immediately below and above the clayey COx formation targeted for radioactive waste disposal. We also re-sampled older boreholes which cut across the COx formation. The third dimensional view is obtained by sampling of rocks of the same age coming from natural outcrops.

Core samples

Within the framework of this study, 28 Jurassic core samples were collected, coming from the wells PPA (6 samples), PAX (2 samples), EST205 (4 samples) and EST433 (16 samples). All studied boreholes are drilled in the URL area (Fig. IV-1, Table IV-1 and IV-2).

Samples consist of pure calcite infilling fractures or vugs in limestones. Due to the limited amount of these infillings in coring, strontium and oxygen/carbon isotopes ratios could not have been systematically determined on the same samples. Bulk calcite analyses in host rocks are almost always associated with the analyses of authigenic calcite infillings.

Outcrop samples

In order to specify the lateral extent of fluid flows involved in calcite precipitations, 20 outcrop samples were investigated (Fig. IV-1, Table IV-3 and IV-4): 5 fracture-filling calcite crosscutting the Upper Oxfordian to Lower Kimmeridgian limestones, at the eastern flank of the Gondrecourt graben (Augeville); 4 fracture-filling calcite within the Upper Oxfordian limestones near Leurville; 6 vugs-filling calcite in Bajocian limestones at the Sommerecourt quarry, close to the so-called “Vittel fault” and 5 fracture-filling calcite samples crosscutting the Bajocian grainstones at Removille.

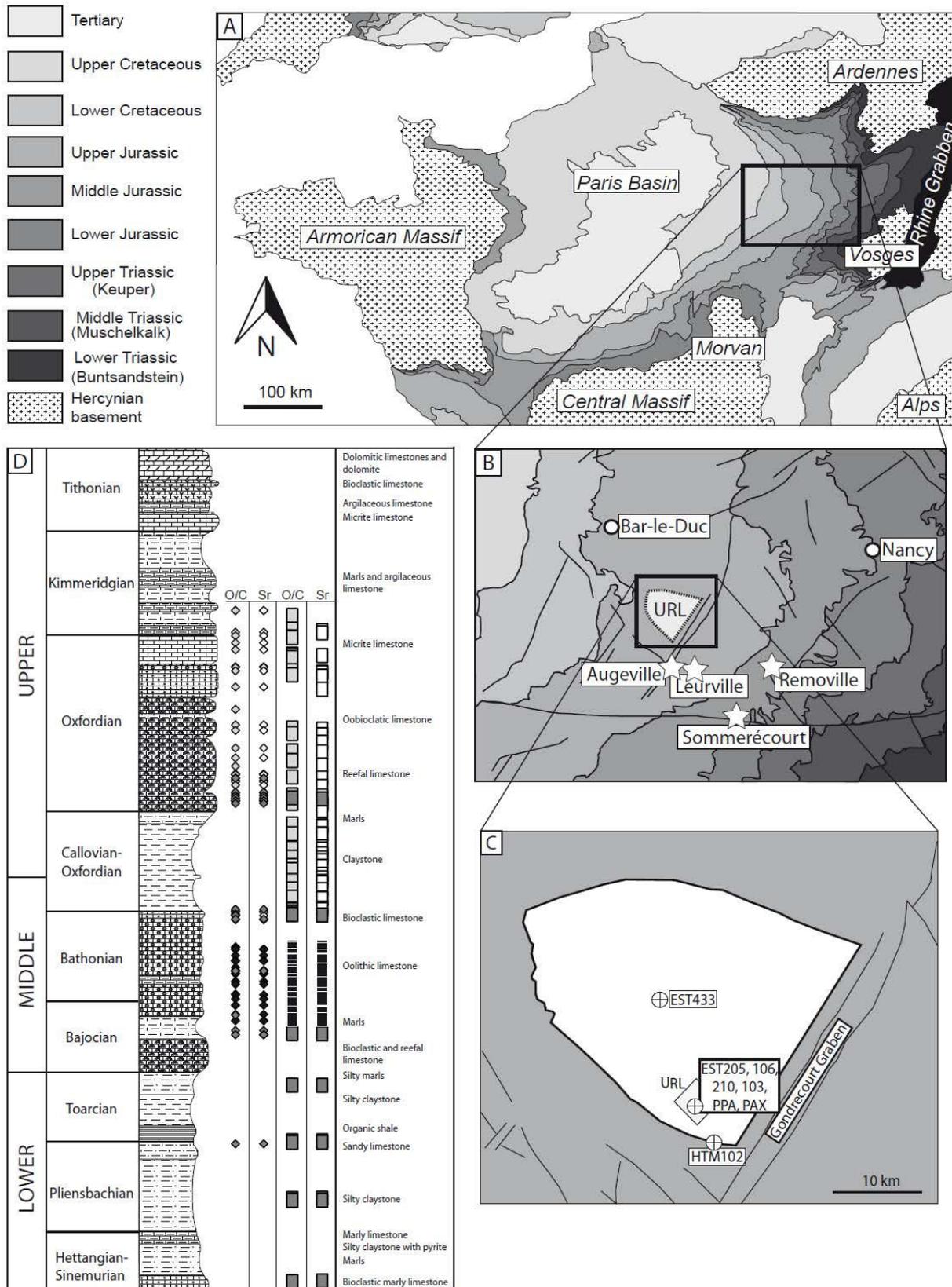


Figure IV-1. A- The Paris Basin and its border Hercynian massifs. B- The eastern edge of the Paris Basin, with major structural features and location of the studied outcrops (white star symbols). C- Andra URL area, with the location of all studied boreholes. D- Simplified lithostratigraphic column of the Jurassic sedimentary sequence, with the position of all studied

samples for oxygen, carbon and strontium isotope analyses. Diamonds correspond to authigenic calcite infilling, squares to bulk host rocks. White symbols represent data from [Maes \(2002\)](#), light grey symbols are data from [Buschaert et al. \(2004\)](#), black symbols are data from [Hibsch et al. \(2005\)](#), dark grey symbols correspond to the complementary analyses from this study.

Borehole	Depth (HTM102) m	Stratigraphic position	Lithology	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Author O/C	Author Sr
EST106	55	Lower Kimmeridgian	Micritic limestone	26.75	2.30		Buschaert et al., 2004	
HTM102	75	Upper Oxfordian	Micritic limestone	27.71	3.10	0.707197	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	86	Upper Oxfordian	Bioclastic limestone	25.95	3.02	0.707279	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	87	Upper Oxfordian	Bioclastic limestone	27.76	3.39		Buschaert et al., 2004	
id.	111	Upper Oxfordian	Oolitic limestone	26.32	3.02		Buschaert et al., 2004	
id.	112	Upper Oxfordian	Oolitic limestone	26.59	3.05	0.70711	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	116	Upper Oxfordian	Oolitic limestone	28.34	3.07		Buschaert et al., 2004	
id.	135	Upper Oxfordian	Reef limestone	26.22	2.82	0.706958	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	141	Upper Oxfordian	Oolitic limestone	25.58	2.71	0.706991	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	218	Middle Oxfordian	Oolitic limestone	25.63	2.66	0.707017	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	226	Middle Oxfordian	Oolitic limestone	24.48	2.85	0.707003	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	251	Middle Oxfordian	Reef limestone	25.46	3.13	0.706961	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	265	Middle Oxfordian	Bioclastic limestone	24.88	2.77	0.706936	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	289	Middle Oxfordian	Bioclastic oolitic limestone	26.91	2.10	0.706928	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST103	315	Middle Oxfordian	Reef limestone	26.32	2.24		Buschaert et al., 2004	
EST433	319	Middle Oxfordian	Argillaceous reef limestone	29.39	2.23		This study	
HTM102	322	Middle Oxfordian	Argillaceous reef limestone	28.16	2.46	0.707011	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST103	326	Middle Oxfordian	Argillaceous reef limestone	28.04	2.47	0.707168	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
HTM102	327	Middle Oxfordian	Argillaceous reef limestone	28.16	2.04	0.707013	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	357	Lower Oxfordian	Marl	26.86	2.14	0.70711	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
PAX	363	Lower Oxfordian	Marl	30.03	2.14		This study	
HTM102	371	Callovian_Oxfordian	Claystone	26.75	2.24	0.707308	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	392	Callovian_Oxfordian	Claystone	28.17	2.04	0.707367	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	405	Callovian_Oxfordian	Claystone	27.13	1.89	0.707482	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	417	Callovian_Oxfordian	Claystone	26.96	2.02	0.70737	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	423	Callovian_Oxfordian	Claystone	28.11	1.73	0.707289	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	439	Callovian_Oxfordian	Claystone	28.26	0.56	0.707003	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	451	Callovian_Oxfordian	Claystone	27.33	1.17	0.707272	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	463	Callovian_Oxfordian	Claystone	26.97	1.29	0.707389	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	480	Lower Callovian	Bioclastic oolitic limestone	26.68	2.02	0.707224	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST433	481	Bathonian	Oolitic limestone	23.19	-0.76		This study	
HTM102	485	Bathonian	Oolitic limestone	26.24	1.17	0.707168	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST433	485	Bathonian	Oolitic limestone	25.77	-1.07		This study	
EST433	488	Bathonian	Oolitic limestone	26.22	-1.32		This study	
id.	488	Bathonian	Oolitic limestone	25.58	-0.50	0.707168	This study	This study
EST210	535	Bathonian	Micritic limestone	27.84	2.81	0.70717	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	535	Bathonian	Micritic limestone	27.66	2.62		Hibsch et al., 2005	
id.	538	Bathonian	Micritic limestone	26.40	1.83		Hibsch et al., 2005	
id.	538	Bathonian	Micritic limestone	26.97	2.50	0.70717	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	547	Bathonian	Oolitic limestone	26.73	2.43	0.707197	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	554	Bathonian	Oolitic limestone	25.55	2.34		Hibsch et al., 2005	
id.	554	Bathonian	Oolitic limestone	26.02	2.32	0.707227	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	555	Bathonian	Oolitic limestone	24.59	2.24	0.707254	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	564	Bathonian	Oolitic limestone	25.07	1.60		Hibsch et al., 2005	
EST433	564	Bathonian	Oolitic limestone	26.04	-0.64		This study	
id.	566	Bathonian	Oolitic limestone	25.10	0.63	0.707242	This study	This study
id.	568	Bathonian	Oolitic limestone	26.35	1.60	0.707162	This study	This study
id.	568	Bathonian	Oolitic limestone	26.11	1.77		This study	
EST210	570	Bathonian	Oolitic limestone	26.60	1.98		Hibsch et al., 2005	
id.	573	Bathonian	Oolitic limestone	26.41	1.79	0.707193	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	573	Bathonian	Oolitic limestone	26.11	1.74		Hibsch et al., 2005	
id.	584	Bathonian	Oolitic limestone	26.25	1.73	0.707221	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	588	Bathonian	Oolitic limestone	26.54	1.84	0.707219	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	602	Bathonian	Oolitic limestone	25.97	1.76		Hibsch et al., 2005	
id.	603	Bathonian	Oolitic limestone	26.14	1.79	0.707215	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	609	Bajocian	Oolitic limestone	26.24	1.24	0.707202	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	618	Bajocian	Oncolytic limestone	27.00	0.94		Hibsch et al., 2005	
id.	618	Bajocian	Oncolytic limestone	26.97	1.27		Hibsch et al., 2005	
EST433	625	Bajocian	Oncolytic limestone	26.73	1.46		This study	
EST210	631	Bajocian	Micritic limestone	27.46	1.22	0.707215	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
EST433	632	Bajocian	Micritic limestone	26.74	2.14		This study	
EST210	640	Bajocian	Bioclastic oolitic limestone	24.74	2.68	0.707309	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
EST433	655	Bajocian	Reef limestone	28.07	2.69	0.707209	This study	This study
id.	660	Bajocian	Reef limestone	28.16	2.91	0.707307	This study	This study
id.	735	Middle Toarcian	Shale	27.49	-4.06	0.707858	This study	This study
id.	807	Lower Toarcian	Shale	25.52	0.40	0.707344	This study	This study
id.	809	Pliensbachian	Shale	27.77	2.63	0.707213	This study	This study
id.	899	Pliensbachian	Shale	26.40	-18.27	0.707723	This study	This study
id.	902	Pliensbachian	Shale	26.72	-2.45	0.708086	This study	This study
id.	1019	Hettangian	Marl	28.88	0.65	0.707859	This study	This study

Table IV-1. Data on bulk rock from core samples.

Borehole	Depth (HTM102) m	Stratigraphic position	Sample type	Host lithology	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Author O/C	Author Sr
EST106	55	Lower Kimmeridgian	Vug	Micritic limestones	22.26	1.98	0.707816	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	55	Lower Kimmeridgian	Vug	Micritic limestones	21.46	2.03	0.707438	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
HTM102	86	Upper Oxfordian	Vug	Bioclastic limestone	21.82	3.01	0.707157	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	91	Upper Oxfordian	Vug	Oolitic limestone	20.42	2.91	0.707442	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	101	Upper Oxfordian	micro-fracture	Oolitic limestone	20.55	2.59	0.707215	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	111	Upper Oxfordian	fracture	Oolitic limestone	21.10	2.98	0.70749	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
PPA	134	Upper Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.92	2.92		This study	
id.	134	Upper Oxfordian	Vug	Reef limestone	22.36	3.00		This study	
id.	134	Upper Oxfordian	Vug	Reef limestone	22.38	2.87		This study	
HTM102	135	Upper Oxfordian	Vug	Reef limestone	20.55	2.61	0.707061	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	136	Upper Oxfordian	Vug	Reef limestone	20.64	2.99	0.707101	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	141	Upper Oxfordian	Vug	Oolitic limestone	21.80	3.09	0.707071	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	164	Upper Oxfordian	Vug	Bioclastic limestone	20.44	2.86	0.707154	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
PPA	184	Upper Oxfordian	Vug	Oolitic limestone	21.50	2.71		This study	
id.	184	Upper Oxfordian	Vug	Oolitic limestone	22.00	2.79		This study	
HTM102	196	Upper Oxfordian	micro-fracture	Oolitic limestone	20.22	3.18		Buschaert et al., 2004	
id.	218	Middle Oxfordian	fracture	Oolitic limestone	21.66	2.95	0.707942	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	226	Middle Oxfordian	Vug	Oolitic limestone	21.92	2.91	0.707164	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	251	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.45	2.96	0.707383	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	265	Middle Oxfordian	Vug	Bioclastic limestone	21.76	2.73	0.707564	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	277	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	20.64	2.51		Buschaert et al., 2004	
id.	288	Middle Oxfordian	Vug	Bioclastic oolitic limestone	20.93	2.39	0.707589	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	289	Middle Oxfordian	Vug	Bioclastic oolitic limestone	22.08	2.32	0.706984	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	289	Middle Oxfordian	Vug	Bioclastic oolitic limestone	20.98	2.51	0.707031	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	294	Middle Oxfordian	Vug	Boundstone	21.87	2.61		Buschaert et al., 2004	
EST205	294	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	22.04	2.35	0.707166	This study	This study
HTM102	297	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.19	2.56	0.707746	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	299	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.43	2.56	0.707128	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	304	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.52	2.53	0.70742	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST103	315	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone		2.32	0.707135	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	318	Middle Oxfordian	Vug	Reef limestone	21.91	2.64	0.707322	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST433	319	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.19	2.60	0.707305	This study	This study
EST205	322	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.11	2.39	0.70735	This study	This study
HTM102	324	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	20.70	2.76	0.7071	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST103	326	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	22.26	2.57	0.707152	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST205	326	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.58	2.54	0.70731	This study	This study
HTM102	327	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	20.79	2.62	0.707215	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST205	330	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.38	2.65	0.707353	This study	This study
PPA	340	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.18	2.61		This study	
PAX	340	Middle Oxfordian	Vug	Argillaceous reef limestone	21.90	2.94		This study	
id.	363	Lower Oxfordian	Vug	Marl	21.15	1.51		This study	
HTM102	484	Bathonian	micro-fracture	Oolitic limestone	20.42	1.56	0.707691	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
id.	485	Bathonian	fracture	Oolitic limestone	20.05	1.50	0.707416	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST433	488	Bathonian	Moldic	Oolitic limestone	22.17	0.28		This study	
HTM102	490	Bathonian	fracture	Oolitic limestone	25.34	1.80	0.707319	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST433	490	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	21.14	0.07		This study	
id.	490	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	21.28	0.01		This study	
id.	495	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	21.75	0.50	0.707294	This study	This study
HTM102	496	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	25.30	1.62	0.707299	Buschaert et al., 2004	Maes, 2002
EST210	535	Bathonian	f	Micritic limestones	19.85	2.00	0.707381	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	535	Bathonian	f	Micritic limestones	19.67	2.15		Hibsch et al., 2005	
id.	538	Bathonian	Vug	Micritic limestones	24.17	2.52		Hibsch et al., 2005	
id.	538	Bathonian	f	Micritic limestones	18.83	1.39	0.707662	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	538	Bathonian	f	Micritic limestones	18.67	1.70	0.707581	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	538	Bathonian	Vug	Micritic limestones			0.707438	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	547	Bathonian	f	Oolitic limestone	20.54	2.48	0.707347	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	554	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.50	1.70		Hibsch et al., 2005	
id.	554	Bathonian	f	Oolitic limestone	23.23	2.47	0.707314	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	555	Bathonian	f	Oolitic limestone	20.65	2.12	0.707301	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	564	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.39	1.57		Hibsch et al., 2005	
EST433	568	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	23.94	1.80	0.707152	This study	This study
id.	569	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	24.16	1.99	0.707249	This study	This study
id.	569	Bathonian	Vug	Oolitic limestone	24.39	2.08	0.70738	This study	This study
EST210	570	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.33	1.58		Hibsch et al., 2005	
id.	573	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.26	1.49	0.707389	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	573	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.47	1.63	0.707379	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	584	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.52	1.46	0.707443	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	584	Bathonian	Micro-vug	Oolitic limestone	21.85	1.42		Hibsch et al., 2005	
id.	588	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.64	1.55	0.707496	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	602	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.44	1.36		Hibsch et al., 2005	
id.	603	Bathonian	f	Oolitic limestone	19.52	1.38	0.707463	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	609	Bajocian	f	Oolitic limestone	20.72	1.08	0.707313	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	618	Bajocian	f	Oncolytic limestone	24.01	1.14	0.707678	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
id.	618	Bajocian	f	Micritic limestones	23.54	1.21		Hibsch et al., 2005	
id.	631	Bajocian	Vug	Micritic limestones	23.14	1.08	0.707314	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
EST433	632	Bajocian	moldic	Argillaceous limestone	24.52	0.82		This study	
EST210	640	Bajocian	f	Bioclastic oolitic limestone	19.76	2.71	0.707434	Hibsch et al., 2005	Hibsch et al., 2005
EST433	654	Bajocian	micro-fracture	Argillaceous limestone	24.11	2.30	0.707311	This study	This study
id.	660	Bajocian	micro-fracture	Argillaceous reef limestone	24.12	2.66	0.707244	This study	This study
id.	660	Bajocian	micro-fracture	Argillaceous reef limestone			0.707365	This study	This study
id.	809	Pliensbichian	Vug	Argillaceous limestone	23.57	2.49	0.707511	This study	This study

Table IV-2. Data on authigenic calcite from core samples.

Locality	Sample name	Stratigraphic position	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Augeville	AB7-E	Upper Oxfordian	24.58	2.763	0.707114
	AB7-kim-E	Lower Kimmeridgian	27.31	1.732	0.707157
Ottange	OT-3-E	Lower Bajocian	26.31	2.17	
	OT-5-E	Lower Bajocian	26.66	2.307	
	OT-6-E	Lower Bajocian	26.59	1.773	
Sommerécourt	SOM2-E	Lower Bajocian	28.52	3.714	
	SOM 4-E	Lower Bajocian	23.98	2.389	
Rémoville	REM 5-E	Lower Bajocian	26.31	2.255	

Table IV-3. Data on bulk rock from outcrop samples.

Locality	Sample Name	Stratigraphic position	Sample type	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Augeville	AB7-GC-C	Upper Oxfordian	Fracture	21.19	1.98	0.707454
	AB7-GF-C	Upper Oxfordian	Fracture	20.65	1.62	0.707309
	AB7-cœur-C	Upper Oxfordian	Breccia	21.68	1.96	0.707400
	AB7-pure-C	Upper Oxfordian	Breccia	21.92	2.54	0.707666
	AB7-nano	Lower Kimmeridgian	Fracture	22.24	2.23	0.707508
Leurville	LEU1-C	Upper Oxfordian	Fracture	20.04	2.75	
	LEU2-CF-C	Upper Oxfordian	Fracture	21.89	1.68	
	LEU5-C	Upper Oxfordian	Fracture	20.82	2.65	
	LEU-CF-C	Upper Oxfordian	Fracture	22.27	2.68	
Sommerécourt	SOM1-C	Lower Bajocian	Vug	21.54	2.03	
	SOM2-C	Lower Bajocian	Vug	21.97	2.90	
	SOM3-C	Lower Bajocian	Vug	22.14	2.87	
	SOM4-C	Lower Bajocian	Vug	21.15	1.97	
	SOM5-C	Lower Bajocian	Vug	21.45	3.15	
	SOM290-C	Lower Bajocian	Vug	19.43	1.95	
Removille	REM1-C	Lower Bajocian	Fracture	20.26	1.50	
	REM4-C1	Lower Bajocian	Fracture	21.26	1.50	
	REM4-C2	Lower Bajocian	Fracture	19.42	1.51	
	REM5-C1	Lower Bajocian	Fracture	21.31	1.83	
	REM5-C2	Lower Bajocian	Fracture	20.13	1.46	

Table IV-4. Data on authigenic calcite from outcrop samples.

Analytical procedures

Petrography

Double-polished thin sections (30 μm) were prepared for each sample. All samples were observed under cathodoluminescence, with a 8200 CCI CITL apparatus, coupled with an Olympus microscope provided with an AxioCam digital camera. In order to provide complementary information on carbonate composition, some thin sections were stained after reaction with an alizarin-potassium ferricyanide solution.

Isotopic measurements

C and O stable isotopes

Calcite spars were extracted from fractures and vugs and picked out under the microscope to select monogenic crystals. For almost each sample of calcite infilling, small amounts of adjacent host rock were isolated at the same time. Authigenic calcite crystals and bulk rocks were finely crushed. The carbonate fraction (10-12 mg) was reacted with 100% orthophosphoric acid at 50 °C, and the O isotope fractionation coefficient used for extraction was $\alpha_{\text{CO}_2\text{-CaCO}_3} = 1.009306$. Isotopic analyses were carried out on CO_2 gas using a VG SIRA 10 mass spectrometer at *Geosciences Rennes* laboratory (France) and expressed, using in-house carbonate standard *Prolabo Rennes* and NBS 19 reference material, with the conventional delta notation vs. V-SMOW (O) and PDB (C). Analytical precision were estimated to be around $\pm 0.1 \text{ ‰}$ for both C and O.

Sr isotopes

CaCO_3 was dissolved from newly-formed calcite (10 to 15 mg) and host rock (15 to 65 mg) by reaction with 1N acetic acid for 10 min. The leachates and residues were then separated by centrifugation (4 000 RPM during 15 min). Separation of Sr for isotopic determination was conducted on a Sr-resin, following the methodology described by [Pin et al. \(2003\)](#). Leachates were evaporated, redissolved in HNO_3 and deposited on Ta filaments. Rb and Sr isotopes were measured on a Triton TI TIMS at *GIS laboratory* (Nîmes, France). Values are reported as $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. The external reproducibility of the isotopic measurements was controlled by periodic analysis of the NBS 987 standard providing a mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.710258 ± 2.10^{-6} (2σ). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were measured at least 90 times to ensure an analytical error below 5.10^{-6} (2σ).

Results

1. Petrographic description

Calcite crystals filling vugs and fractures are varied in size (100 μm to a few centimeters) and morphologies and are almost always inclusion-poor. The optical and cathodoluminescence

observations reveal rather similar textures and composition for one sample to another (Fig. 2). Most of the crystals displayed a low Fe/Mg as revealed by their pink coloration after the reaction with an alizarin solution (Fig. IV-2a). However, purple colorations were evidenced for a few calcite from the Middle Jurassic limestone exclusively. Calcite infillings are also characterized by their dull brown luminescence, with slight to no concentric zoning (Fig. IV-2a, b, c, d), reflecting a low Mn/Fe ratio. The intergranular porosity of the grainstones is filled with blocky calcite exhibiting the same texture and composition of those filling vugs and fractures (fig. IV-2c). Such calcite infillings are sometimes referred as blocky calcite (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009) as they are responsible for the reduction of porosity. These phases are pre-dated by early stages of calcite precipitation, including fibrous cements around oolites (Fig. IV-2c, d), neomorphic calcite and bladed calcite (Fig. IV-2a), all precipitated from a marine-dominated water during near-surficial diagenetic process (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009). These early phases are extensively documented in limestones and their origin are well understood (Moore, 1989). As a consequence, isotopic analyses were performed exclusively on large calcite infilling (“blocky calcite”), which represent by far the largest volume of the total cementation.

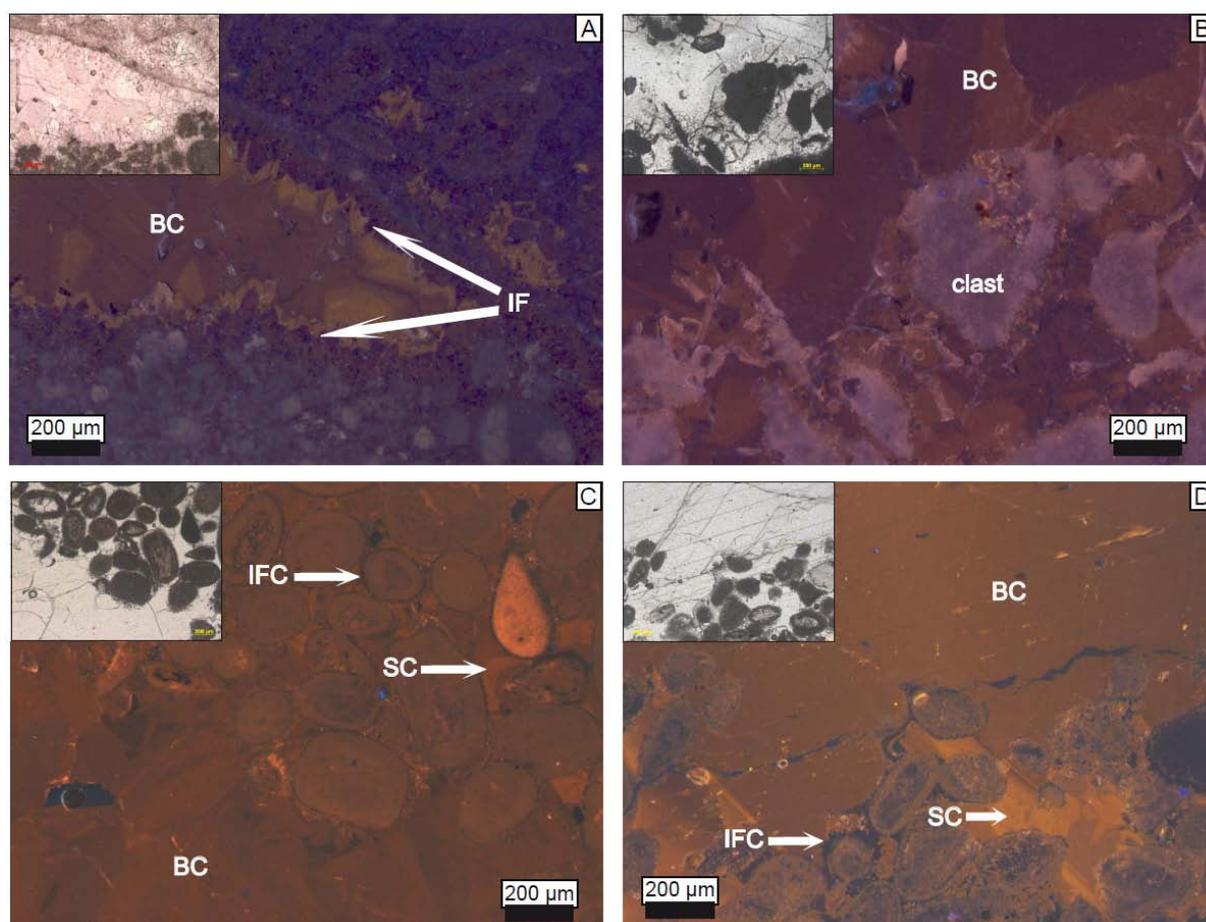


Figure IV-2. Microphotographs under optical and cathodoluminescence microscopy showing the petrographic characteristics of calcite cements.

A- Middle Oxfordian vug (EST205 well, 294 m depth), with early bladed isopachous fringe (IF) preceding a dull brown blocky calcite (BC). These cements are non-ferroan (pink

coloration, top right corner of the picture). B- Hydrothermal breccia affecting the Upper Oxfordian limestones (Augeville, Gondrecourt graben). Fine-grained carbonate clasts are lithified by a brown and slightly zoned blocky calcite. C- Middle Oxfordian vug (HTM102, 141 m depth). Isopachous fibrous cements (IFC) and syntaxial cements (SC) are visible around ooids. The residual porosity is then filled by a dull brown blocky calcite. D- Bathonian grainstone (EST433 well, 490 m depth), with isopachous fibrous and syntaxial cements (IFC, SC) covering ooids and predating a dull brown blocky calcite.

2. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$

Core samples

Oxygen and carbon stable isotope values are reported in [table 1](#) and [figure 3](#), where they are compared with previous data from [Buschaert et al. \(2004\)](#) and [Hibsch et al. \(2005\)](#) on comparable materials.

The $\delta^{18}\text{O}$ values of calcite within the Middle and Upper bulk Jurassic limestones range between 24.5 and 29.4 ‰_{V-SMOW} ([Fig. IV-3](#)). Lowest values are found in oolitic or reefal limestones ([Table IV-1](#)). Newly-formed calcite extracted from vugs and fractures in the Upper Jurassic limestones exhibit a remarkable homogeneity of their $\delta^{18}\text{O}$ signatures, between 20.2 and 22.3 ‰_{V-SMOW}, without significant variations between vug or fracture ([Table IV-2](#)). On the opposite, newly-formed calcite in the Middle Jurassic limestones are characterized by variable $\delta^{18}\text{O}$: vug-infilling calcite are mainly characterized by oxygen signatures ranging between 23.2 and 25.6 ‰_{V-SMOW}, whereas fracture filling ones show lower values (from 21.9 to 18.7 ‰_{V-SMOW}).

Carbon isotope ratios of host rocks are situated between 0 and 3 ‰_{PDB} ([Fig. IV-4](#), [Table IV-1](#)). Negative $\delta^{13}\text{C}$ are found exclusively in the Bathonian limestones and underlying formations (down to -18.3 ‰_{PDB} in the Pliensbachian shales, [Table IV-1](#); not shown on [Fig. IV-4](#)). The carbon signature of authigenic calcite is always very close to the bulk value of host rock, with a deviation typically less than 1 ‰ and no distinction between vugs or fractures infilling calcite.

Outcrop samples

$\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of bulk limestones and calcite infilling from the studied outcrops are given in [table IV-3](#) and [table IV-4](#). All $\delta^{18}\text{O}$ values of authigenic calcite are situated between 19.4 and 22.3 ‰_{V-SMOW}, while $\delta^{13}\text{C}$ values range from 1.7 to 3.2 ‰_{PDB}.

3. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Core samples

Strontium isotope ratios determined in the framework of this study were combined with previous data from [Maes \(2002\)](#) and [Hibsch et al. \(2005\)](#).

Strontium isotope ratios of bulk calcite in host limestones range from 0.706984 to 0.707942 in the Upper Jurassic (Lower Kimmeridgian to Middle Oxfordian) and from 0.707152 to 0.707691 in the Middle Jurassic (Bathonian/Bajocian) (Fig. IV-5, Table IV-1). As expected, bulk calcite in clay-rich sediments (Callovian-Oxfordian claystones and Lower Jurassic marls) exhibits somehow higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. With the exception of 2 samples (86 m and 568 m, table IV-1), authigenic calcite yields $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values higher than adjacent host rock; these values range from 0.706984 to 0.707942 in the Lower Kimmeridgian to Middle Oxfordian and from 0.707152 to 0.707691 in the Middle Jurassic (Table IV-2). Ratios measured in fracture-infilling calcite are often higher than those measured in vugs.

Outcrop samples

Strontium isotopes were measured on 5 samples of calcite fracture-infilling from Augeville and compiled with previous data from Maes (2002) (Table IV-4). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values range from 0.707309 to 0.707666, higher than bulk host rock values determined on 2 samples yielding values of 0.707114 and 0.707157 (Table IV-3).

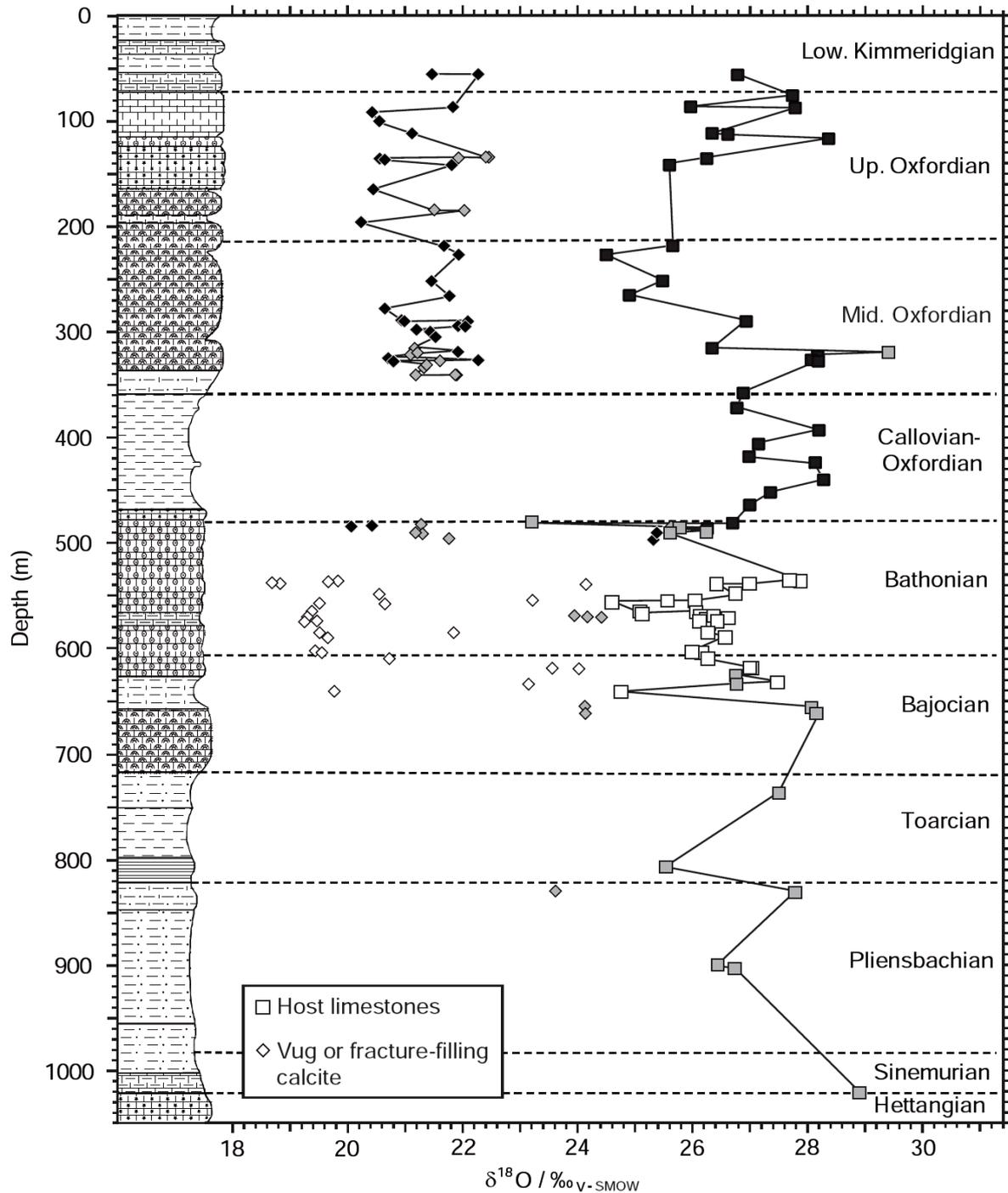


Figure IV-3. Vertical distribution of calcite $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) values in authigenic infilling (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements). The depth scale of HTM102 borehole is used as a reference. Samples from other boreholes were plotted at the depth of HTM102 using stratigraphic correlations (Ferry et al., 2007; Brigaud et al., 2009). White symbols represent data from Hibsich et al. (2005), black symbols are data from Buschaert et al. (2004), and grey symbols are data from this study.

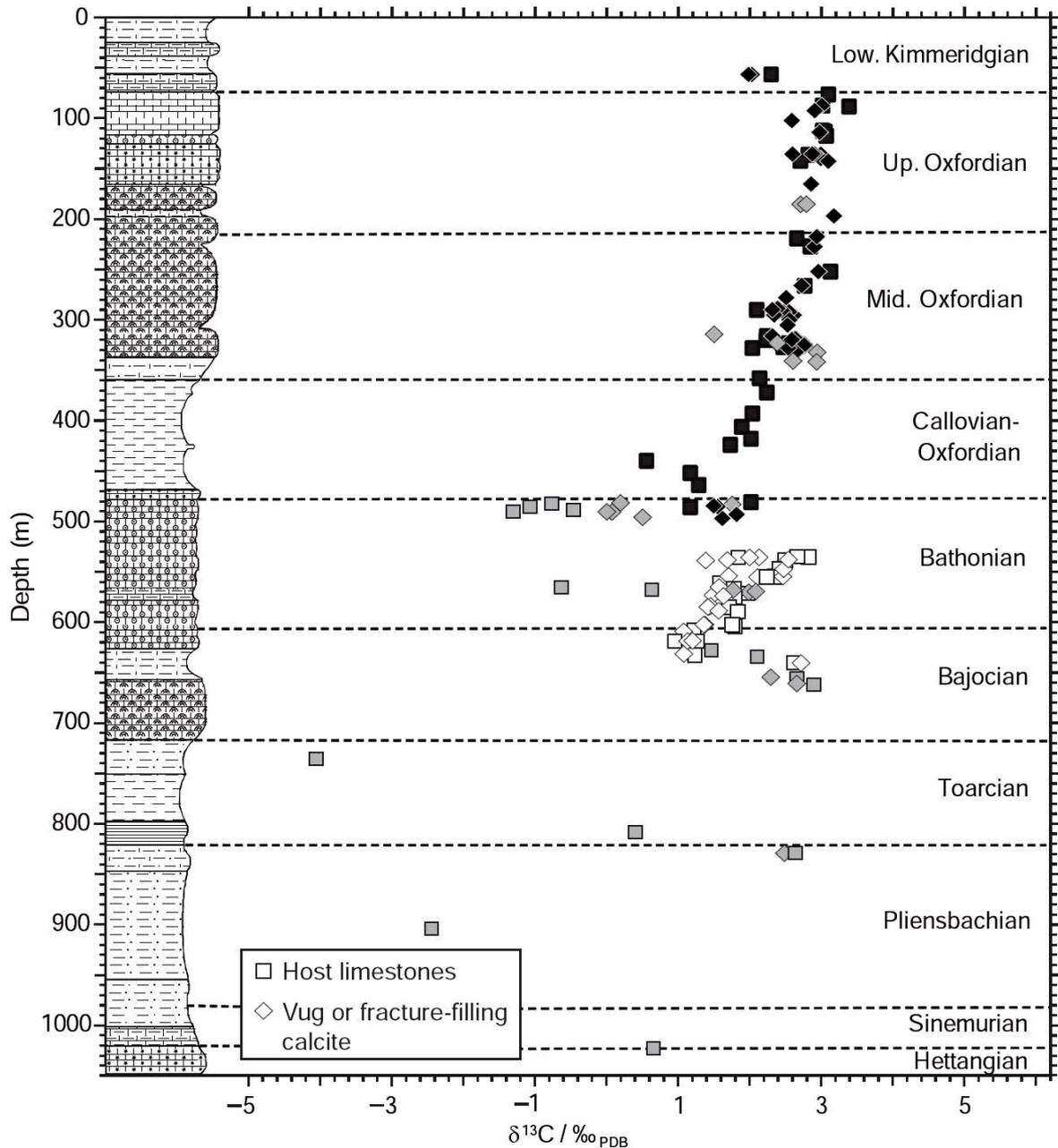


Figure IV-4. Vertical distribution of calcite $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) values in authigenic infillings (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements). The depth scale of HTM102 borehole is used as a reference. White symbols represent data from [Hibsch et al. \(2005\)](#), black symbols are data from [Buschaert et al. \(2004\)](#), and grey symbols are data from this study.

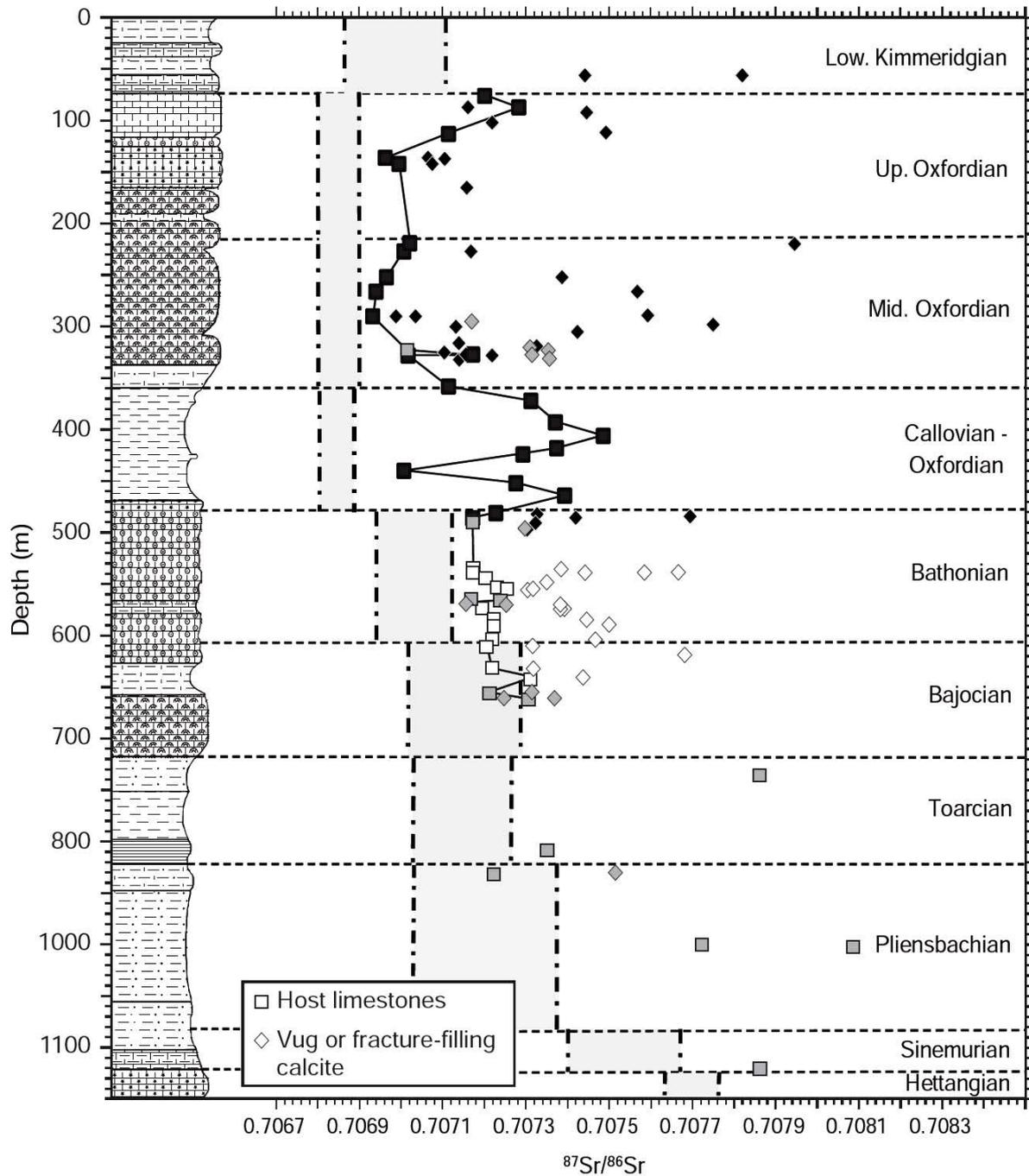


Figure IV-5. Vertical distribution of calcite $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in authigenic infillings (vugs and fractures) and in bulk calcite in host limestones or claystones (micrite cements). The average seawater values, illustrated by dashed-line grey boxes, are from Jones et al. (1994a, b). White symbols represent data from Hibsich et al. (2005), black symbols are data from Maes (2002), and grey symbols are data from this study.

Discussion

1. Origin of paleo- waters

Estimation of paleo-water temperatures

Fluid inclusions hosted in authigenic calcite crystals in both Oxfordian and Middle Jurassic limestones appear nearly exclusively as one-phase aqueous. No nucleation of a vapor phase was obtained in this study after successive cycles of freezing and heating, indicating trapping temperatures below 45 – 50 °C (Goldstein and Reynolds, 1994). A few fluid inclusion homogenization temperatures, ranging from 31 to 38 °C were however reported in Buschaert et al. (2004) within the Oxfordian calcite cements.

In the eastern part of the Paris Basin, maximum burial was achieved after chalk deposition during late Cretaceous (Le Roux and Harmand, 2003). During this period, the Oxfordian and Middle Jurassic limestone units could have experienced temperatures of 35 – 45 °C and 50 – 60 °C, respectively (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009). However, it is unlikely that the major fluid lows occurred at this period (Pisapia et al., 2011; André et al., 2010). Hence, if no significant water-rock thermal disequilibrium has occurred, which is supported at least in the Oxfordian by the few homogenization temperatures of fluid inclusions below 40 °C, temperatures below the maximum burial estimates should be considered.

$\delta^{18}\text{O}$ signatures

Considering a temperature of crystallization around 35 ± 10 °C in Oxfordian limestones, and using the isotopic fractionation coefficients of Zheng (1999), the isotopic composition of calcite-forming waters is estimated around -6 to -8 ± 2 ‰_{V-SMOW}. Such values are typical of meteoric waters (Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2007), close to the present-day isotopic composition of rainwaters in France at low altitude (IAEA, 2000).

Within the same temperature condition, the range of calculated isotopic composition for calcite-forming waters in the Middle Jurassic limestones is much more scattered, between -3 to -9 ± 2 ‰_{V-SMOW}. This large range of values is in agreement with the study of Brigaud et al. (2009), where three successive stages of calcite were identified with a general decrease in the ^{18}O content from the first calcite stages to the last ones. Considering a mean crystallization temperature of 35 ± 15 °C, these authors reported $\delta^{18}\text{O}$ values of parent fluids ranging from -1 to -6 ± 4 ‰_{V-SMOW}.

$\delta^{13}\text{C}$ signatures

Bulk rocks $\delta^{13}\text{C}$ are mainly situated between 0 and 3 ‰_{PDB}, a range of values expected for Jurassic marine limestones (Veizer et al., 1999; Prokoph et al., 2008). In the upper part of the Bathonian sequence, samples yield negative $\delta^{13}\text{C}$ values (Fig. IV-4). This interval corresponds to a porous level which has only suffered limited early cementation in a vadose environment (Brigaud et al., 2009). ^{13}C -depleted early calcite precipitated during biotic diagenesis is a well documented process (e.g., Hendry, 1993; Ader and Javoy, 1998). In a

similar way, strongly negative $\delta^{13}\text{C}$ (down to -18.27‰ PDB, [Table IV-1](#), not shown on [Fig. IV-4](#)) of bulk calcite within the Toarcian/Pliensbachian shales can be attributed to parent-water buffered in carbon derived from the mineralization of organic matter.

By contrast with their oxygen isotopic composition, $\delta^{13}\text{C}$ values of authigenic calcite are very close to those of bulk rocks. Cementation in Jurassic limestones of the eastern Paris Basin is largely controlled by dissolution/recrystallization processes ([Buschaert et al., 2004](#); [André et al., 2010](#)). In such a system, calcium and carbonate ions inputs are essentially local, as a result of stylolitisation. Under moderate water / rock ratios and with a low C content of parent-waters, newly-formed calcite preserves the carbon isotopic composition of the host limestones ([Buschaert et al., 2004](#); [Lavastre et al., 2011](#)).

⁸⁷Sr enrichment

As illustrated in [Fig. IV-5](#), Bathonian to Oxfordian $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of calcite in host limestones or claystones are significantly higher than contemporaneous seawater values ([Jones et al., 1994a, b](#)). The transition from Bathonian limestones to the Callovian-Oxfordian clay-rich sequence is marked by an increase in the ^{87}Sr content of bulk calcite. Conversely, it decreases at the Callovian-Oxfordian / Middle-Oxfordian transition. This suggests that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk calcite are, at first order, controlled by the clay content of the rock and ^{87}Rb radioactive disintegration. Thus, the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values within the Callovian-Oxfordian sequence are observed at a specific level exhibiting a higher carbonate/clay ratio. In both Oxfordian and Middle Jurassic limestones, however, the mean content of clay minerals is typically less than 5 % ([Vincent, 2001](#)). The ^{87}Sr increase compared to seawater cannot be explained by *in situ* ^{87}Rb disintegration. This suggests that it was rather brought by diagenetic waters percolating through the aquifers.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of vug or fracture infilling calcite within the Oxfordian / Kimmeridgian units are highly variable (from 0.70698 to 0.70794) and show no relation with the clay-content of the host rocks. This variability tends to be reduced in the Middle Jurassic, with values ranging from 0.70715 to 0.70769. Several hypotheses may be invoked to explain the significant ^{87}Sr enrichment of calcite-forming waters:

- Upward migration of deep Triassic fluids that have interacted with siliciclastic and/or evaporitic minerals ([Maes, 2002](#)); indeed, present-day Triassic groundwaters show high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values ([Rebeix et al., 2011](#)) that could have been registered by the newly-formed minerals.
- Downward migration of continental water enriched in ^{87}Sr by subsurface interaction with detrital or crystalline rocks or with soils.
- Diffusion of Sr^{2+} from clay-rich sediments towards limestones porewater.

Very low diffusion coefficient for Sr^{2+} was experimentally determined in the Callovian-Oxfordian claystones ([Garcia-Gutierrez et al., 2008](#)). It is therefore unlikely that the diffusion process alone could explain the large isotopic disequilibrium between the fluid and the host limestones.

Involving upward or downward fluids migration, one may also keep in mind that many several other parameters can explain the wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of authigenic calcite, as for instance the water / rock ratio, multi pole mixing taking into account water of varied origin, as well as complex chemical exchanges in the heterogeneous diagenetic microsystem (e.g., Pingitore, 1982; Brand, 1991).

The contribution of highly radiogenic seawater cannot be invoked, as the major increase of the average seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio occurred during the Cenozoic period (Prokoph et al., 2008), when the eastern Paris Basin was emerged and already subjected to meteoric water recharge (Guillocheau et al., 2000). Furthermore, it will contradict the $\delta^{18}\text{O}$ data, which evidenced a strictly continental origin of paleowater in the Oxfordian aquifer.

2. Oxygen and Strontium isotopic disequilibrium between calcite-forming water and hosted limestones

Oxygen and strontium isotope ratios of calcite-forming waters are plotted in Fig. IV-6. The seawater isotopic domain during Oxfordian and Middle Jurassic times is also reported (Jones et al., 1994a, b). As shown on the figure, the isotopic composition of waters inferred from bulk limestones signatures does not match the Oxfordian seawater domain. Indeed, the bulk composition of host rock is shifted towards lower ^{18}O and higher ^{87}Sr contents due to the contribution of newly-formed calcite of meteoric origin.

Regarding the Oxfordian aquifer, authigenic calcite parent-waters are undoubtedly of meteoric origin ($\delta^{18}\text{O}$ between -6.5 and -9 ‰_{V-SMOW}) and display a wide range of strontium composition. Lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.7070-0.7072) are consistent with the strontium composition of present-day groundwaters. Such values are in the range of those displayed by host Oxfordian limestones, thus reflecting that meteoric water is equilibrated with host rocks with respect to Sr isotopes. As illustrated on Fig. IV-6, most of the Oxfordian calcite-forming waters were enriched in radiogenic strontium, and thus in isotopic disequilibrium with host limestones. As these waters are of continental origin, the most likely explanation for this ^{87}Sr -excess is an enrichment acquired by interactions with detrital sediments or crystalline rocks during surface or subsurface circulations. A contribution of Triassic groundwaters into the Oxfordian aquifer is unlikely, as it would also imply an increase in the ^{18}O content (Rebeix et al., 2011), which is not evidenced by our data.

Regarding the Middle Jurassic limestones, the isotopic composition of bulk limestones has also been modified by water-rock interactions (Fig. IV-6). Calcite parent-waters can be subdivided into three populations:

- Paleo-water with higher ^{18}O content than present-day groundwaters, but with similar strontium isotope ratio. Such signatures may either result from a mixing between meteoric water and seawater or to highly buffered meteoric waters (Brigaud et al., 2009).
- Paleo-water of meteoric origin displaying the same O and Sr composition than present-day groundwaters.
- Paleo-water of meteoric origin enriched in radiogenic Sr and depleted in ^{18}O relative to present-day groundwaters. It is worth noting that these waters have percolated through the fracture network. Regarding the oxygen isotope composition, the apparent

depletion may rather be related to an increase of water temperature (between 35 °C and 50 °C). Fast advective flow through the fractures may have favored the circulation of warm water enriched in radiogenic Sr. Gradual cooling together with chemical equilibration with host limestones and dilution by fresh water have affected the porewater isotope patterns towards its present-day composition.

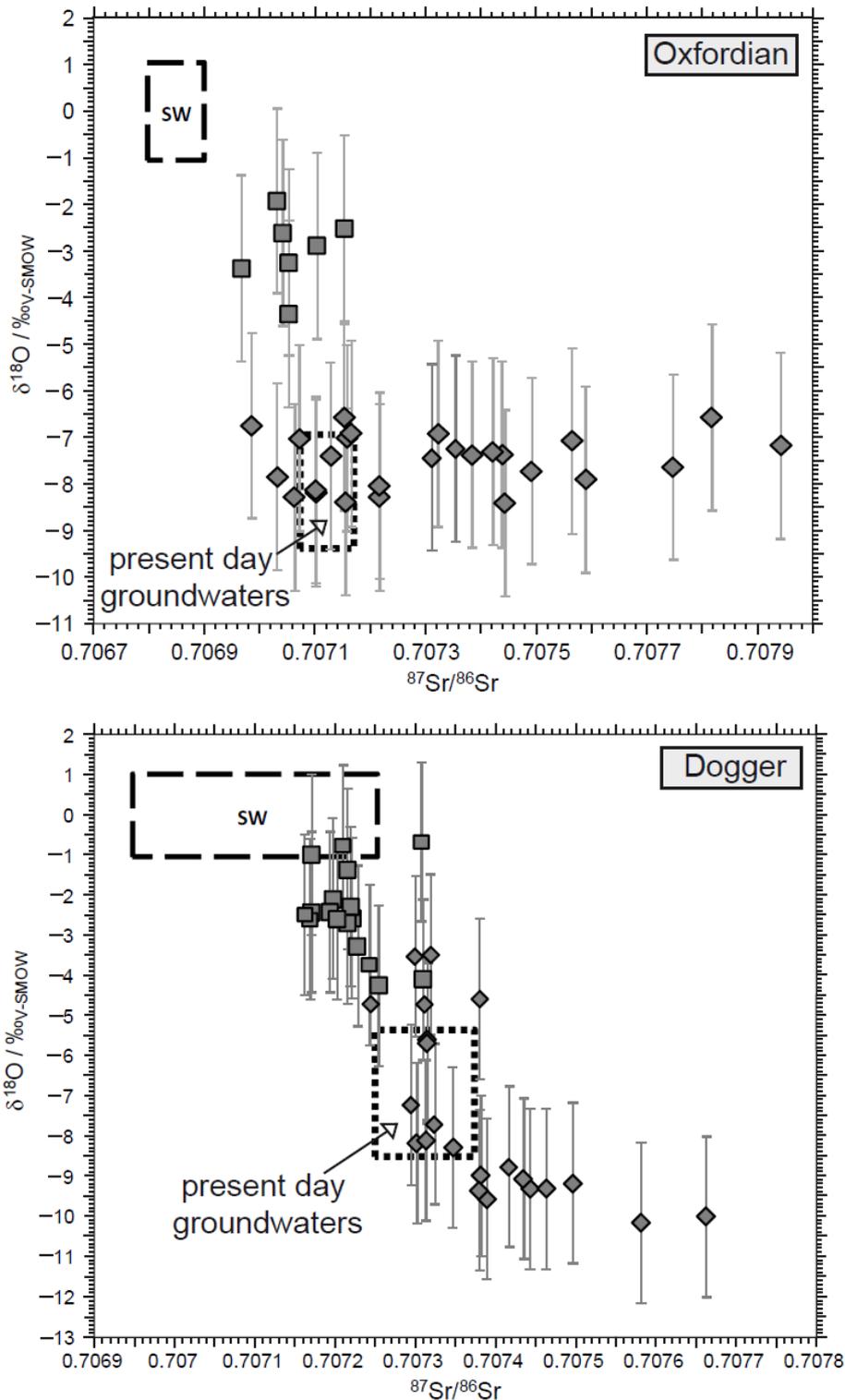


Figure IV-6. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of calcite parent-waters in (A) Oxfordian and (B) Middle Jurassic aquifers. $\delta^{18}\text{O}$ of water is calculated from $\delta^{18}\text{O}$ values of calcite, considering a temperature of crystallization of 35 °C (Zheng et al., 1999). Bulk host limestones and authigenic calcite are symbolized by solid square and diamond, respectively. The seawater (SW) domain is symbolized by large dashed rectangles (strontium isotope values of seawater after Jones et al., 1994). Present-day groundwaters are symbolized by thin dashed rectangles (Rebeix et al., 2011).

3. At the regional scale

Middle and Upper Jurassic limestones outcropping at the East of the study area frequently display fracture-infillings calcite similar to those found at depth from borehole coring. Microstructural measurements of tension gashes and fractures have revealed that most of these structures originate from the Cenozoic tectonic activities (André et al., 2010). This period has favored large scale meteoric water flow and correlative calcite precipitation within the Jurassic limestones (André et al. 2010; Buschaert et al., 2004).

Oxygen isotope composition of calcite infillings sampled from 4 outcrops at the East of Andra studied area (Fig. 1) ranges from 19.4 to 22.3 ‰ V-SMOW. Such values are consistent with those from André et al. (2010) and are interpreted as low-temperature precipitation from meteoric waters. The Sommerécourt quarry in the Bajocian oolitic formations is nearby the so-called Hercynian “Vittel fault”, which was reactivated during the Cenozoic period. Calcite is found as vug and fracture infillings and predated the co-precipitation of saddle dolomite and sphalerite. Samples from Removille correspond to fracture-filling calcite crosscutting the Bajocian grainstones on the border of a small graben formed during the Cenozoic period. Samples from Augeville and Leurville are decameter-thick fractures filled by calcite affecting the Upper Oxfordian limestones on the edge of the so-called “Gondrecourt graben” formed during the Oligocene extensional regime. Hence, the structural and geochemical similarities of all studied calcite infillings suggest that they share a common origin.

As shown on figure IV-7, calcite from the Gondrecourt fault and from vug and fracture infillings in the Oxfordian limestones at depth display similar contents in both ^{18}O and ^{87}Sr . Furthermore, U-Pb dating of geodic calcite crystals within the Oxfordian limestones at depth in the Andra studied area has revealed a crystallization age of 33.2 ± 5.5 Ma (*i.e.*, Eocene-Oligocene) (Pisapia et al., 2011), *i.e.*, precisely the period during which the Gondrecourt graben has formed. All these arguments tend to show that a major cementation event has affected the Oxfordian limestones, synchronously to the opening of the Gondrecourt graben. As illustrated on figure IV-7, the large variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ could reflect an evolution in the water/rock ratio. Indeed, water may have been enriched in ^{87}Sr by fast advective flow *via* faults and fractures by interaction with detrital sediments. These highly radiogenic waters should have then percolated through the aquifer and have progressively reached isotopic equilibration with host limestones. Water percolation was not restricted to the fracture network or vugs. Indeed, calcite cements filling the intergranular space display identical petrographic characteristics and isotopic composition than those found in fractures or vugs (André et al., 2010; Buschaert et al., 2004). Thus, these results suggest that cementation was

induced during a rather brutal and short-lasting fluid flow event during the telogenetic evolution of the eastern border of the basin. There is however no clear argument showing that cross-formational flows could have occurred from the Middle Jurassic or the Lower Triassic aquifer towards the Oxfordian levels *via* the Gondrecourt faults.

With marked contrast with the Oxfordian limestones, the cementation history of the Middle Jurassic formations does not seem to be much influenced by the Cenozoic tectonic stages. As already mentioned by Brigaud et al. (2009), the Middle Jurassic limestones have suffered a multistage cementation. Only scarce microfissures, which could originate from the Cenozoic tectonic stages, are recognized on core samples (Hibsch et al., 2005; Brigaud et al., 2009). These microfissures crosscut previous calcite cements with higher ¹⁸O content (Brigaud et al., 2009). Thus, it is likely that the Middle Jurassic limestones were already cemented to a large extent before the Cenozoic period. U-Pb dating of calcite crystals has revealed crystallization ages at 149.2 ± 5.8 Ma (Kimmeridgian - Tithonian) and 99.1 ± 1.9 Ma (Albian – Cenomanian) (Pisapia et al., 2011), supporting the hypothesis of an older cementation history for the Middle Jurassic series.

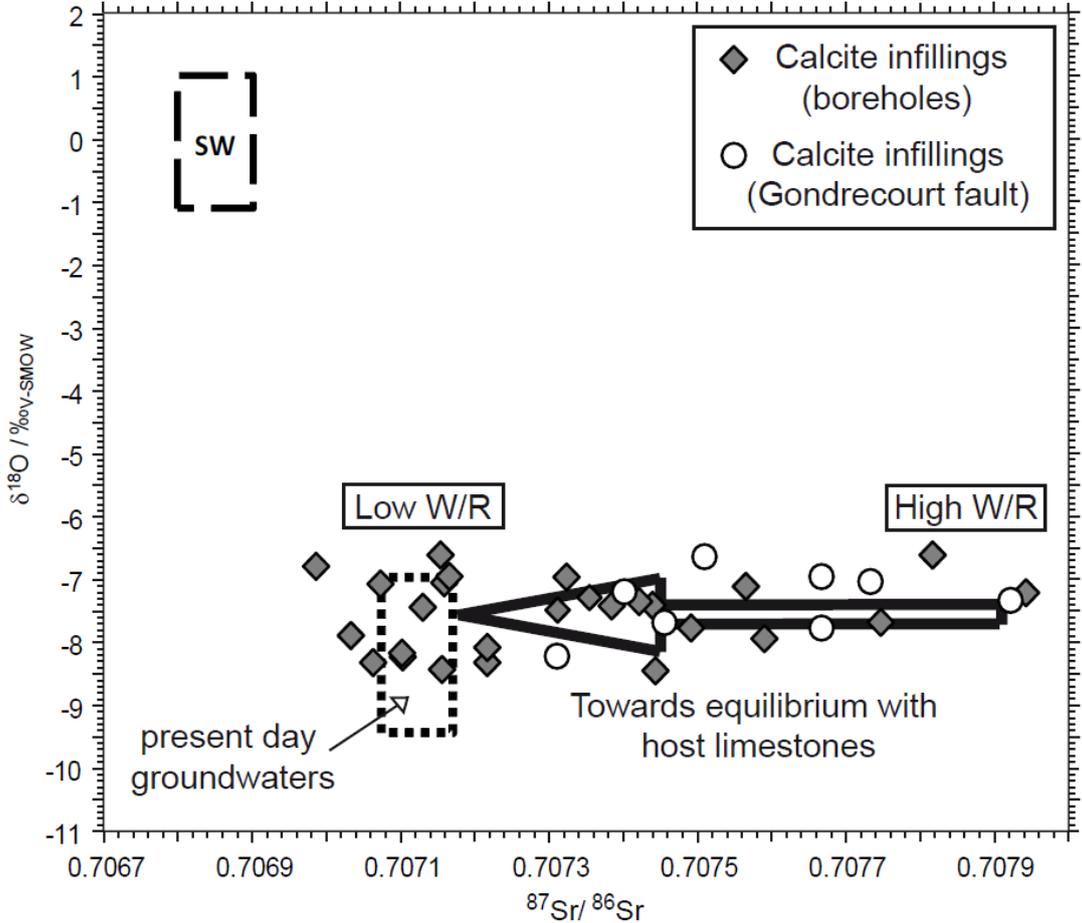


Figure IV-7. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW) vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of calcite parent-waters in the Oxfordian aquifer. $\delta^{18}\text{O}$ of water is calculated from $\delta^{18}\text{O}$ values of calcite, considering a temperature of crystallization of 35 °C (Zheng et al., 1999). Calcite infillings from core samples are symbolized by diamonds, whereas white circles symbolized data from the Gondrecourt fault.

The seawater (SW) domain is symbolized by large dashed rectangles (strontium isotope values of seawater after [Jones et al., 1994](#)). Present-day groundwaters are symbolized by thin dashed rectangles ([Rebeix et al., 2011](#)). W/R: water/rock ratio.

Conclusions

In the eastern Paris Basin, both Oxfordian and Middle Jurassic limestone units were extensively cemented by past water infiltrations. In order to understand the origin of calcite-forming waters and the timing of infiltration, we have investigated the isotope composition of authigenic calcite ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Results evidenced that the two interlayered limestone aquifers have experienced a rather different cementation history. The Oxfordian limestones have acted as a shallow-buried open system, where low-temperatures ($\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) waters of meteoric origin, enriched in ^{87}Sr , have percolated through the fracture network as well as the intergranular porosity and engendered calcite precipitation during the Cenozoic period. By contrast, the cementation in the Middle Jurassic limestones was initiated during the burial evolution of the basin. Episodic meteoric water infiltration may have mixed with formation waters (connate water or sedimentary brines), as suggested by the ^{18}O content of calcite. The impact of the Cenozoic tectonic activity was restricted to scarce microfissures, which have drained water enriched in ^{87}Sr and possibly at slightly higher temperatures. Such independent cementation history between the Upper and Middle Jurassic limestones emphasized the role of the Callovian-Oxfordian claystones as an efficient hydrological barrier.

Acknowledgments

This study is a part of Andra and TAPSS 2000 research program “Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 meters deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin”, and was funded by GNR FORPRO. It was supported by an Andra (French Agency for radioactive waste management) PhD grant for the first author.

CHAPITRE V :

Evolution de la composition des eaux porales dans les aquifères jurassiques : salinités et rapports D/H des inclusions fluides dans les minéraux authigènes (calcite, quartz, célestine)

Contexte et objectifs :

La compréhension de l'évolution paléo-hydrologique du secteur d'étude demande une connaissance rigoureuse des propriétés physico-chimiques des paléo-fluides. Ces propriétés peuvent être évaluées à l'aide de méthodes indirectes (analyses chimiques et isotopiques des minéraux authigènes, cf. chapitre précédent) ou directement par l'étude des inclusions fluides piégées au sein des phases authigènes.

Si les compositions isotopiques des ciments de l'Oxfordien et du Dogger sont à présent bien documentées, les analyses directes sur inclusions fluides sont très insuffisantes (Dublyansky, 2004). Seules 6 mesures d'homogénéisation et de fusion de glace sont reportées par Buschaert et al. (2004) dans les calcites de l'Oxfordien.

Ce chapitre présente les mesures de salinité des eaux piégées sous forme d'inclusions fluides dans les quartz, célestines et calcites authigènes, ainsi que les analyses des isotopes stables de l'hydrogène (calcites uniquement). L'objectif est ainsi d'apporter des contraintes fortes sur (1) l'évolution de la salinité des fluides et par conséquent comprendre leurs origines, (2) les températures de cristallisation. Ces paramètres permettront dans un second temps de comparer les propriétés physico-chimiques des paléo-fluides avec celles des eaux souterraines actuelles.

Echantillonnage et méthodes :

4 géodes de l'Oxfordien provenant des puits HTM102, PPA et PAX ainsi que 3 géodes du Dogger provenant du forage EST433 ont été sélectionnées pour analyses D/H des inclusions fluides. En complément, 7 échantillons de calcite en remplissage de fractures ou géodes provenant d'affleurements (Augeville : fossé de Gondrecourt; Leurville : faisceau de failles de Poisson; Sommerécourt : faille de Vittel) ont été analysés. Les analyses ont été réalisées au laboratoire des isotopes stables du CRPG à Nancy, les fluides ont été libérés par écrasement sous vide, plutôt que par décrépitation. Les mesures de salinités ont été réalisées par spectroscopie Raman sur tous les échantillons traités pour analyses D/H, ainsi que sur les remplissages à quartz-célestine au toit du COx (3 échantillons) et à célestine uniquement (un seul échantillon dans le Dogger provenant du forage profond).

Principaux résultats :

L'apport de la salinité et des isotopes stables de l'hydrogène des inclusions fluides permet des avancées importantes sur la compréhension de l'évolution de la composition des eaux porales au cours du temps :

- Les fluides à l'origine des paragenèses à quartz-célestine au toit de la couche hôte callovo-oxfordienne, ainsi que des calcites géodiques et de la célestine dans le Dogger sont des saumures (*i.e.*, eaux dont la salinité excède celle de l'eau de mer « moyenne »). Ces saumures étaient concentrées au-delà du stade de précipitation du gypse mais en-deçà de la halite. La forte disparité des valeurs de chlorinité traduit une dilution plus ou moins importante de cette saumure par des eaux météoriques ou de l'eau de mer non évaporée.
- Les inclusions fluides piégées dans les calcites d'âge cénozoïque (très probablement Eocène à Oligocène) de l'Oxfordien présentent des salinités très faibles à nulles. Les remplissages d'origine et d'âge équivalent en colmatage de failles à l'affleurement présentent également des salinités négligeables. Ceci démontre (1) que la saumure identifiée dans les séries sous-jacente a été progressivement remplacée par des eaux météoriques fraîches à partir de la mise en charge des aquifères (Crétacé à début Tertiaire), (2) que la contribution de fluides profonds d'origine triasique est négligeable.
- Les températures de cristallisation peuvent être estimées à 25 – 35 °C pour l'Oxfordien et 30 – 55 °C pour le Dogger. Ces températures sont légèrement, mais significativement supérieures aux températures des eaux souterraines actuelles.
- L'enrichissement en deutérium des calcites authigènes du Dogger (δD compris entre – 20 et – 35 ‰_{SMOW}) supporte l'hypothèse d'une contribution d'un fluide marin (évaporé ?), dilué par des apports météoriques.
- Les températures de cristallisation estimées des calcites de remplissage des failles d'âge Cénozoïque, notamment en bordure du fossé de Gondrecourt, sont supérieures à celles estimées pour l'Oxfordien en profondeur dans la zone d'étude de l'Andra. Les eaux ont pu circuler d'abord verticalement le long des accidents régionaux, puis latéralement dans l'aquifère Oxfordien, en se refroidissant.

Drastic changes in porewater composition through time: salinity and D/H of fluid inclusion water in authigenic minerals (Jurassic limestones, eastern Paris Basin, France)

Thomas BLAISE^{1,2,*}, Alexandre TARANTOLA¹, Michel CATHELIN¹, Philippe BOULVAIS³, Isabelle TECHER⁴, Marie-Christine BOIRON¹, Olivier PIERRON¹, Philippe LANDREIN²

¹ G2R, Université de Lorraine, CNRS, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

² ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France

³ Géosciences Rennes, UMR 6118, Université Rennes 1 - CNRS, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

⁴ CEREGE, Laboratoire GIS, Universités de Nîmes et d'Aix-Marseille, CNRS-UMR 7330, Parc Scientifique et Technique Georges Besse, 150 rue Georges Besse, 30035 Nîmes, France

* Corresponding author : Thomas Blaise, G2R, Faculté des Sciences, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France. e-mail : thomas.blaise@univ-lorraine.fr

Abstract

Fluid inclusions hosted in low-temperature (< 60 °C) authigenic calcite, quartz and celestite from the Middle (Bathonian / Bajocian) to Upper Jurassic (Oxfordian) limestones and marls were investigated for the understanding of the paleohydrological evolution of the eastern border of the Paris Basin (France). Chlorinity measurements in fluid inclusions trapped in calcite crystallized during the late Jurassic / early Cretaceous period revealed unexpected high values, up to 3800 mmol l⁻¹, indicating that brine was involved in some of the early crystallization processes. However, no saline component is evidenced in calcite cements of Cenozoic age within the Oxfordian limestones (Cl concentration less than 150 mmol l⁻¹), thus showing that brine has been progressively flushed out by meteoric water infiltrations during the Cretaceous uplift of this part of the basin. D/H ratios of fluid inclusion-water in calcite crystals were accurately determined. The isotopic composition of calcite-forming waters is drastically different between the Middle Jurassic (δD ranging from -20 to -35.8 ‰ v-SMOW) and the overlying Oxfordian (δD from -59.5 to -44.8 ‰ v-SMOW) limestone aquifers. Such contrast is still evidenced in present-day groundwaters. The chemical and isotopic

characteristics of paleo-waters of Late Jurassic to Cenozoic ages are compared with present-day groundwaters to reconstruct the evolution of porewater composition through time.

Keywords: Paris Basin, Jurassic, fluid inclusions, hydrogen stable isotopes, salinity, paleohydrology

Introduction

In the upper part of sedimentary basins, low-temperature diagenetic processes (<60 °C) may significantly modify the original porosity and permeability of the sediments, especially within limestones and marls through precipitation of authigenic cements. In such conditions, the chemical and isotopic composition of the fluids involved in the crystallization of authigenic minerals can be either characterized indirectly (*e.g.*, chemical and isotopic analyses of minerals) or directly through the study of fluid inclusions (Shepherd et al., 2000; Sandström and Tullborg, 2009; de Haller et al., 2011). However, the latter is somehow challenging in low-temperature systems. Indeed, fluid inclusions trapped at temperatures lower than ~ 50 °C are generally one-phase (liquid) at room temperature (Goldstein, 2001), making impossible any standard microthermometric study.

Since 1994, the French national radioactive waste management agency (Andra) has been studying the feasibility of a long-term geological disposal of intermediate to high level long-lived nuclear wastes. In this framework, an underground research laboratory (URL) was built in the East of the Paris Basin (Meuse/Haute-Marne) in a 150 m thick succession of Callovian - Oxfordian (COx) clay-rich rocks (present day depth between ~ 400 m and 550 m). This formation is sandwiched between two limestone-dominated units: the overlying Oxfordian to Tithonian (Upper Jurassic) and the underlying Bathonian and Bajocian (Middle Jurassic) formations. Both Oxfordian and Middle Jurassic limestones have been intensively cemented by past water circulations (Clauer et al., 2007; Brigaud et al., 2010; Lavastre et al., 2011). With the exception of early cementation in phreatic or vadose environments, most of the porosity is filled by successive stages of calcite spars (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009a).

Indirect characterization of calcite-forming waters were conducted through isotopic analysis of calcite cements, particularly on oxygen and carbon stable isotopes (Buschaert et al., 2004; Hibschi et al., 2005; Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009) and strontium isotopes (Maes, 2002; Hibschi et al., 2005; Brigaud et al., 2009). These studies highlighted the meteoric origin of paleowaters involved in the cementation of the Oxfordian aquifer (Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2007). In the Middle Jurassic, three stages of calcite cements were identified, and the first two may have crystallized from mixed meteoric and marine waters, according to their $\delta^{18}\text{O}$ signatures and considering temperatures below 50 °C (Brigaud et al., 2009). Despite numerous isotopic data available on these cements, the precise origin of calcite-forming waters remains uncertain, as the temperature of crystallization is not fully constrained. Six homogenization temperatures of fluid inclusions in calcite cements within the Oxfordian are however reported in Buschaert et al. (2004), leading to trapping temperatures between 32 and 42 °C after pressure correction. Although somehow challenging, the measurements of fluid inclusion stable isotopic composition might be of primary importance

in the discussion of fluid-rock interactions (*e.g.*, Mazurek, 1999; Tarantola et al. 2007; Dublyansky and Spötl 2010). However, with the exception of the preliminary study of Buschaert et al. (2004), no chemical and isotopic analyses of fluid inclusions were carried out and thus, the paleohydrological evolution of the studied area is still not clearly established (Dublyansky, 2004).

Here we present a detailed investigation of fluid inclusions trapped in calcite, celestite and quartz cements in the Middle to Upper Jurassic limestones and marls formations in the eastern Paris Basin. The chlorine concentration of fluid inclusion water was determined by Raman spectroscopy. In addition, the water content of fluid inclusions trapped in calcite was extracted and analyzed to determine their D/H ratios. The same analyses were carried out on calcite crystals infilling fractures or vugs sampled from the Jurassic limestones outcropping near the Andra studied area. With the use of these data, we will attempt here to provide insights regarding 1) the origin of paleowaters, 2) the evolution of pore water composition, 3) the temperature and process of calcite crystallization, and 4) the spatial extension of paleowater circulations.

Geological setting

The intracratonic Meso-Cenozoic Paris Basin was initiated after a general collapse of the Variscan massif during Permian times (*e.g.*, Mégnien et al., 1980). A westward shift of the subsidence towards the present day center of the Basin occurred during late Triassic (Carnian), which leads to a monocline structure. The eastern Paris Basin sedimentary formations gently dip to the West and show only few evidence of deformation.

Triassic sediments consist of fluvial siliciclastic deposits (Buntsandstein facies) grading into shallow-water marine carbonates (Muschelkalk facies) and evaporites (Keuper facies). The Lower Jurassic sedimentary formations consist mainly of marls and shales deposited during the Carnian to Toarcian stratigraphic cycle (Guillocheau et al., 2000). This period corresponds to a large opening of the Basin and to a transgression of the Tethys sea from the East. The early Bajocian marked the transition to a vast carbonate environment (Durlet and Thierry, 2000), with the deposition of oobioclastic sediments together with coral buildups. A major facies change occurred at the early / late Bajocian transition, with mixed carbonate (ooid-dominated) and siliciclastic sedimentation (Brigaud et al., 2009b). A new carbonate ramp then developed in the northeastern Paris Basin during the Bathonian, with typical inner ramp depositional environment (oolitic shoal or lagoon). A general drowning of the platform resulting in deposition of clay-rich sediments started during the Callovian and lasted until the early Oxfordian. The depositional environment gradually gets back to carbonate sedimentation during the Middle Oxfordian, with reefal-dominated and oolitic limestones. Lowstand relative sea-level favors the increase of siliciclastic inputs at the beginning of the late Oxfordian (Carpentier et al., 2010). A major carbonate crisis occurred at the Oxfordian/Kimmeridgian transition (Lefort et al., 2011), with marls dominated sedimentation, coming next with a mixed carbonate and siliciclastic ramp environment during the Tithonian. During late Cimmerian and late Aptian, two stages of emersion associated with erosion occurred (Quesnel, 2003), as a result of both eustatic sea-level drop and distant influence of rift shoulder uplifts due to the North Atlantic rifting (Ziegler, 1990). A large transgression

occurred in late Cretaceous times resulting in the deposition of chalk. The eastern basin margin definitively emerged and experienced weathering and erosion during the Cenozoic, allowing the progressive exhumation of the underlying Jurassic and Triassic sediments, which presently crop out in the study area.

The tectonic agenda in this part of the Basin was summarized by [André et al. \(2010\)](#). During the Cenozoic, the basin was submitted to a series of tectonic events linked to the Pyrenean and Alpine orogenies, as well as extensional movements symmetric and synchronous of the continental rifting of the Rhine graben, such as the Gondrecourt graben delimiting the URL area ([Fig. V-1](#)). Major faults, inherited from the Hercynian orogeny may also have been active during the Mesozoic and then reactivated by the Pyrenean and Alpine stages ([André et al., 2010](#)). Several episodes of thermal anomalies linked to the rifting of the central Atlantic Ocean are also well known in western Europe. Major hydrothermal events occurred during the Jurassic (190-170 Ma and ~ 150 Ma) resulting in Pb-Zn-Ba-F and U mineralizations along the margins of the basin, and in the Armorican, Central and Morvan massifs ([Lancelot et al., 1984](#); [Bonhomme et al., 1987](#); [Respaut et al., 1991](#); [Cathelineau et al., 2004, 2012](#)), as well as widespread illitization in Permian and Triassic sandstones ([Clauer et al., 1995](#)). Other major extensional events favoring fluid circulations are known at ~ 120 Ma and 80 Ma ([Clauer et al., 1995; 1996](#)). All these events coincide with an increase in the subsidence rate in the Paris Basin ([Ferry et al., 2007](#)).

Sampling

Core samples

Seven core samples were selected for D/H analysis of fluid inclusion water (four in the Oxfordian and three in the Middle Jurassic limestones, [Fig. V-1, Table V-1](#)). All samples consist of euhedral calcite, either scalenohedral or globular, in vugs originated from bioherm units. According to U-Pb dating, authigenic calcite crystallized at two distinct periods ([Pisapia et al., 2011](#)): at 33.2 ± 5.5 Ma in the Oxfordian (*i.e.*, during the late Eocene – Oligocene period) and at 149.2 ± 5.8 Ma in the Middle Jurassic limestones (*i.e.*, during the late Jurassic / early Cretaceous period). Authigenic calcite in the Dogger corresponds to the so-called “Bc1” or “Bc2” stages described by [Brigaud et al. \(2009\)](#). Samples selected for D/H measurements were also prepared for fluid inclusion petrography and salinity measurements ([Table V-1](#)). Four other samples were investigated for salinity estimation of fluid inclusion water by Raman spectroscopy in quartz (one sample in the Lower Oxfordian) and celestite (three samples in the Middle Oxfordian, Lower Oxfordian and Bathonian) ([Table V-2](#)). Other core samples from Lower Oxfordian to Bathonian series were selected for mineral isotopic analyses ([Table V-3](#)). As sampling was carried out from five different wells in the Andra studied area, depth of all samples are normalized to the depth measured in the HTM102 borehole.

Outcrop samples

Seven outcrop samples were investigated (Fig. V-1, Table V-1): 5 fracture-filling calcite crosscutting the Upper Oxfordian to Lower Kimmeridgian limestones, at the eastern flank of the Gondrecourt graben (Augeville); 1 fracture-filling calcite within the Upper Oxfordian limestones near Leurville; 1 vug-filling calcite in Bajocian limestones were sampled at the Sommerécourt quarry, close to the so-called “Vittel fault”.

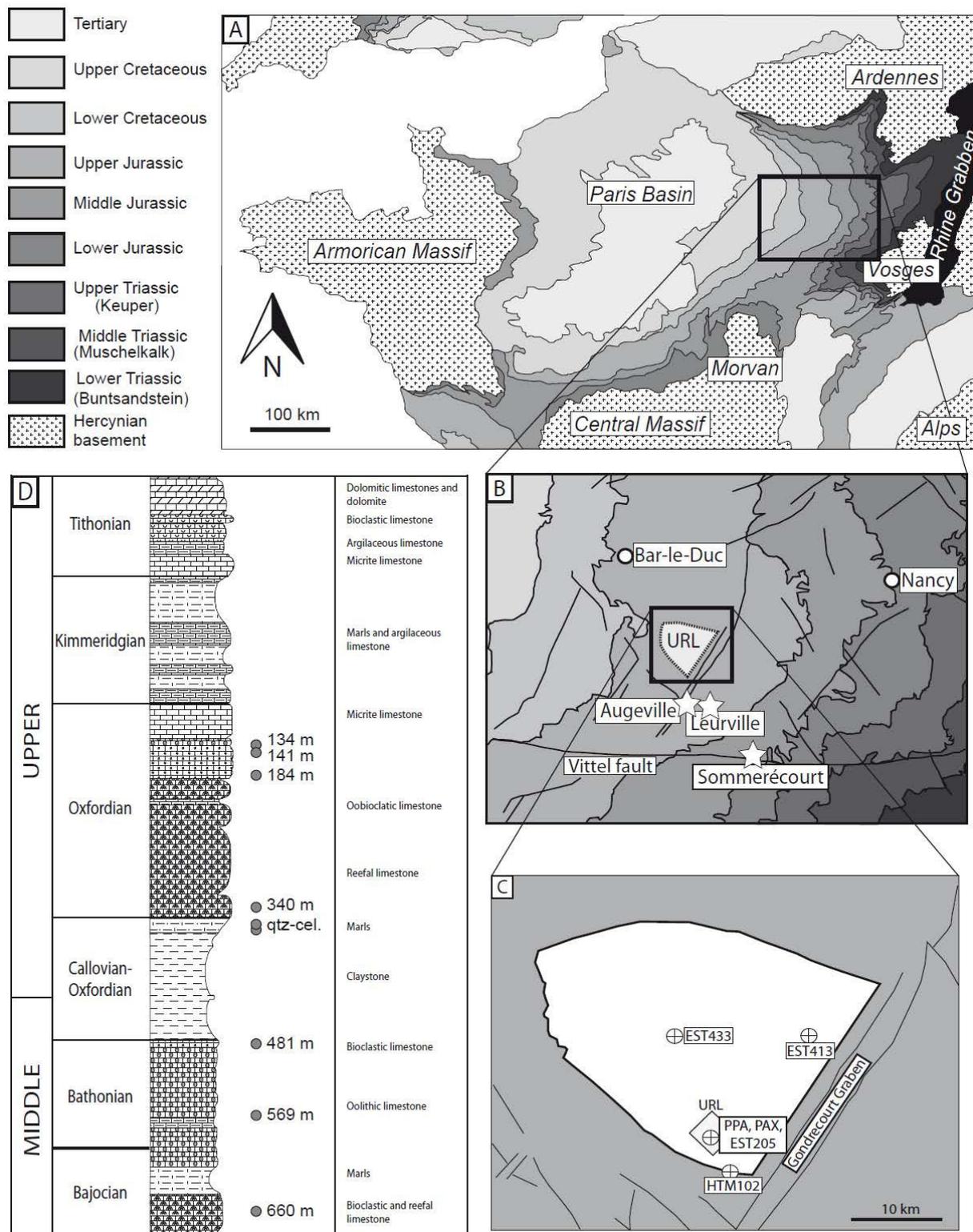


Figure V-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and location of the studied boreholes and outcrops. A- The Paris Basin and its border Hercynian massifs. B- The eastern edge of the Paris Basin, with major structural features and location of the studied outcrops (white star symbols). C- Andra studied area, with the location of all studied boreholes. D- Simplified lithostratigraphic column of the Jurassic sedimentary sequence, with the position of all studied samples.

Analytical procedures

1. Petrography

Double-polished thin sections (30 μm) were prepared for each sample for petrographic observations. In addition, all samples were observed under cathodoluminescence, with a 8200 CCI CITL apparatus, coupled with an Olympus microscope provided with an AxioCam digital camera. In order to provide complementary information on calcite composition, some thin sections were stained after reaction with an alizarin-potassium ferricyanide solution. Fluid inclusion petrography and Raman spectroscopy analyses were carried out from double polished thick sections (200 – 300 μm).

2. Fluid inclusions

Raman spectroscopy

Fluid inclusions in calcite were investigated with a LabRAM HR Raman spectrometer for gas and chlorinity determination, using a monochromatic beam at 457 nm. The efficiency of this method can be limited by several factors, including (1) the size and shape of fluid inclusions (predominantly < 5 μm and flat shaped), (2) the quality of observations limited by the high birefringence of calcite and (3) fluorescence of the mineral matrix. The latter parameter strongly depends on the amount of Fe^{2+} in calcite. Ferroan calcite usually shows some fluorescence, which may prevent any spectroscopic characterization of the fluid phase. Fluid inclusion chlorinity was estimated from the stretching band of water, following the methodology described in [Dubessy et al. \(2002\)](#) and [Caumon et al. \(submitted\)](#). Results are given in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ with an accuracy of 10 %.

Hydrogen isotopes

Calcite crystals were weighted (1.0 to 8.2 g, [Table V-1](#)) and introduced in steel tubes. Calcite-bearing tubes were connected to a vacuum extraction line and heated overnight at 120 °C to release H_2O molecules adsorbed at the mineral surface ([Dublyansky and Spötl, 2009](#)). Preliminary tests conducted under the microthermometric heating stage had shown that our fluid inclusions did not decrepitate, nor stretch, for temperatures below 200 °C. The calcite-bearing tubes were subsequently crushed under vacuum to release all fluids hosted in crystals. H_2O (and possibly CO_2) were trapped under vacuum in a liquid nitrogen-cooled U-shaped tube, incondensable gases being directly removed from the extraction line. CO_2 was never in sufficient amount to be analyzed, and was thus removed from the line. H_2O was reduced into H_2 by passing through a uranium reactor heated at 800 °C. H_2 was trapped in glass tubes and analyzed using a VG 602D mass spectrometer at *CRPG* laboratory (Nancy, France). All results are expressed with respect to V-SMOW. Two laboratory internal standards were weekly extracted and analyzed to optimize the accuracy of the isotopic measurements.

A bias in the δD values may come from the memory effect within the uranium reactor. To avoid this issue, samples were systematically duplicated, and the δD deviance between each

isotopic measurement was less than $\pm 1.5 \text{ ‰}$. For each duplicate, δD values from the first extraction were thus not considered, as potentially affected by this memory effect. Taking into account the overall reproducibility of internal standards and sample duplicates, the accuracy of D/H measurements is lower than 3 ‰ .

3. Isotopic measurements

C and O stable isotopes

Calcite spars, quartz and amorphous silica were extracted from fractures and vugs and picked out under the microscope to select monogenic crystals. The finely crushed carbonate and silicate materials were reacted with H_3PO_4 at 50 °C during fifteen hours and with BrF_5 in Ni tubes at 670 °C overnight (following the method of Clayton and Mayeda, 1963), respectively. After silicate dissolution, the liberated O_2 was converted into CO_2 by reaction with hot graphite. Isotopic analyses were carried out on CO_2 gas using a VG SIRA 10 mass spectrometer at *Geosciences Rennes* laboratory (France) and expressed, using in-house carbonate standard *Prolabo Rennes* and NBS 19 reference material, with the conventional delta notation vs. V-SMOW (O) and PDB (C). Analytical precision were estimated to be around $\pm 0.1 \text{ ‰}$ for both C and O.

Sr isotopes

Celestite crystals were dissolved in HNO_3 . Separation of Sr for isotopic determination was conducted on a Sr-resin, following the methodology described by Pin et al. (2003). Leachates were evaporated, redissolved in HNO_3 and deposited on Ta filaments. Rb and Sr isotopes were measured on a Triton TI TIMS at *GIS laboratory* (Nîmes, France). Values are reported as $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. The external reproducibility of the isotopic measurements was controlled by periodic analysis of the NBS 987 standard providing a mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.710258 ± 2.10^{-6} (2σ). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were measured at least 90 times to ensure an analytical error below 5.10^{-6} (2σ).

Borehole / Locality	Sample Name / Depth	Mineral	Stratigraphic position	Sample type	Weight (mg)	H ₂ O (μmol)	δD (‰ _{SMOW})	δ ¹⁸ O _{calcite} (‰ _{SMOW})	δ ¹⁸ O _{H₂O} (‰ _{SMOW}) T=35°C	Salinity (mmol/l)
PPA	134 m-1	Calcite	Upper Oxfordian	Vug	3213.2	7.06	-60	22.4	-6.4	0 (5)
PPA	134 m-2	id.	Upper Oxfordian	Vug	8211.9	9.14	-52	id.	id.	id.
HTM102	141 m	id.	Middle Oxfordian	Vug	3589.7	19.10	-49	21.4	-7.4	0 (2)
PPA	184 m-1	id.	Upper Oxfordian	Vug	6211.6	33.41	-45	21.7	-7.1	0 (5)
PPA	184 m-2	id.	Upper Oxfordian	Vug	1846.1	32.87	-44	id.	id.	id.
PAX	340 m	id.	Middle Oxfordian	Vug	3606.8	5.74	-56	21.9	-6.9	0 - 50 (8)
EST433	481 m-1	id.	Bathonian	Vug	2225.8	98.05	-20	21.3	-7.5	1000 - 1700 (11)
EST433	481 m-2	id.	Bathonian	Vug	dup.	dup.	-20	id.	id.	id.
EST433	569 m-1	id.	Bajocian	Vug	2868.2	117.91	-33	24.2	-4.7	650 - 2700 (10)
EST433	660 m-1	id.	Bajocian	Vug	2126.6	25.65	-35	24.1	-4.7	unknown (Fe-calcite)
EST433	660 m-2	id.	Bajocian	Vug	dup.	dup.	-36	id.	id.	id.
Augeville	AB71	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	2020.7	64.16	-48	21.9	-6.9	0 - 40 (6)
Augeville	AB72	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	1080.8	26.50	-48	id.	id.	id.
Augeville	AB7- B1	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	2010.4	18.44	-54	id.	id.	id.
Augeville	AB7- B2	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	999.9	9.60	-54	id.	id.	id.
Augeville	AB7- C1	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	2011.1	37.73	-45	21.7	-7.1	0 (3)
Augeville	AB7- C2	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	1950.3	39.03	-46	id.	id.	id.
Augeville	AB7- GC3	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	1012.0	9.43	-41	21.2	-7.6	0 - 30 (4)
Augeville	AB7- GF1	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	2219.7	123.69	-41	20.7	-8.2	0 (2)
Augeville	AB7- GF2	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	1055.0	43.78	-49	id.	id.	id.
Leurville	LEU-3	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	1144.1	15.15	-48	21.9	-6.9	0 - 70 (6)
Leurville	LEU-4	id.	Upper Oxfordian	Hydraulic breccia	2005.3	17.99	-52	id.	id.	id.
Sommerécourt	SOM2-1	id.	Bajocian	Vug	2131.4	98.47	-48	22.0	-6.8	0 - 160 (3)
Sommerécourt	SOM2-2	id.	Bajocian	Vug	1005.2	28.46	-51	id.	id.	id.

Table V-1. Isotopic data and chlorinity of fluid inclusions in authigenic calcite from core (upper part of the Table) and outcrop samples (lower part).

Borehole	Sample Name / Depth	Mineral	Stratigraphic position	Sample type	Salinity (mmol/l)
PAX	324 m	Celestite	Middle Oxfordian	Compaction crack	480 - 3640 (8)
EST413	376 m	Celestite	Lower Oxfordian	Moldic porosity	1300 - 3660 (8)
PAX	380 m	Quartz	Lower Oxfordian	Compaction crack	320 - 3620 (21)
EST433	569 m	Celestite	Bajocian	Vug	760 - 3840 (7)

Table V-2. Chlorinity of fluid inclusions trapped in authigenic quartz and celestite crystals.

borehole	Sample depth	Mineral	Sample type	Stratigraphic position	δ ¹³ C (‰ _{SMOW})	δ ¹⁸ O _{mineral} (‰ _{SMOW})	δ ¹⁸ O _{H₂O} (‰ _{SMOW}) T=35°C	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
PAX	380 m	Calcite in host rock (marl)	Vug	Lower Oxfordian	2.1	30.0	1.2	/
id.	id.	chalcedony	id.	id.	/	32.4	-0.32	/
id.	id.	quartz	id.	id.	/	33.2	-0.2	/
id.	id.	Calcite spar	id.	id.	1.5	21.2	-7.6	/
id.	324 m	Celestite	Compaction crack	id.	/	/	/	0.70695
PPA	360 m	id.	Compaction crack	Middle Oxfordian	/	/	/	0.707545
id.	372 m	id.	Moldic infilling	Lower Oxfordian	/	/	/	0.706924
EST413	376 m	id.	Moldic infilling	Lower Oxfordian	/	/	/	0.707081
EST433	569 m	Celestite	Vug	Bajocian	/	/	/	0.70714

Table V-3. Mineral isotopic data.

Results

1. Petrographic description

At the top of the Callovian-Oxfordian claystones, within the so-called “Terrain à Chailles” silty-clayey formation, specific mineral assemblages are found in cavities originated from the dissolution of bioclasts and compaction cracks. Euhedral sparite fringe formed at the border

of the micritic matrix (“Spar 1”, Fig. V-2a, b, d, e). Their coloration by reaction with an alizarin solution revealed a clear gradation in composition, with an increase of the Fe/Mg ratio towards the border of the crystals (Fig. V-2d). They are followed by amorphous silica, forming spherulites or irregular fringes (Fig. V-2a, b, c, d, f), sometimes crosscutting calcite spars (Fig. 2d). Quartz postdates chalcedony, occurring either as microcrystalline fringe (Fig. V-2a, b) or euhedral crystals (Fig. V-2d, e). The remaining space is filled by celestite (Fig. V-2a, b, d) or sparite (Fig. V-2c). The second stage of sparite (“Spar 2”) crosscuts, and thus postdates, celestite infillings (Fig. V-2f).

2. O, C and Sr isotopes

Isotopic measurements were carried out on O and C stable isotopes for calcite samples, O stable isotopes for quartz and amorphous silica and on Sr stable and radiogenic isotopes for celestite crystals. All results are presented in Table V-3.

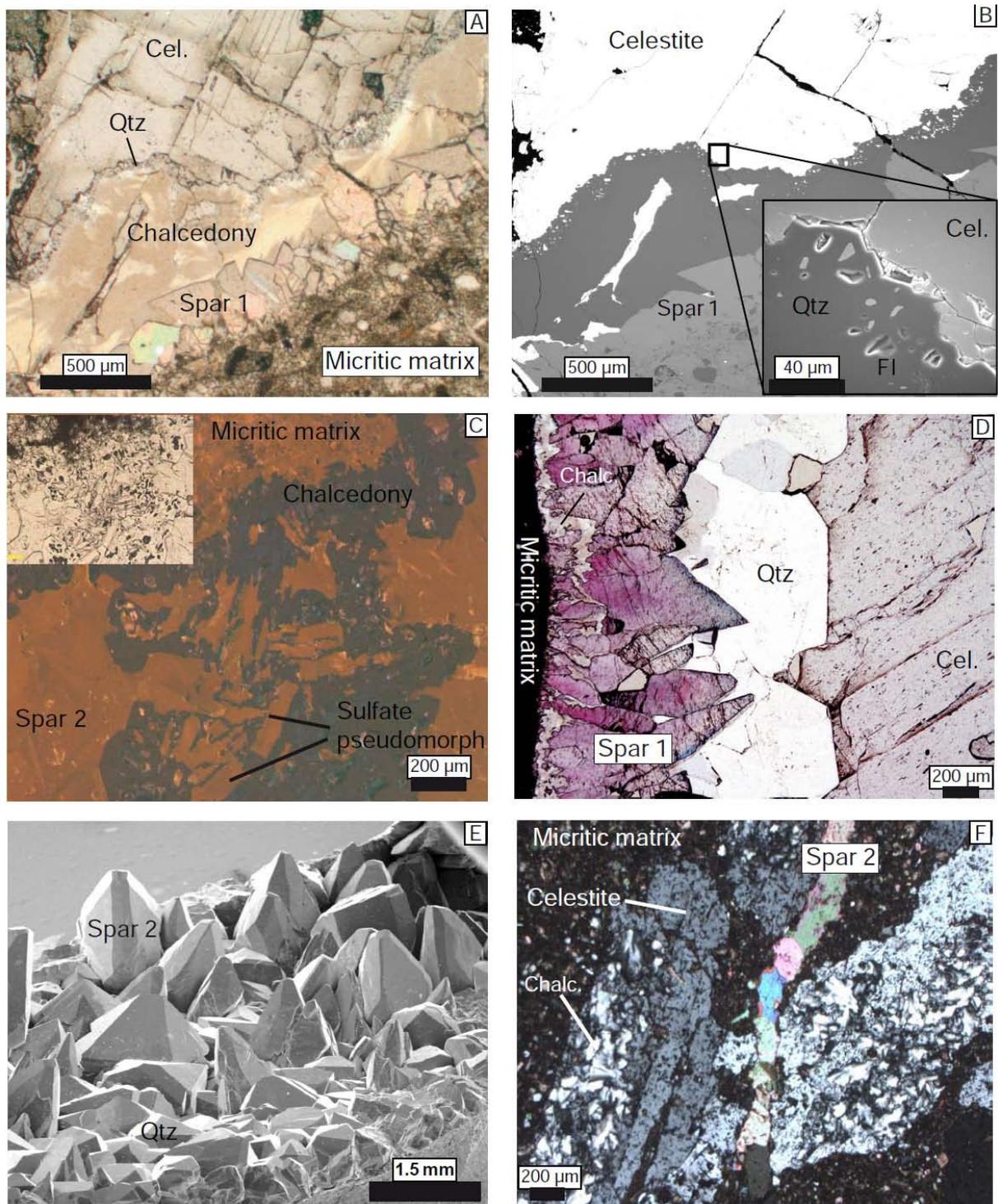


Figure V-2. Petrographic observations.

A- Paragenetic sequence: Calcite spar fringes (“Spar 1”), chalcedony, micro-quartz and celestite (PAX – 324 m). B- Same as A-, SEM – backscattered electron picture. C- Cathodoluminescence observation revealing pseudomorphs of lamellar crystals, likely gypsum or anhydrite (EST205 borehole sample, Lower Oxfordian). D- Paragenetic sequence, with chalcedony crosscutting calcite fringes and euhedral quartz crystals. Calcite is stained with an alizarin solution, and the color gradation from purple (core) to blue (edge) shows the increase of the Fe/Mg ratio during crystallization (EST205 borehole sample, Lower

Oxfordian). E- SEM – secondary electron picture showing euhedral calcite spar on euhedral quartz (PAX – 380m). F- Crossed polarized light microphotograph showing a fissure filled with calcite (“spar 2”) crosscutting both celestite and chalcedony (EST413 – 376m).

3. Fluid inclusions

Petrography

As mechanical crushing of crystals releases the bulk fluid content trapped within the inclusions, careful petrography was carried out to determine the origin of fluid inclusions in calcite crystals (Fig. V-3). In all studied samples, fluid inclusions are typically of small size (< 5 μm) and exhibit a single aqueous liquid phase at room temperature (Fig. V-3b), which prevent the determination of fluid salinities and minimal trapping temperatures by standard microthermometric methods. No nucleation of a vapor phase occurs within the inclusion after successive cycles of freezing and melting. In calcite, the discrimination between the primary or secondary origin of fluid inclusion cannot always be achieved as both may be aligned along the cleavage planes of the crystals. When fluid inclusion planes are restricted to a single crystal (as illustrates on Fig. V-3c) the inclusions can be determined as primary or pseudo-secondary (Goldstein and Reynolds, 1994). However, this petrographic criteria may be lacking, so as the origin of the inclusions remains unclear (Fig. V-3b, d). It is worth noting that no clear secondary fluid inclusion planes, crosscutting several crystals, were observed.

Salinity

Raman spectroscopy reveals that most of the fluid inclusions are free of volatile species. Small amounts of CH_4 and CO_2 were rarely detected, within the aqueous phase. Both core and outcrop samples of newly-formed calcite within the Oxfordian limestones, as well as samples from the Bajocian quarry at Sommerécourt, are characterized by low to non-saline fluid inclusions (Cl concentration between 0 and 160 mmol l^{-1} , Table V-1). By contrast, vug-infillings calcite from the Middle Jurassic core samples contains a much more saline water. These brines have a chlorine concentration ranging from 650 to 2700 mmol l^{-1} . Such values are significantly higher than the average seawater (~ 550 mmol.l^{-1} , Fontes and Matray, 1993a). Fluid inclusions hosted in quartz and celestite crystals in the Middle to Lower Oxfordian limestones display chlorine concentrations ranging from 320 to 3660 mmol.l^{-1} (Table V-2). In the Bathonian, vug-filling celestite crystals contain fluid inclusions also with a large range of chlorinity values, between 760 and 3840 mmol.l^{-1} .

δD of fluid inclusions

Core samples

Hydrogen isotope ratios of the water trapped in fluid inclusions within newly-formed calcite crystals range between -20 and -60 ‰ V-SMOW (Table V-1). In the Oxfordian limestones, δD

of calcite inclusion-water ranges between -60 and -45 ‰ V -SMOW. In the Middle Jurassic limestones, inclusion water shows by contrast higher δD between -20 and -36 ‰ V -SMOW.

Outcrop samples

Hydrothermal breccias formed during the Cenozoic and sampled in Augeville and Leurville (Fig. V-1) are inclusion-rich and yield δD values ranging from -40 to -54 ‰ V -SMOW (Table V-1). Vug-filling calcite in Middle Jurassic limestones from Sommerécourt showed comparable δD values. Two values were obtained, yielding δD of -48 and -51 ‰ V -SMOW.

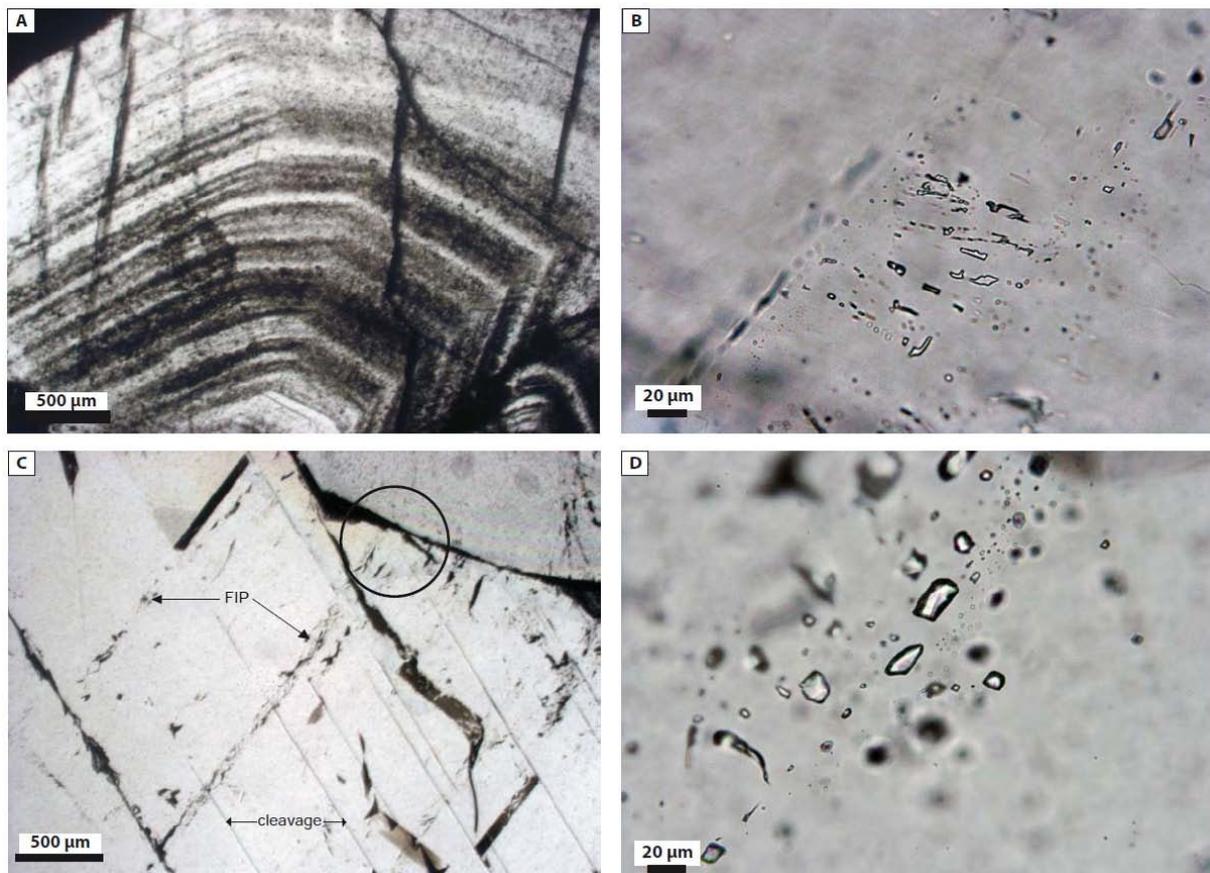


Figure V-3. Microphotographs of fluid inclusions trapped in calcite crystals. A- Fluid inclusion planes distributed along concentric growth zone, indicating their primary origin (sample AB7). B- Typical small-sized primary aqueous liquid inclusions exhibiting a single phase at room temperature (PPA – 134 m). C- Fluid inclusion planes (FIP) parallel or aligned at 120° relative to the cleavage planes of calcite (PPA, 134 m depth). Note that the FIP does not crosscut the crystal border, indicating a primary origin (circle). D- One-phase aqueous inclusions in a celestite crystal (PAX – 324 m).

Discussion

1. Chalcedony-Quartz-Celestite assemblage as a record of a drastic change in porewater composition

The chalcedony-quartz-celestite succession, infilling moldic porosity and compaction cracks are essentially found in the so-called *Terrain à Chailles* silty-marl layer. This formation, usually characterized by its abundant chert nodules, is situated at a lithologic transition between the Callovian-Oxfordian claystones (COx) and the Oxfordian limestone aquifer. In minor amounts, silica and celestite are also found as diagenetic phases within the COx itself (Lerouge et al., 2011), and a single occurrence of celestite has been detected in the underlying Bathonian limestones (This study). The chalcedony-quartz-celestite assemblage is sometimes predated by pyrite, dolomite and siderite, interpreted as early diagenetic on the basis of petrographic criteria and geochemical analyses (Lerouge et al., 2011). However, no explanation has been so far advanced for the origin of siliceous cements and their specific occurrence at the top of the COx formation. The *Terrain à Chailles* is overlaid by another marly formation, so-called *Marnes des Eparges*, with a decametric spongolite facies. In this layer, abundant sponge spicules are recrystallized in calcite. The dissolution of biogenic silica likely occurred during early diagenesis (Hendry and Trewin, 1995; DeMaster, 2004; Madsen et al., 2010), SiO₂ being transported in solution and further crystallized as amorphous silica (chalcedony) and quartz. The transition from the amorphous polymorph to euhedral quartz can be gradual (fig. V-2a, b), and is rather due to relative rates of nucleation and growth than the result of a temperature increase (Williams et al., 1985). Using the fractionation coefficient of Kita et al. (1985) between amorphous silica and H₂O, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ of parent-water ranges between -1.5‰ and 0.9‰ v-SMOW, at 30 and 40 °C, respectively. Within the same temperature conditions, $\delta^{18}\text{O}$ of water involved in quartz crystallization ranges from -1.5‰ and 1.1‰ v-SMOW (Zheng, 1993). These ranges match the seawater domain (Fig. V-4).

The precipitation of sulfate minerals (likely gypsum or anhydrite) prior the chalcedony stage is attested by the preservation of lamellar crystal pseudomorphs (Fig. V-2c). Dissolved gypsum or anhydrite associated with chalcedony has been reported in several studies, either in geodes (Boyce et al., 1990; Chowns and Elkins, 1974; Gomez-Alday et al., 2002), evaporitic beds and nodules (Milliken, 1979; Ulmer-Scholle et al., 1993) or cherts (Chowns and Elkins, 1974; Folk and Pittman, 1971; Geeslin and Chafetz, 1982). The precipitation of gypsum or anhydrite likely derived from sulfate-rich dense brines (Hanor, 2004) percolating downwards, from the surface down to the permeability transition between claystones and limestones. Regarding the large amount of Sr needed to crystallize celestite, the major reservoir is by far coral aragonite (Finch and Allison, 2003), which releases a large part of its Sr content during its recrystallization in calcite (Baker and Bloomer, 1988; Hoareau et al., 2010). Corals build-up forms several decametric levels within the Middle and Upper Oxfordian limestone unit.

The contribution of marine brines is supported by chlorine concentration of fluid inclusion in quartz and celestite, ranging from 320 to 3620 mmol l⁻¹, and from 850 to 3690 mmol l⁻¹, respectively (Table V-2). This brine was likely generated by the evaporation of seawater beyond gypsum saturation. The large range of chlorinity provides evidence of a mixing trend between this evaporitic end-member, which has been more or less diluted by seawater or

meteoric water. Additionally, it is known that Sr concentration in water increases significantly with salinity (Hanor, 2000; 2004). A contribution of secondary brines from the dissolution of Upper Triassic halite is unlikely, regarding $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of celestite close to Upper Jurassic seawater (Jones et al., 1994), excepting a single value (sample PPA- 360 m, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707545$, Table V-3). A contribution of ascending Triassic fluids would increase the ^{87}Sr content, from the dissolution of halite and the interaction with siliciclastic series. Late calcite, postdating quartz (Fig. V-2e) and celestite (Fig. V-2f) has a $\delta^{18}\text{O}$ value of 21.2 ‰_{V-SMOW}. Considering a crystallization temperature of 35 °C, $\delta^{18}\text{O}$ of parent-water is -7.6 ‰_{V-SMOW} (Zheng, 1999), indicating a meteoric origin. Therefore, the chalcedony-quartz-celestite-calcite assemblage provides a unique record of the transition in the composition of porewater, from the concentration of seawater by evaporation to the meteoric water infiltration (Fig. V-4).

According to the geodynamical evolution of the Basin, meteoric water recharge could have begun since early Cretaceous. Thermal anomalies linked to the opening of the central Atlantic Ocean engendered the general emersion of the north-eastern flank of the Paris Basin at the end of Jurassic (during the so-called “Late Cimmerian Unconformity”, LCU). The sea regression is marked by a sabkha environment, with dolomite and anhydrite precipitation during the late Tithonian (“Purbeckian” facies, Guillocheau et al., 2000). At that time evaporated seawater could have migrated downwards due to its higher density, towards the permeability transition between claystones and limestones. The presence of celestite within the Callovian-Oxfordian claystones could be explained by considering the fact that this formation was not completely compacted at that time, thus allowing discrete migration of saline waters through small discontinuities (*e.g.*, bioturbation). The brines could have reached the Middle Jurassic limestones by downward infiltration; alternatively, lateral migration from the north-eastern border of the basin could be invoked. These brines were involved in the precipitation of silica (chalcedony and quartz) and sulfates (gypsum/anhydrite and celestite), before being progressively flushed out by the percolation of fresh meteoric water during the Cretaceous period. Mixing between seawater and meteoric water could also have induced calcite precipitation in the Middle Jurassic aquifer. The second major crystallization event occurred during the Cenozoic, with tectonic-driven meteoric water masses inducing calcite cementation in both the Oxfordian and Middle Jurassic limestones (Buschaert et al., 2004; André et al., 2010).

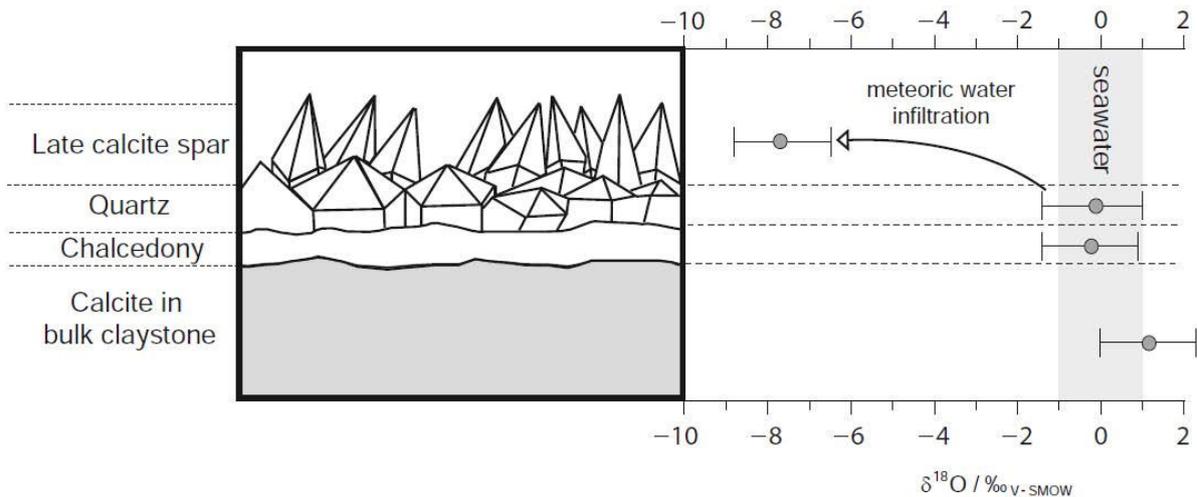


Figure V-4. $\delta^{18}\text{O}$ values of parent-waters considering temperatures between 30 °C and 40 °C (mean: 35 °C) for calcite in bulk rock (Zheng, 1999), chalcedony (Kita et al., 1985), quartz (Zheng, 1993), and late calcite spar (Zheng, 1999) (sample PAX – 324 m).

2. Comparison between past and present waters

Hydrogeochemistry of present-day underground waters

The chemical and isotopic signatures of present-day groundwater percolating through the porous levels of Oxfordian and Middle Jurassic limestones have been extensively monitored in and around the Andra studied area (Buschaert et al., 2007; Linard et al., 2011; Rebeix et al., 2011). The stable isotope (δD and $\delta^{18}\text{O}$) composition of water revealed a strictly meteoric origin (Giannessini, 2006; Rebeix et al., 2011; Linard et al., 2011). Water residence times were estimated on the basis of geochemical tracers to be of about 10 ka for the Oxfordian aquifer and several hundred thousand years in the Middle Jurassic (Lavastre et al., 2010). This implies a recharge of the aquifers under different paleoclimatic conditions. The extremely low-permeable Callovian-Oxfordian claystones prevent any connection between the aquifers which, as a result, should be considered as isolated hydrological systems (Lavastre et al., 2010). However, chemical exchanges of gas and solutes through the Callovian-Oxfordian claystones occur by diffusion (Lavastre et al., 2005; Rebeix et al., 2011; Battani et al., 2011; Fourré et al., 2011; Bensenouci et al., 2011; Mazurek et al., 2011), this process being responsible of the entire replacement of the original Callovian-Oxfordian porewater (Giannessini, 2006).

The thick Lower Jurassic clay-rich sediments, together with the Keuper halite, constitute an efficient isolation between the Middle Jurassic limestones and the deep siliciclastic Lower Triassic aquifer (Marty et al., 2003). Chlorine concentration and $\delta^{37}\text{Cl}$ evolution with depth can be interpreted as the result of diffusive transfers from the Keuper halite through the entire Jurassic sedimentary sequence. Such process may explain chlorine concentrations in the present-day groundwaters (Rebeix et al., 2011).

Towards the central part of the basin, the deep Middle Jurassic and Triassic groundwaters have a drastically different chemical composition. Their salinities gradually increase from fresh or brackish waters to evolved brines in the deepest part of the basin (Fontes and Matray,

1993b; Matray et al., 1994; Pinti et al., 1997; Worden et al., 1999; Millot et al., 2011), as a result of complex mixing process between both primary and secondary brines together with dilution related to meteoric water inputs (Matray and Fontes, 1990). In addition, cross-formational flow from the Triassic sandstones to the Middle Jurassic limestones may have occurred through the fracture network (Worden and Matray, 1995).

Stable isotope signature of paleo-waters

As discussed above, petrographic criteria were not always clear enough to determine accurately the relative age of fluid inclusions trapped in calcite crystals. However, a large majority of fluid inclusions is undoubtedly of primary origin, and no clear secondary fluid inclusion planes were identified. Therefore, bulk fluid δD values will be considered as representative of the water involved in calcite precipitation. Previous published studies on δD measurements from fluid inclusions hosted in low-temperature calcite have shown that they preserve the original isotopic composition of the forming waters (McGarry et al., 2004; Zhang et al., 2008; Dublyansky and Spötl, 2009, 2010)

δD of water trapped in fluid inclusions versus $\delta^{18}O$ of calcite parent-fluids is plotted on Fig. V-5. The oxygen equilibrium between calcite and their saturated water was calculated considering a mean crystallization temperature of 35 °C (Buschaert et al., 2004; Brigaud et al., 2009), using a fractionation factor $1000 \ln \alpha$ (calcite - H₂O) = 28.8 (Zheng, 1999). With the exception of the Middle Jurassic sample 481 m, the isotopic composition of calcite-forming water plots close to the Global Meteoric Water Line (GMWL, Craig, 1961). This illustrates the predominance of meteoric water within the aquifers. As illustrated on Fig. V-5, a crystallization temperature of 35 °C lead to a shift of the isotopic composition of some Oxfordian paleo-waters (samples 569 m, 660 m, 134 m and 340 m) to the right of the GMWL. This may be due to an overestimation of the temperature, which should thus be below 35 °C (Fig. V-5). Several other processes may also account for the modification of the isotopic composition of meteoric water, among which (1) subsurface evaporation (e.g., Gonfiantini, 1986; Gibson et al., 1993), (2) ^{18}O -enrichment by fluid-rock interactions (e.g., Sheppard, 1986; Matray and Fontes, 1990; Kharaka and Thordsen, 1992) or (3) mixing with other fluids, including seawater (e.g., Lynn Ingram et al., 1996).

(1) Subsurface evaporation leads to the enrichment of the residual water in both ^{18}O and D. Evaporated meteoric water defines a trend line on a $\delta^{18}O$ vs. δD diagram, with varying slope depending on the degree of evaporation (Gibson et al., 1993). However, the mass of water isotopically enriched by evaporation is usually limited and tends to be highly diluted by fresh water as it reaches the saturated zone (IAEA, 2000). Present-day groundwaters flowing through the Jurassic aquifers in the eastern or central part of the Paris Basin are not significantly affected by evaporation (Rebeix et al., 2011; Matray et al., 1994).

(2) Isotopic exchange reactions between groundwater and carbonates are well documented (Kharaka and Carothers, 1986). In both studied limestone units, $\delta^{13}C$ values of calcite are similar to those of host limestones, suggesting that carbon in the newly-formed calcite was supplied by the dissolution-precipitation processes with the host rock (Buschaert et al., 2004; André et al., 2010). Buffering of pore water by carbonate dissolution may also increase its

original ^{18}O content (e.g., Clayton et al., 1966), as is the case for the present-day Middle Jurassic groundwater in the central part of the Paris Basin, where a mean $\delta^{18}\text{O}$ shift of 1.5 ‰ with respect to the GMWL is evidenced at temperatures between 55 and 80 °C (Matray et al., 1994). In contrast with carbon and oxygen, deuterium remains unaffected by carbonate dissolution and is therefore generally preferred to ^{18}O as a tracer of origin for groundwaters (Kharaka et al., 1987).

(3) Significant interactions of calcite-forming waters with liquid or gaseous hydrocarbons can be discarded. No hydrocarbon accumulations have been evidenced within the Jurassic sediments in the eastern part of the Basin (Blaise et al., 2011). Furthermore, fluid inclusions in calcite are all one-phase aqueous and almost free of volatile species, with only minor amounts of CO_2 and CH_4 rarely detected (This study).

During the whole Jurassic and some of the Cretaceous period, the eastern Paris Basin was immersed (Mégnyen et al., 1980). Hence, the presence of seawater within the porosity of the Jurassic limestones during this period is plausible. This hypothesis was invoked by Brigaud et al. (2009) to account for the $\delta^{18}\text{O}$ isotopic signatures of the mesogenetic calcite cements in the Middle Jurassic formations. However, mixing of meteoric water with seawater can only generate a small shift relative to the meteoric water line (e.g., Lynn Ingram et al., 1996), unless one or both compounds is/are strongly enriched during evaporation (Knauth and Beeunas, 1986).

Thus, evaporation or mixing with seawater can only account for a small deviation relative to the GMWL in a plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD . In summary, paleo-water showing a shift to the right of the GMWL can be explained either by an overestimation of the crystallization temperature, which should thus be less than 35 °C, or by enrichment in ^{18}O acquired from the dissolution of host limestones. The latter process is evidenced at present in the center part of the Paris Basin, where long-term equilibration of groundwaters with the Middle Jurassic limestones has led to a mean excess in ^{18}O of about 1.5 ‰ relative to the GMWL (Matray et al., 1994). The δD values of water trapped in fluid inclusion reveal a clear distinction between the two studied aquifers (Fig. V-5). Oxfordian calcite-forming waters are characterized by δD values ranging from -44.2 to -59.5 ‰ v-SMOW , consistent or slightly higher than the present-day groundwaters (Fig. V-5). As these waters are of meteoric origin, δD values higher than present-day (-49 to -44 ‰ v-SMOW) can be explained by higher temperatures possibly linked to different climatic conditions prevailing at the period of paleo-water recharge.

δD values of calcite-forming waters in the Middle Jurassic aquifer are clearly distinct from those obtained from the overlying Oxfordian. δD values of water trapped in calcite cements of Middle Jurassic samples 569 m and 660 m are close, between -32 and -36 ‰ v-SMOW . Such values are consistent with the highest δD values measured in present-day groundwaters. Moreover, these waters also display high chlorine concentrations ($650 - 2700 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) so as they are likely enriched in heavier isotopes by the contribution of evaporated seawater.

Paleowater from Middle Jurassic sample 481 m appears highly enriched in deuterium ($\delta\text{D} = -20$ ‰ v-SMOW). To plot the water on the GMWL, $\delta^{18}\text{O}$ of water has to be calculated at a temperature of 53 °C, which should thus be considered as the minimal temperature for calcite crystallization. This sample also contains saline water trapped as fluid inclusions (Cl

concentration between 1000 and 1700 mmol.l⁻¹), and may thus correspond to mixing between evaporated seawater and meteoric water.

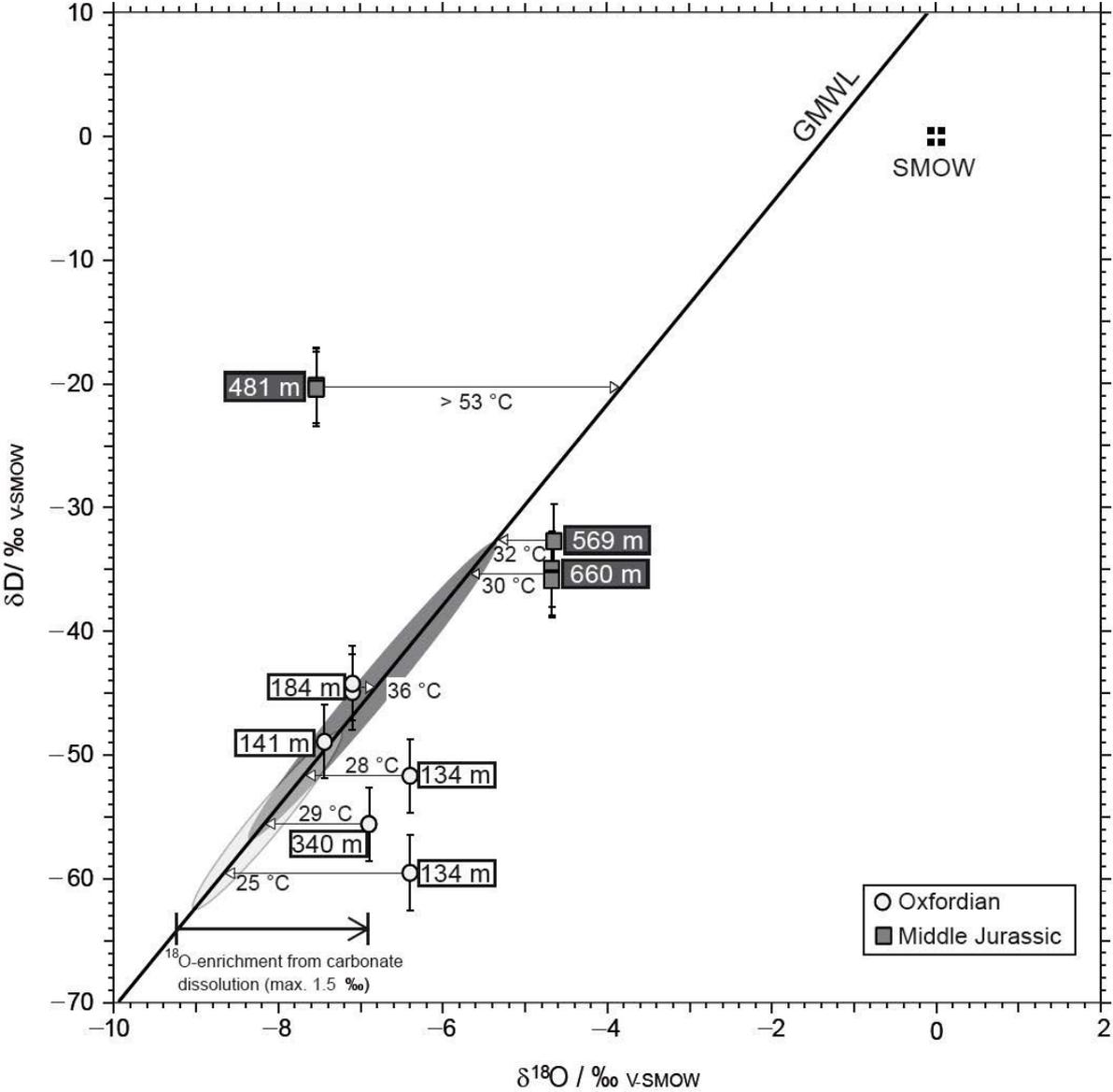


Figure V-5. Plot of δD vs. $\delta^{18}O$ (‰ V-SMOW) of calcite-parent waters from Oxfordian and Middle Jurassic core samples. $\delta^{18}O$ values of water are calculated from $\delta^{18}O$ of calcite, considering crystallization temperatures at 35 °C (Zheng, 1999). The temperatures of crystallization to plot the waters on the GMWL are indicated. White and dark grey ellipses symbolized the isotopic domain of present-day groundwaters in the Oxfordian and Middle Jurassic aquifers, respectively (Rebeix et al., 2011). GMWL: Global Meteoric Water Line (Craig, 1961); SMOW: Standard Mean Ocean Water.

Evolution of pore water salinity

Measured chlorinity of paleowater trapped as fluid inclusions in authigenic calcite from the Oxfordian are comparable with present-day groundwaters (Fig. V-6). Within the Oxfordian limestones, widespread calcite cementation was induced by tectonically-driven circulation of meteoric waters during Cenozoic times (André et al., 2010). At this period, the eastern Paris Basin was already uplifted and the aquifers subjected to meteoric water recharge. Field observations at the vicinity of the Gondrecourt graben (Augeville and Leurville) reveal that the Oligocene E-W extensional regime favored the precipitation of large amounts of calcite under a highly dynamic fluid flow (presence of hydrothermal breccias). The salinity of these calcite-forming waters is very low ($< 150 \text{ mmol l}^{-1}$), thus showing that brines were absent or highly diluted by fresh waters.

In the Middle Jurassic limestones, by contrast, paleowaters trapped in newly-formed calcite reveal high chlorine content, between 650 and 2700 mmol l^{-1} . Such high salinities are also found in quartz and celestite-hosted fluid inclusions from the Middle and Lower Oxfordian marls and the Bathonian limestones (Table V-2). These ranges of values are higher than the average seawater ($\sim 550 \text{ mmol l}^{-1}$) and thus imply a brine component in the calcite-forming waters. This brine is likely of primary origin (*i.e.*, generated by evaporation of seawater, Hanor, 1994) as no evidence of cross-formational flow from the Upper Triassic halite to the Middle or Upper Jurassic aquifer has been evidenced in the eastern Paris Basin (Marty et al., 2003; Battani et al., 2011; Rebeix et al., 2011). Datation of geodic calcite by the U-Pb method has revealed a major precipitation event at $149.2 \pm 5.8 \text{ Ma}$, *i.e.*, during the Kimmeridgian/Berriasian period (Pisapia et al., 2011). During the late Jurassic times, the eastern Paris Basin was still immersed and subjected to marine sedimentation. The opening of the central Atlantic Ocean engendered the general emersion of the eastern flank of the basin at the end of Jurassic (during the so-called “Late Cimmerian Unconformity”, LCU). The sea regression is marked by a sabkha environment during late Tithonian, with the deposition of evaporites (“Purbeckian” facies, Guillocheau et al., 2000). In a similar way, an increase of the Jurassic limestones pore water salinity may have occurred during this period.

The present-day chlorine concentration of Middle Jurassic groundwaters is ten to a hundred times lower than those measured in fluid inclusions trapped in calcite cements (Fig. V-6). This illustrates the drastic change in pore water composition: the brine component has been progressively flushed and diluted by meteoric water. This gradual change could have begun after the definitive retreat of the sea at the end of Cretaceous times.

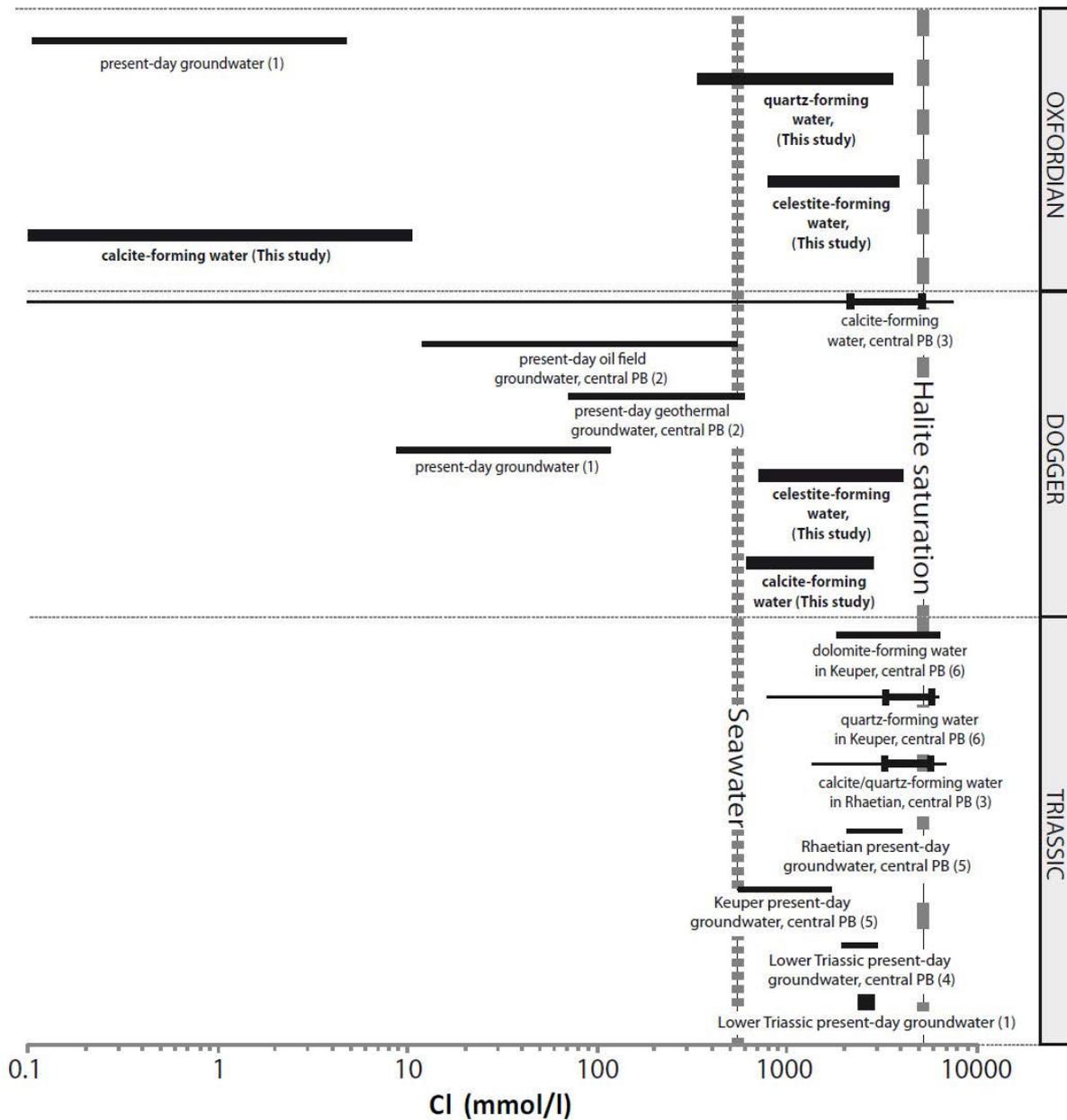


Figure V-6. Ranges of chlorinity values (mmol.l^{-1}) of present-day groundwater and paleowater trapped as fluid inclusions in the aquifers of the Paris Basin. Seawater (SW) and halite saturation values after [Fontes and Matray \(1993a\)](#). Numbers in parentheses indicate references as follows: (1) [Rebeix et al. 2011](#); (2) [Matray et al., 1994](#); (3) [Worden and Matray, 1995](#); (4) [Millot et al., 2011](#); (5) [Fontes and Matray, 1993b](#); (6) [Demars and Pagel, 1994](#).

3. At the regional scale

δD and $\delta^{18}\text{O}$ of calcite-forming waters from different outcrops are shown on Fig. V-7. In order to permit a comparison, the paleowater isotopic domains in the Oxfordian and Middle Jurassic limestone aquifers from the Andra site are also plotted on the same figure. Samples from Augeville and Leurville (Fig. V-7) correspond to hydraulic breccias crosscutting the Upper Oxfordian limestones and formed during the E-W Oligocene extensional stage (André et al., 2010). As illustrated on Fig. V-7, calcite-parent waters plot close to the GWML at temperatures of 35 °C. Furthermore, the isotopic composition of these waters is comparable to the one of calcite-forming waters within the Oxfordian at depth, in the Andra site. Hence, these results strongly suggest a common origin for these calcite infillings, which is also supported by the Eocene-Oligocene age obtained on geodic calcite from Oxfordian cores (U-Pb dating at 33.2 ± 5.5 Ma, Pisapia et al., 2011). It should be noted that the mean temperature range of paleowater from Augeville and Leurville (inferred from the oxygen and hydrogen isotopic composition) is between 31 and 41 °C, while the one from Oxfordian paleowater at depth in the Andra site is slightly lower, between 25 and 36 °C, if one considers a strictly meteoric origin with no ^{18}O enrichment from the dissolution of host rock. Water circulation may have been initiated during the opening of the Gondrecourt graben along the major faults, with a subsequent lateral percolation through the Oxfordian aquifer and associate cooling. Noteworthy is the fact that the isotopic composition of geodic calcite sampled within the Bajocian limestones from the Sommerécourt quarry is clearly distinct from those of the Middle Jurassic at depth in the Andra site. Instead, calcite-forming waters inferred from Sommerécourt outcrops rather match the isotopic composition of meteoric waters which have cemented the Oxfordian limestones (Fig. V-7). The Sommerécourt quarry is located at the vicinity of the so-called Hercynian “Vittel fault”, which was reactivated during the Oligocene extension (André, 2003). Hence, calcite precipitation in these Middle Jurassic limestones likely occurred at the same period than in the Oxfordian limestones (*e.g.*, during Oligocene). Thus, the isotopic composition of the fluid rather mark the process and the period at which large scale water circulation and correlative calcite precipitation occurred, no matter the age of the host rock.

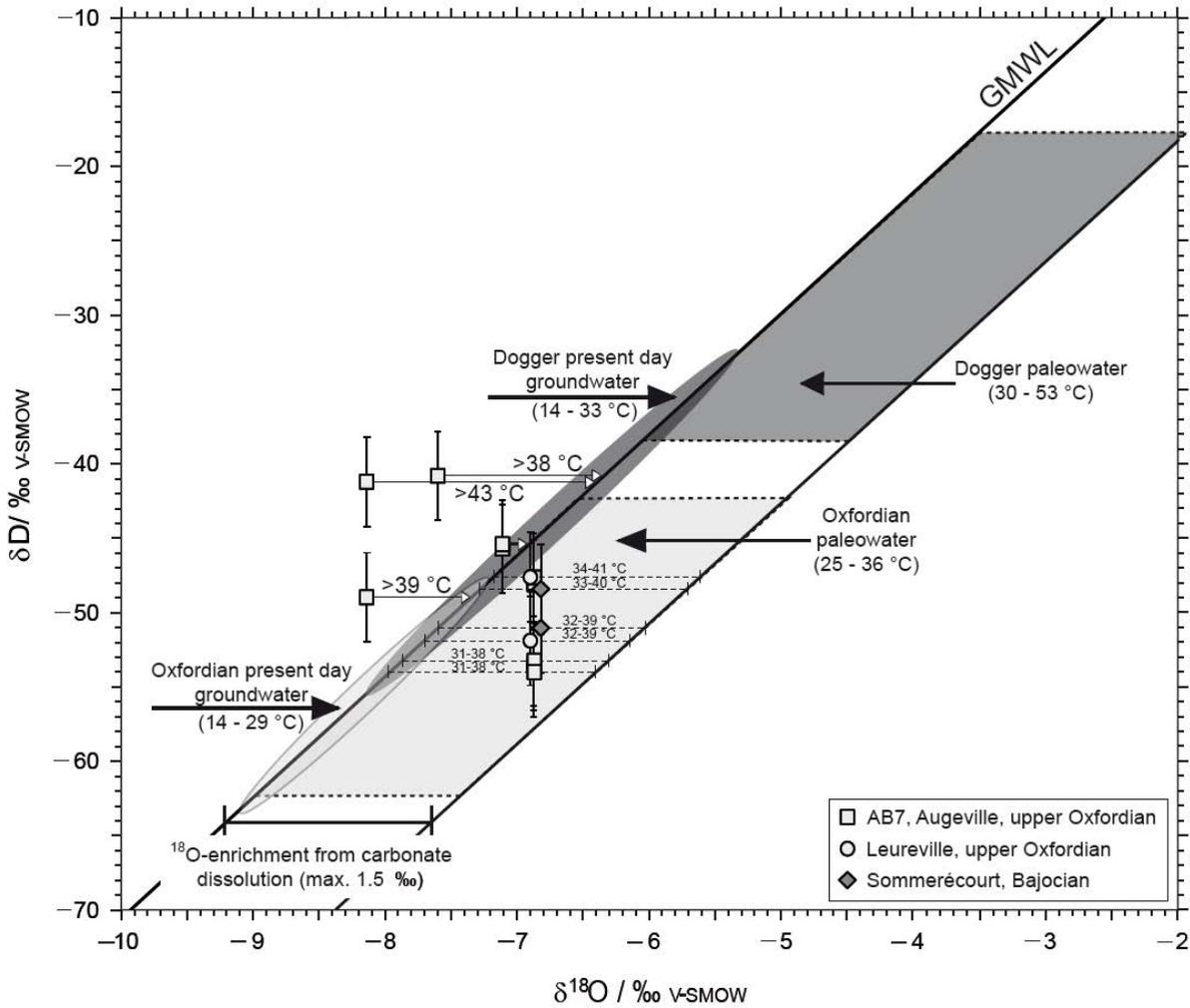


Figure V-7. Plot of δD vs. $\delta^{18}O$ (‰ V-SMOW) of calcite-parent waters from vug and fractures samples within outcropping Oxfordian and Middle Jurassic limestones. $\delta^{18}O$ values of water are calculated from $\delta^{18}O$ of calcite, considering crystallization temperatures at 35 °C (Zheng, 1999). The temperatures of crystallization to plot the waters on the GMWL are indicated. White and dark grey ellipses symbolized the isotopic domain of present-day groundwaters in the Oxfordian and Middle Jurassic aquifers, respectively (Rebeix et al., 2011). White and dark grey parallelograms symbolized the isotopic domain of paleowaters determined from core samples of Oxfordian and Middle Jurassic limestones paleowaters, respectively. A maximal deviation of 1.5 ‰ from the equilibration of waters with host limestones is assumed. GMWL: Global Meteoric Water Line (Craig, 1961).

Conclusions

With the aim of understanding the evolution of the chemical and isotopic composition of groundwaters within the interlayered Oxfordian and Middle Jurassic aquifers, we have studied fluid inclusions hosted in authigenic calcite, quartz and celestite crystals. Chlorinity and D/H ratio measurements of fluid inclusion allowed us to draw the following conclusions:

- Brines with chlorine concentrations up to 3800 mmol^{-1} were involved in calcite cementation within the Middle Jurassic and in calcite-quartz-celestite infillings within the Lower Oxfordian marls. These crystallization events likely occurred during the late Jurassic or early Cretaceous period. By contrast, authigenic calcite crystals in the Oxfordian limestones, crystallized during the Cenozoic times, exhibit very low salinities ($< 150 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), showing that the brines were flushed out by meteoric water infiltrations during the Cretaceous uplift of the eastern border of the basin.
- The isotopic composition of paleowaters is drastically different between the Oxfordian and the Middle Jurassic limestone aquifers. Regarding the Oxfordian, paleowaters did not exhibit large difference compared to present-day groundwaters. Regarding the Middle Jurassic aquifer, waters involved in calcite cementation were probably warmer ($30 - 55^\circ\text{C}$) and of mixed meteoric and (evaporated?) marine origin.
- At the regional scale, several calcite infilling of Cenozoic age shows δD values of fluid inclusions close to those determined in the Oxfordian aquifer at depth, reinforcing the hypothesis of a common origin. Waters were warmer at the vicinity of major faults and may have cooled down during the lateral percolation through the aquifer.

Acknowledgments

This study is a part of Andra and TAPSS 2000 research program “Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 meters deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin”, and was funded by GNR FORPRO. It was supported by an Andra (French Agency for radioactive waste management) PhD grant for the first author. We are grateful to Thomas Rigaudier (CRPG) and Marie-Camille Caumon (G2R) for laboratory assistance.

CHAPITRE VI :

Les terres rares, traceurs des interactions fluides/roches

Contexte et objectifs :

Outre les compositions isotopiques (chapitre IV) et la composition chimique et isotopique des inclusions fluides (chapitre V), les éléments en traces au sein des phases minérales authigènes apportent des informations essentielles pour la compréhension des processus d'interaction fluide-roche. Les ciments carbonatés comblant la porosité des unités oxfordiennes et bajociennes/bathonniennes ont été peu étudiés à l'égard de leurs contenus en éléments traces. En effet, les études pétrographiques sous cathodoluminescence ou la coloration « de Dickson » des lames minces ne donnent que des indications qualitatives principalement sur les rapports Fe/Mn et Fe/Mg, respectivement (Vincent et al., 2007 ; Brigaud et al., 2009). Les méthodes d'analyses standards par ICP-MS après dissolution de la matrice sont très efficaces mais demandent une quantité de matériel importante (~ 1g). Si cette méthode a été utilisée avec succès pour le dosage des terres rares dans les calcites de remplissages des failles de Gondrecourt et Neufchâteau (André, 2003), elle est inapplicable pour la plupart des calcites authigènes provenant de forages. A l'échelle « ponctuelle » (dizaine à centaine de micromètres), la sensibilité des analyses MEB-EDX ne permet que la quantification des éléments les plus abondants (Fe et Mg dans les calcites et dolomites, Brigaud et al., 2009). Des calcites comblant des fractures au sein de l'Oxfordien et du Bathonien ont été analysées par SIMS (Lecocq, 2002), mais l'efficacité de cette méthode est limitée pour l'analyse des terres rares : en effet, seul 7 des 14 lanthanides ont pu être quantifiés par cette méthode. L'objectif de ce chapitre est de tester l'utilisation de la spectrométrie de masse à source plasma, couplée à l'ablation-laser (LA-ICP-MS) pour l'analyse des terres rares dans les phases diagénétiques (calcite, dolomite) de basses températures, et d'interpréter les résultats pour contraindre les propriétés physico-chimiques des fluides-parents.

Echantillonnage et méthodes :

L'échantillonnage à l'affleurement comprend des calcites de remplissage de fractures et géodes à proximité des accidents régionaux bordant la zone de transposition (site AB7, en bordure du fossé de Gondrecourt, site de Leurville (faisceau de Poisson) et carrière de Sommerécourt, proche de la faille de Vittel), ainsi que des échantillons de l'Oxfordien supérieur (Pagny-sur-Meuse) et du Bajocien (Ottange). Des échantillons provenant des forages de la zone de transposition (EST433, EST210, EST205, HTM102 et PPA) ainsi qu'un échantillon provenant du forage A901 (commune de Montcornet, Ardennes) ont été sélectionnés, depuis le Toarcien inférieur jusqu'à l'Oxfordien supérieur.

Les roches et remplissages calcitiques prélevés en carottes ou à l'affleurement ont été broyés et analysés par ICP-MS au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux au CRPG (Nancy).

Quand les remplissages sont de trop faibles tailles pour être séparés (échelle millimétrique ou submillimétrique), les analyses ont été réalisées par ablation laser-ICP-MS sur lames minces (environ 30 μm d'épaisseur) ou épaisses (plusieurs centaines de microns). Cette technique permet une quantification à l'échelle « ponctuelle » (~ 60 μm) des éléments traces et ainsi un contrôle pétrographique précis de la nature des phases analysées.

Principaux résultats :

L'interprétation des spectres de terres rares des roches argileuses, marneuses et calcaires du Toarcien à l'Oxfordien, ainsi que des remplissages carbonatés comblant fractures, géodes et porosités matricielles, amènent aux conclusions suivantes :

- Les roches montrent de faibles teneurs en terres rares, notamment les faciès carbonatés où les concentrations individuelles par élément atteignent rarement le ppm. La distribution des terres rares est soit héritée des conditions de dépôts (spectre type « eau de mer » à anomalie négative en Ce, positive en Gd, et appauvris en terres rares légères), soit contrôlée par les minéraux détritiques. Des intermédiaires existent entre ces deux pôles, en fonction des teneurs en carbonates et de la charge argileuse. Les oxydes de fer influencent la distribution des terres rares dans les carbonates affleurant ayant subi une oxydation de surface.
- Les remplissages calcitiques sont appauvris en terres rares en comparaison de leurs roches encaissantes, jusqu'à environ un ordre de grandeur. Les terres rares sont majoritairement transférées de la roche encaissante vers les carbonates authigènes sans fractionnement notable.

Rare earth elements in low-temperature (< 60 °C) authigenic carbonates and bulk rocks from the Jurassic series of the eastern Paris Basin, France.

Abstract

We report Rare Earth Elements (REE) measurements in calcite and dolomite cements and in bulk limestones and marlstones from the Jurassic formations in the eastern border of the Paris Basin (France). Most of the shale-normalized REE concentrations in carbonate cements display a seawater-like pattern very similar to those of host limestones, indicating low water/rock ratios and/or negligible initial REE concentration in the fluid phase. However, some calcite cements exhibit flatter patterns, suggesting that parent-waters interacted with terrigenous detrital minerals. In addition, these latter types of cements show no cerium anomalies, indicating crystallization under reducing conditions. From a methodological point of view, laser ablation-ICP-MS appears as an efficient technique for *in situ* analysis (~ 60 µm) of trace elements in low-temperature calcite and dolomite.

Keywords: rare earth elements, calcite, limestone, LA-ICP-MS, water-rock interactions, paleohydrology.

Introduction

The rare earth elements (REE) are a group of 14 metals displaying similar geochemical behaviors. With the exception of Ce and Eu, they occur exclusively in the trivalent state (Piper, 1974). In the sedimentary cycle, rare earths are essentially carried out by detrital minerals, and their concentrations in surface waters are extremely low (Johannesson, 2005).

In the oceans, cerium is oxidized to the tetravalent state Ce (IV). Because the ionic radius of Ce⁴⁺ (I=0.80 Å) is very close to that of Mn²⁺ (I=0.82 Å), Ce is preferentially enriched in Fe-Mn oxide coatings (Elderfield et al., 1981; Denniston et al., 1997; Göb et al., 2011). Light and middle rare earth elements (LREE, MREE) are scavenged by Mn-Fe oxyhydroxides as well as by organic particles (Piper, 1974; Elderfield et al., 1981; Elderfield and Scholkovitz, 1987; de Baar et al., 1988; Byrne and Kim, 1990; Olivarez and Owen, 1991; Bau and Dulski, 1996). As a result, the ocean water is invariably enriched in heavy rare earth elements (HREE) and displays a strong negative Ce anomaly (de Baar et al., 1985a). Marine carbonates are enriched in REE by a factor of apr. 100 relative to seawater from which they precipitate (Palmer, 1985). The ionic radii of trivalent REE decreases with increasing atomic number from 1.03 Å (La) to 0.8 Å (Lu). As a consequence, rare earths can easily substitute to Ca²⁺ (1 Å) in calcite (Shannon, 1976; de Baar et al., 1985a; Zhong and Mucci, 1995), especially LREE (Scherer and Seitz, 1980).

During early diagenetic processes, REE can be further redistributed from the mineralization of organic matter (Haley et al., 2004; Kim et al., 2012). At low temperatures, lanthanide exhibits

predominant complexing with fluoride and sulfate, and to a lesser extent with phosphate and carbonate (Wood, 1990b).

Only a few recent studies dealing with the determination of REE concentration by LA-ICP-MS in low-temperature calcite (< 60 °C) have been published (e.g., Wyndham et al., 2004; Webb et al., 2009; Chen et al., 2011; Jochum et al., 2012; Zhao and Zheng, 2012). Indeed, REE concentration in such low-temperature calcite is usually low, from about 10 ppb to 10 ppm (Denniston et al., 1997; Webb et al., 2009; Amzy et al., 2011).

The Middle and Upper Jurassic limestones from the eastern Paris Basin have suffered intense calcite cementation (Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009). These two limestone units are apart from each other by the 150m – thick Callovian-Oxfordian clay-rich succession, which are currently studied for a geological disposal of nuclear waste by the French Radioactive Waste Management Agency (Andra). While the isotopic composition of calcite cements (O, C and Sr) and their minor element contents (Fe, Mg, Mn) are well documented (Maes et al., 2002; Buschaert et al., 2004; Hibsich et al., 2005; Vincent et al., 2007; Brigaud et al., 2009), little is known about trace element concentrations. Rare earth elements in authigenic minerals can especially reveal meaningful information about redox conditions, water/rock ratios, and about the origin of parent-water and its interaction with rocks or other fluids (Schields and Stille, 2001; Northdurft et al., 2004; Pattan et al., 2005; Uysal et al., 2007; Ling et al., 2012). Twenty-seven ICP-MS measurements of REE in calcite sealing fractures from outcrops in the eastern Paris Basin are reported in André (2003). Concentrations were typically less than ppm. With the exception of some attempt of REE quantification by secondary ion mass spectrometry (Lecocq, 2002), no measurements were performed on authigenic carbonate infilling from core samples. Carbonate cements are found as infillings in fractures, vugs and intergranular pore spaces. However, the small size of these infillings prevents any sampling for bulk ICP-MS analyses. Here we present and discuss *in situ* LA-ICP-MS measurements of REE in these low-temperature carbonate cements.

Sampling

Calcite-infilling large fractures in natural outcrops were sampled and analyzed by solution-ICP-MS. As this method require large amounts of authigenic minerals, calcite-infilling from core samples were rather analyzed by laser-ablation-ICP-MS.

Solution-ICP-MS

Fracture-filling calcite was sampled from outcrops at Augeville (*Gondrecourt Graben*, 4 samples) and Leurville (*Poisson faults*, 1 sample) (Fig. VI-1, Table VI-1). One vug-filling calcite sample comes from the *Sommerécourt* Bajocian quarry, near the so-called “Vittel fault”. Adjacent host rocks were also sampled and analyzed. Other analyses were performed from core samples, either on authigenic calcite (HTM102-141m, Upper Oxfordian; EST433-699m, Bathonian) or on bulk-rock samples from Middle Oxfordian to Toarcian (12 samples).

Laser-Ablation-ICP-MS

In situ LA-ICP-MS analyses were performed on two samples from the Pagny-sur-Meuse quarry (Upper Oxfordian, PAG13, PAG40). Other samples come from coring in the Andra studied area (EST205, PPA and EST433 wells) or near the Ardennes massif (A901 well) (Fig. VI-1, Table VI-1). Ablated crystals were selected after petrographic observations under optical and cathodoluminescence microscopy.

Analytical procedure

Calcite minerals were ablated using a 193 nm Geolas Q Plus system with an aperture-imaged Complex 103 ArF excimer laser (Microlas, Göttingen, Germany) equipped with beam homogenization optics. Ablated particulate material was analyzed by an Agilent 7500c Quadrupole ICP-MS equipped with an Octopole Reaction System with enhanced sensitivity Cs optional lens, at the G2R laboratory, Nancy, France. The transport gas was a mixture of He and Ar, at typical flow rates of 0.15 and 0.8 l.min⁻¹ respectively. Stable ablation is achieved by focusing the beam at the sample surface with a constant energy of 10 mJ/cm² and constant repetition rate of 5 Hz. The ablation rate is about 0.1 to 0.2 micrometer per pulse. Ablation begins 20 s after the beginning of signal acquisition, in order to register the background signal before ablation (used for data reduction), and is stopped after 150 pulses (30 s) to determine if the background signal returns to its initial value.

The diameter of ablation spots is 60 µm. All data were acquired in raw counts using time resolved mode, and then recorded in an Excel spreadsheet. Data reduction is carried out using an in-house software. All intensities used in the calculations are analyte signal corrected by background subtraction. Subsequently, absolute concentrations were obtained from the equation developed by [Longerich et al. \(1996\)](#).

The calibration material (external standard) is a NIST glass standard ([Tanaka et al., 2007](#)). The internal standard is chosen to be major element of the matrices with minor spatial variation. For REE analysis on a calcite matrix, the internal standard was ⁴³Ca and its concentration is obtained by electron microprobe analyzer (EMPA, SCMEM laboratory, Nancy, France).

A series of 19 elements was analyzed for each experiment. Fourteen Rare Earth Elements, Ca (internal standard), and some other major elements (Mg, Mn, Fe, Sr).

Analytical precision is calculated for all elements analyzed using standard deviation of recorded intensity and is better than ±20 % for concentrations higher than 10 ppm and becomes greater (±50 % to ±70 %) for concentration lower than 10 ppm. Limit of detection varies for each element as a function of signal intensity and was calculated for each ablation from signal intensities using the 3 σ criterion ([Longerich et al., 1996](#)). The most commonly achieved LODs are between 0.5 ppm to 1 ppm for rare earth elements.

Solution-ICP-MS analyses were carried out on bulk samples fused with LiBO₂ and dissolved with HNO₃, using a Perkin-Elmer ELAN 6000 ICP-MS at the CRPG laboratory (*SARM-Service d'Analyse des Roches et des Minéraux*, Nancy, France).

Rare earth elements concentrations are normalized with respect to the Post Archean Average Shale (PAAS) standard (Taylor and McLennan, 1985).

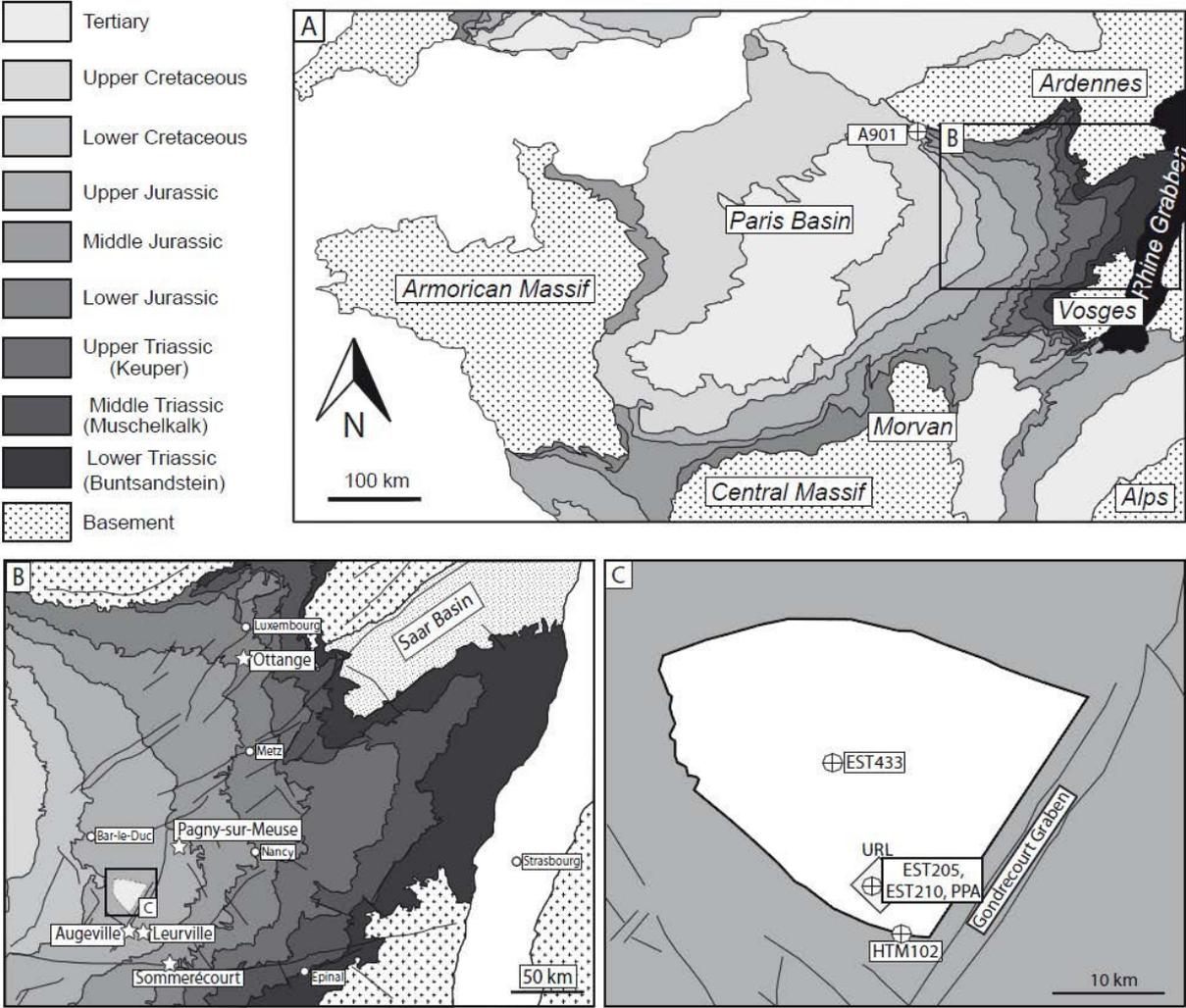


Figure VI-1. Simplified geological map of the Paris Basin with detailed view of the study area and location of boreholes (circled crosses) and outcrops (stars).

Stratigraphic position	Sample name	Depth / location	Sample type	analytical method	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Upper Oxfordian	AB7-GC-C	Augerville	Fracture	ICP-MS	0.310	0.265	0.082	0.440	0.105	0.028	0.150	0.021	0.153	0.036	0.106	0.014	0.071	0.012
Upper Oxfordian	AB7-GF-C	Augerville	Fracture	id.	1.105	1.229	0.230	0.947	0.177	0.044	0.211	0.032	0.210	0.052	0.152	0.022	0.128	0.020
Upper Oxfordian	AB7-coeur-C	Augerville	Fracture	id.	0.326	0.269	0.074	0.400	0.075	0.021	0.122	0.017	0.116	0.028	0.080	0.010	0.055	0.009
Upper Oxfordian	AB7-breche-C	Augerville	Hydrolic breccia	id.	0.212	0.196	0.047	0.207	0.041	0.012	0.066	0.009	0.070	0.016	0.052	0.006	0.035	0.006
Upper Oxfordian	LEU-5-C	Leurville	Fracture	id.	0.580	0.564	0.109	0.437	0.086	0.021	0.106	0.017	0.112	0.029	0.082	0.011	0.073	0.010
Upper Oxfordian	AB7-E	Augerville	Bulk limestone	id.	2.227	2.223	0.525	1.959	0.378	0.090	0.351	0.052	0.298	0.059	0.161	0.023	0.145	0.021
Upper Oxfordian	LEU-5-E	Leurville	Bulk limestone	id.	2.140	1.094	0.484	1.986	0.389	0.098	0.456	0.071	0.436	0.093	0.278	0.040	0.239	0.035
Middle Oxfordian	HTM831-C	Leurville	Bulk limestone	id.	1.972	1.586	0.281	1.053	0.196	0.049	0.259	0.037	0.246	0.059	0.171	0.023	0.140	0.021
Middle Oxfordian	EST34835-E	EST205-406m	Bulk limestone	id.	7.814	6.018	1.276	4.625	0.984	0.198	0.853	0.128	0.764	0.158	0.442	0.059	0.372	0.060
Middle Oxfordian	EST107517-E	EST205-458m	Marl	id.	6.621	10.980	1.552	5.549	0.980	0.210	0.818	0.121	0.690	0.133	0.379	0.055	0.322	0.060
Middle Oxfordian (Marnes des Eparges)	EST34826-E	EST433-699m	Bulk limestone	id.	5.222	5.995	1.131	4.269	0.926	0.227	1.026	0.161	0.987	0.214	0.591	0.088	0.556	0.083
Bathonian	EST34826-C	EST433-699m	Bulk limestone	id.	3.804	6.357	1.074	4.196	1.037	0.246	1.067	0.174	1.136	0.236	0.687	0.099	0.690	0.108
Bathonian	EST43243-E	EST433-767m	Bulk limestone	id.	0.246	0.363	0.048	0.175	0.030	0.012	0.063	0.006	0.039	0.008	0.030	0.005	0.028	0.005
Bathonian (calcaires de chaumont)	EST43227-E	EST1210-810m	Bulk limestone	id.	0.911	1.503	0.202	0.773	0.147	0.035	0.134	0.021	0.109	0.023	0.068	0.010	0.063	0.010
Bathonian (calcaires de chaumont)	EST43236-E	EST1210-799m	Bulk limestone	id.	0.522	0.950	0.124	0.438	0.087	0.018	0.074	0.011	0.065	0.012	0.037	0.006	0.032	0.004
Bathonian (calcaires de chaumont)	EST43239-E	EST1210-798m	Bulk limestone	id.	0.337	0.640	0.080	0.292	0.058	0.015	0.057	0.008	0.047	0.009	0.025	0.004	0.022	0.003
Bajocian (calcaires à Polypters)	SOM-2-C	Sommerécourt	Vug	id.	0.580	0.743	0.131	0.455	0.095	0.026	0.099	0.016	0.098	0.020	0.055	0.008	0.051	0.009
Bajocian (calcaires à Polypters)	SOM-E	Sommerécourt	Bulk limestone	id.	12.330	10.740	2.268	8.499	1.622	0.383	1.678	0.249	1.496	0.308	0.879	0.116	0.722	0.107
Bajocian (marnes de Longwy)	EST30904-E	EST433-798m	Bulk limestone	id.	1.112	1.414	0.214	0.832	0.166	0.040	0.195	0.031	0.192	0.044	0.141	0.020	0.134	0.020
Bajocian (marnes de Longwy)	EST29185-E	EST433-884m	Marl	id.	6.533	7.085	1.186	4.425	0.784	0.173	0.710	0.106	0.641	0.130	0.358	0.051	0.322	0.049
Bajocian (marnes de Longwy)	EST29192-E	EST433-890m	Marl	id.	1.420	1.376	0.248	0.957	0.174	0.044	0.203	0.027	0.176	0.036	0.107	0.014	0.085	0.013
Bajocian (marnes de Longwy)	EST29218-E	EST433-965m	Marl	id.	56.470	129.100	15.500	55.610	10.470	2.337	9.069	1.352	7.609	1.390	3.770	0.535	3.425	0.518
Taocarain	EST31048-E	EST1433-1038m	Marl	id.	6.233	4.930	1.074	3.970	0.745	0.180	0.741	0.114	0.676	0.136	0.377	0.050	0.319	0.048
Upper Oxfordian (HP2)	26232-2-C	EST205-327m	Fracture	LA-ICP-MS	6.057	1.586	0.436	1.737	0.307	0.067	0.579	0.121	1.009	0.232	0.799	0.112	0.758	0.111
Upper Oxfordian (HP2)	26232-2-D	EST205-327m	Fracture	id.	6.070	1.878	0.667	2.882	0.481	0.096	0.572	0.092	0.475	0.104	0.358	0.038	0.157	0.026
Upper Oxfordian (HP2)	26232-1-D	EST205-327m	Fracture	id.	5.133	1.715	0.619	2.722	0.509	0.117	0.580	0.086	0.540	0.107	0.329	0.038	0.164	0.024
Upper Oxfordian (HP2)	26232-1-D	EST205-327m	Fracture	id.	3.635	1.156	0.398	1.772	0.226	0.065	0.418	0.059	0.315	0.077	0.180	0.020	0.116	
Upper Oxfordian (HP2)	26232-1-D	EST205-327m	Fracture	id.	3.167	1.059	0.372	1.674	0.214	0.058	0.395	0.055	0.329	0.056	0.185	0.015	0.110	0.013
Upper Oxfordian (HP2)	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.069	0.890	0.299	1.055	0.296	0.064	0.334	0.079	0.541	0.140	0.571	0.091	0.573	0.064
Upper Oxfordian (HP2)	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.191	0.749	0.209	0.636	0.140	0.000	0.074	0.018	0.100	0.024	0.059	0.020	0.090	0.000
Upper Oxfordian	901-7-1-C	A901	Intergranular	id.	0.126	0.301	0.045	0.103	0.100	0.000	0.083	0.000	0.077	0.000	0.054	0.000	0.039	0.000
Upper Oxfordian	PAG13-4-C	Pagny-sur-Meuse	Fracture	id.	0.444	0.151	0.078	0.186	0.064	0.031	0.149	0.025	0.313	0.051	0.176	0.032	0.145	0.018
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.081	3.547	0.398	1.440	0.241	0.040	0.397	0.045	0.291	0.067	0.246	0.027	0.225	0.029
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.070	3.846	0.427	1.552	0.261	0.060	0.450	0.056	0.374	0.087	0.262	0.038	0.216	0.033
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	1.679	3.816	0.553	2.428	0.557	0.148	0.638	0.121	0.694	0.125	0.385	0.052	0.273	0.048
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	3.167	1.059	0.372	1.674	0.214	0.058	0.395	0.055	0.329	0.056	0.185	0.015	0.110	0.013
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.069	0.890	0.299	1.055	0.296	0.064	0.334	0.079	0.541	0.140	0.571	0.091	0.573	0.064
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.191	0.749	0.209	0.636	0.140	0.000	0.074	0.018	0.100	0.024	0.059	0.020	0.090	0.000
Upper Oxfordian	901-7-1-C	A901	Intergranular	id.	0.126	0.301	0.045	0.103	0.100	0.000	0.083	0.000	0.077	0.000	0.054	0.000	0.039	0.000
Upper Oxfordian	PAG13-4-C	Pagny-sur-Meuse	Fracture	id.	0.444	0.151	0.078	0.186	0.064	0.031	0.149	0.025	0.313	0.051	0.176	0.032	0.145	0.018
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.081	3.547	0.398	1.440	0.241	0.040	0.397	0.045	0.291	0.067	0.246	0.027	0.225	0.029
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.070	3.846	0.427	1.552	0.261	0.060	0.450	0.056	0.374	0.087	0.262	0.038	0.216	0.033
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	1.679	3.816	0.553	2.428	0.557	0.148	0.638	0.121	0.694	0.125	0.385	0.052	0.273	0.048
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	3.167	1.059	0.372	1.674	0.214	0.058	0.395	0.055	0.329	0.056	0.185	0.015	0.110	0.013
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.069	0.890	0.299	1.055	0.296	0.064	0.334	0.079	0.541	0.140	0.571	0.091	0.573	0.064
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.191	0.749	0.209	0.636	0.140	0.000	0.074	0.018	0.100	0.024	0.059	0.020	0.090	0.000
Upper Oxfordian	901-7-1-C	A901	Intergranular	id.	0.126	0.301	0.045	0.103	0.100	0.000	0.083	0.000	0.077	0.000	0.054	0.000	0.039	0.000
Upper Oxfordian	PAG13-4-C	Pagny-sur-Meuse	Fracture	id.	0.444	0.151	0.078	0.186	0.064	0.031	0.149	0.025	0.313	0.051	0.176	0.032	0.145	0.018
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.081	3.547	0.398	1.440	0.241	0.040	0.397	0.045	0.291	0.067	0.246	0.027	0.225	0.029
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.070	3.846	0.427	1.552	0.261	0.060	0.450	0.056	0.374	0.087	0.262	0.038	0.216	0.033
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	1.679	3.816	0.553	2.428	0.557	0.148	0.638	0.121	0.694	0.125	0.385	0.052	0.273	0.048
Upper Oxfordian	PAG40-2-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	3.167	1.059	0.372	1.674	0.214	0.058	0.395	0.055	0.329	0.056	0.185	0.015	0.110	0.013
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.069	0.890	0.299	1.055	0.296	0.064	0.334	0.079	0.541	0.140	0.571	0.091	0.573	0.064
Upper Oxfordian	26232-4-C	EST205-327m	Fracture	id.	3.191	0.749	0.209	0.636	0.140	0.000	0.074	0.018	0.100	0.024	0.059	0.020	0.090	0.000
Upper Oxfordian	901-7-1-C	A901	Intergranular	id.	0.126	0.301	0.045	0.103	0.100	0.000	0.083	0.000	0.077	0.000	0.054	0.000	0.039	0.000
Upper Oxfordian	PAG13-4-C	Pagny-sur-Meuse	Fracture	id.	0.444	0.151	0.078	0.186	0.064	0.031	0.149	0.025	0.313	0.051	0.176	0.032	0.145	0.018
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.081	3.547	0.398	1.440	0.241	0.040	0.397	0.045	0.291	0.067	0.246	0.027	0.225	0.029
Upper Oxfordian	PAG40-1-C	Pagny-sur-Meuse	Intergranular	id.	2.070	3.846	0.427											

Results and discussion

Rare earth element concentrations of all studied samples are reported in [Table VI-1](#).

1) Bulk-rock REE patterns

Shale-normalized REE concentrations of bulk-rock samples are plotted in [figures VI-2, VI-3 and VI-4](#). Most of the oolitic limestones exhibit an expected “seawater-like” REE pattern ([Fig. VI-2](#)), with a strong negative Ce anomaly inherited from the oxidative scavenging of this element at the time of deposition ([Barrat et al., 2000](#)).

Such REE distribution in limestones were already documented in the Oxfordian from the eastern Paris Basin, either from core ([Négre et al., 2006](#)) or outcrop samples ([Olivier and Boyet, 2006](#)). As some of these limestones are extensively recrystallized (especially samples labeled “EST34826”, “LEU-E” and AB7-E”), the preservation of initial REE patterns tends to show that lanthanides were not significantly redistributed during fluid-rock interaction processes. Samples labeled “EST29185” (Bajocian, *Marnes de Longwy* formation) and “EST31048” (Pliensbachian) display a surprising seawater-like distribution, in spite of their high clay contents.

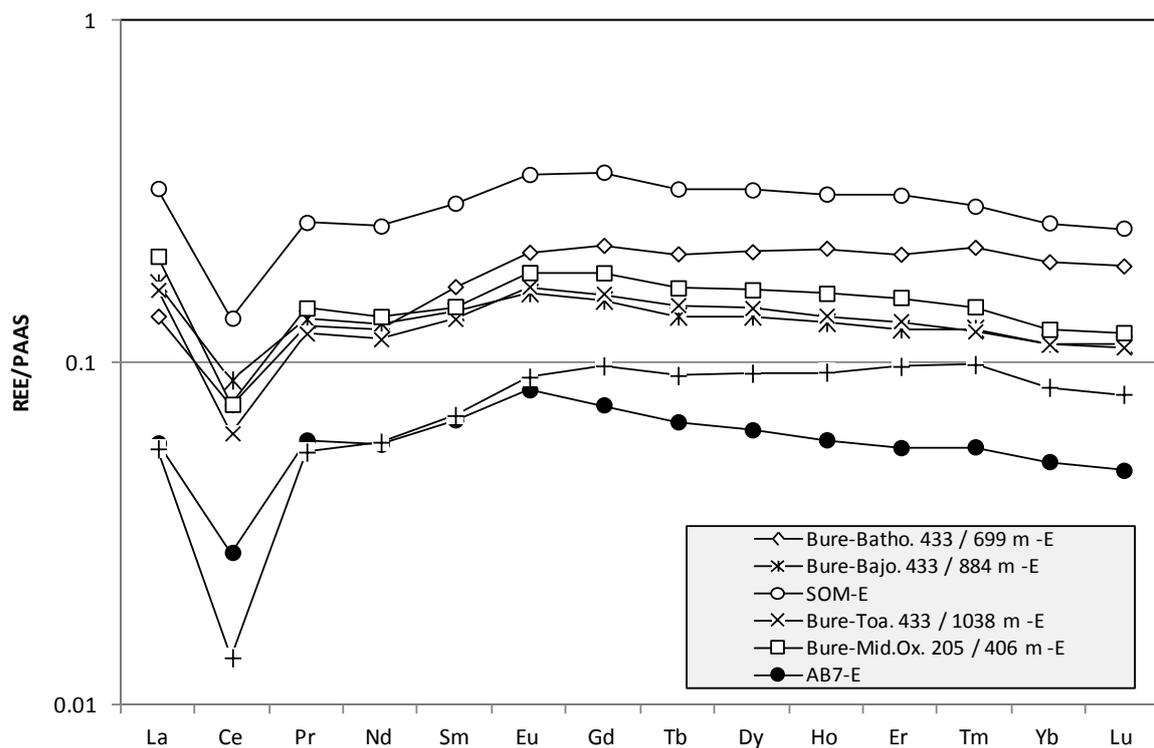


Figure VI-2. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones and marls showing a “seawater-like” distribution.

Bulk analyses on clay-rich samples from the Middle Oxfordian (“EST07517”, *Marnes de Eparges* formation) and from the Lower Toarcian (“EST29218”, *Schistes Carton* formation)

show a flat pattern when normalized to PAAS (Fig. VI-3). Such distributions indicate that REE are carried by detrital minerals, especially clays, and are very similar to those determined in the Callovian-Oxfordian bulk samples (Rousset, 2002). Three bulk-rock samples from the *Calcaires de Chaumont* formation (“EST43227”, “EST43236”, “EST43239”, Bathonian) exhibit a similar shale-like distribution, as well as one sample from the Bajocian limestones (“Ottange” quarry, OT-2). With the exception of sample EST29218 from the Lower Toarcian shales, all patterns display a slight negative Ce anomaly, suggesting that REE-bearing carbonates contribute to the total REE budget. The slight positive anomaly in Eu may be due to small amounts of detrital feldspars or micas, or to highly reducing conditions during early diagenesis (Schieber, 1988; MacRae et al., 1992).

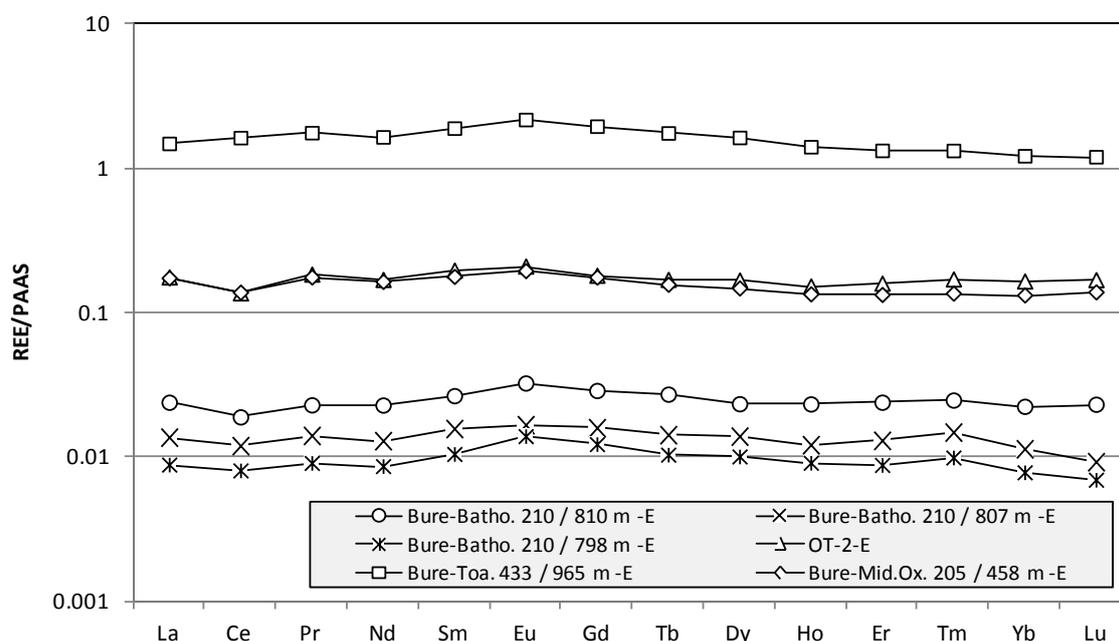


Figure VI-3. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones and marls showing a “shale-like” distribution.

Finally, the last type of REE pattern encountered is illustrated in figure VI-4. Shale-normalized REE distribution reveals a strong negative anomaly in Ce, a positive anomaly in Eu, a slight enrichment in MREE (“bell-shaped” pattern) and depletion in heavy rare earth elements (HREE). These three latter characteristics tend to indicate the contribution of Fe-Mn oxides (e.g., Bayon et al., 2004). Indeed, samples displaying such distribution are from outcropping limestones with visible hematite crystals formed during surficial alteration processes. However, the preservation of a negative Ce anomaly suggests that REE-bearing carbonates contribute significantly to the total REE budget.

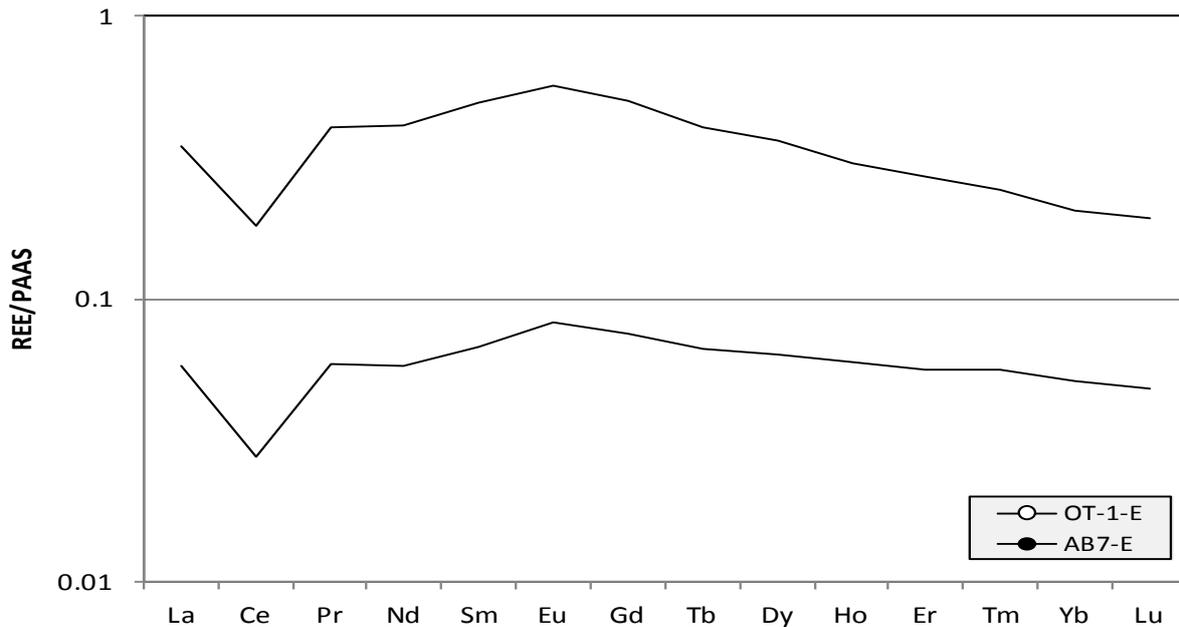


Figure VI-4. Shale-normalized REE patterns from bulk limestones, suggesting a mixed contribution of Fe-Mn oxides and marine carbonates.

2) REE patterns of bulk-calcite infillings

Figure VI-5 illustrates the distribution of rare earths in fracture-filling calcite from Augeville and Leurville outcrops. Fractures, as well as hydraulic breccias, crosscutting the Upper Oxfordian limestones, formed during the Eocene-Oligocene extensional tectonic, when calcite precipitation was favored by large scale meteoric water flow (André et al., 2010). Bulk-rock REE concentrations in host Oxfordian limestones are also plotted on figure VI-5. REE concentrations in newly-formed calcite are lower than in host limestones, of about one order of magnitude. However, shale-normalized REE patterns of both fracture-filling calcite and bulk host limestones are very similar, indicating that REE were transferred by dissolution/recrystallization without any fractionation. Indeed, as calcite-parent waters were of meteoric origin, their initial REE content was negligible. Waters could have been further enriched in REE from various sources during surface and subsurface circulation, but the total concentration of dissolved REE in low-temperature (approx. 60 °C) surficial waters is extremely low (Elderfield et al., 1990; Dia et al., 2000; Willis and Johannesson, 2011). As a consequence, a significant modification of bulk-rock REE signatures would imply unreasonable high fluid/rock ratios (Banner et al., 1988; Bau, 1991). Hence, despite their meteoric origin, these calcite infillings display a seawater-like REE pattern, acquired from the dissolution of limestones through which they have percolated. Another remarkable feature of REE distribution is the positive Gd anomaly (or negative Tb anomaly). Such anomaly could also be inherited from the deposition conditions (Lee and Byrne, 1993), as it has been reported in modern seawater (de Baar et al., 1985a; 1985b; Alibo and Nozaki, 1999) and in carbonate rocks of various ages (e.g., Bellanca et al., 1997; Webb and Kamber, 2000; Négrel et al., 2006).

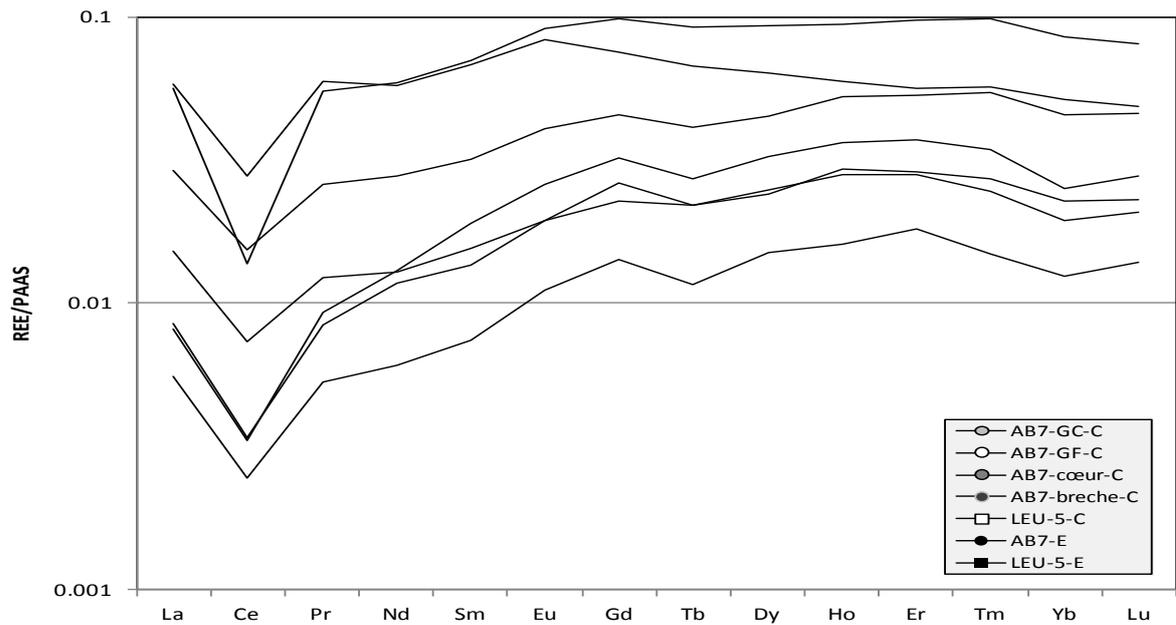


Figure VI-5. Shale-normalized REE patterns from both fracture-filling calcite and bulk limestones sampled at Augeville (AB7, Gondrecourt fault) and Leurville (LEU, Poisson fault), showing a “seawater-like” distribution. –E is for host rocks (black symbols), –C is for authigenic calcite (white and grey symbols).

In a similar fashion, vug-filling calcite within the Bajocian limestones sampled at Ottange (Fig. VI-6) and Sommerécourt (Fig. VI-7) display lower REE concentrations relative to their host rocks, but a similar general pattern.

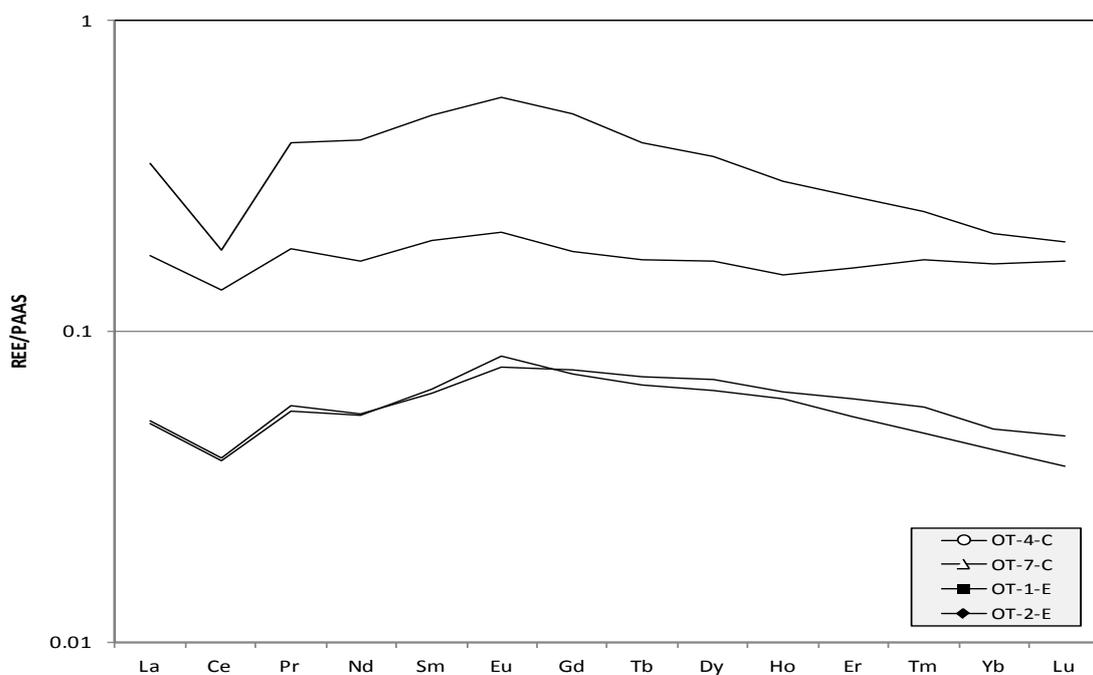


Figure VI-6. Shale-normalized REE patterns from vug-filling calcite and bulk limestones from the Ottange quarry (Bajocian). Such distribution is interpreted as resulting from the contribution of both iron oxides and marine carbonates in the total REE budget.

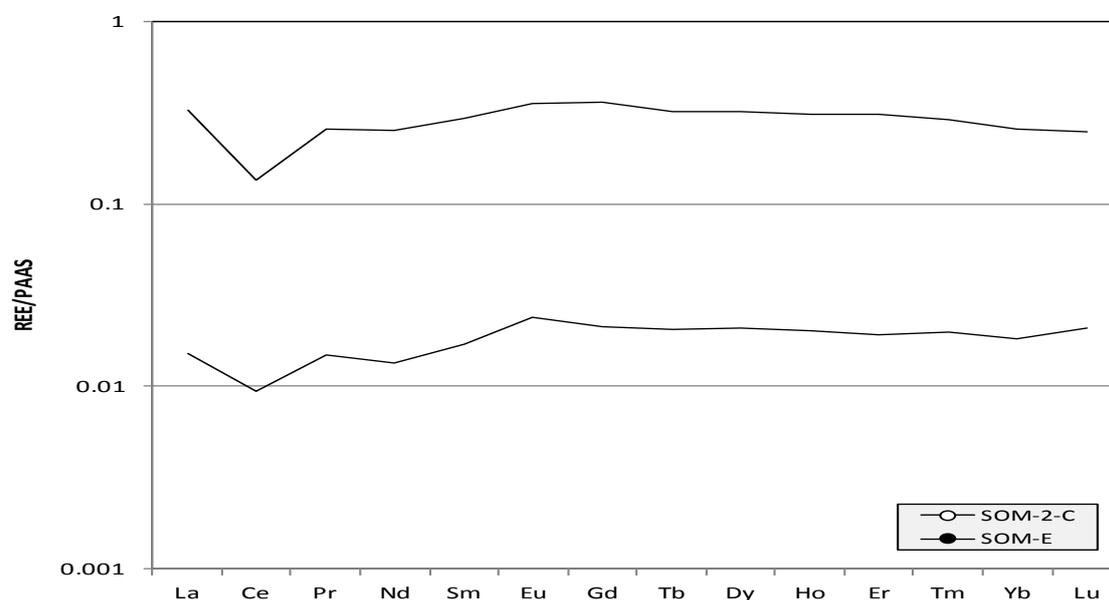


Figure VI-7. Shale-normalized REE patterns from vug-filling calcite and bulk limestones from the Sommerécourt quarry (Bajocian).

3) In situ REE analyses in calcite and dolomite cements

REE concentrations determined by *in situ* LA-ICP-MS analyses on calcite and dolomite cements are given in Table VI-1. Euhedral dolomite crystals are found on the edge of fractures crosscutting the Upper Oxfordian limestones (Fig. VI-8A, B). These crystals exhibit a reddish-brown luminescence with no concentric zoning. Shale-normalized REE distributions reveal a strong negative Ce anomaly together with positive La and Gd anomalies, suggesting either a precipitation from marine water or an uptake of REE from host marine limestones. Dolomite is enriched in MREE (“bell-shaped” patterns). Non-luminescent calcite cements, postdating dolomite, show seawater-like REE patterns (Fig. VI-8A, B; Fig. VI-9). It is worth noting that the difference in REE distribution between calcite and dolomite may be due to fractionation processes depending on the crystal structures.

Calcite cements filling the intergranular porosity in sample PAG40 (Upper Oxfordian, Pagny-sur-Meuse quarry) display a gradation of luminescence emission (Fig. VI-8C). Orange-luminescent calcite are depleted in LREE, and are postdated by dull brown luminescent cements exhibiting flatter shale-normalized REE distribution, with marked positive Gd anomalies. These cements display slight or no Ce anomaly. This unusual feature indicates that Ce was in the reduced trivalent state during crystallization, in order to enable its incorporation within the crystal lattice. Flat REE patterns with discrete or no Ce anomalies are also evidenced in calcite cements filling the initial porosity of the Upper Oxfordian (PPA sample) and Bajocian limestones (EST433 sample) (Fig. VI-10; VI-11). Such flat distributions suggest

interactions with siliciclastic detritus. For instance, burial or tectonic related pressure-solution processes induced the precipitation of newly-formed calcite and the concentration of insoluble materials (mainly clay minerals, organic matter and iron sulfides) under rather low water/rock ratios ([André, 2003](#)). This process may favor long-term interaction and ultimately chemical equilibration between porewater of marine or meteoric origin and detrital minerals. Similar REE patterns were reported by [Amzy et al. \(2011\)](#) and interpreted as burial-related cements.

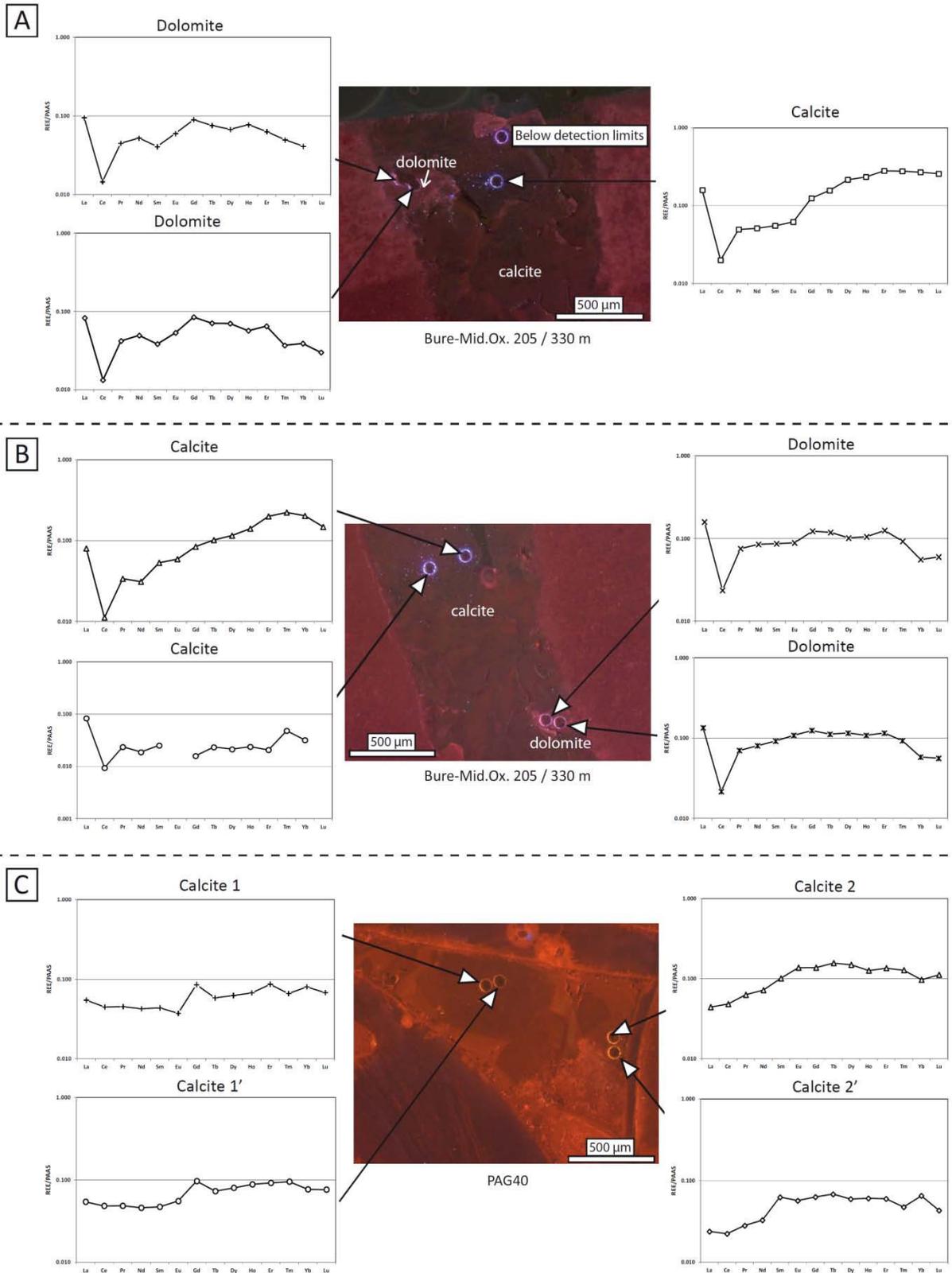


Figure VI-8. Cathodoluminescence microphotographs showing the position of laser-ablation spots and related shale-normalized REE patterns. A- Sample 25232 (EST205-Oxfordian), showing a fracture with some dolomite crystals on the borders and non-luminescent calcite. Dolomite displays negative Ce and positive Gd anomalies; note the consistency between the analyses. Calcite displays a seawater-like REE distribution. B- Same as A. Note the

consistency between the analyses. C- Sample PAG40 (Pagny-sur-Meuse, Oxfordian), with “blocky” calcite showing flatter REE patterns.

Hence, *in situ* REE concentrations in calcite cements reveal significant variations between each sample:

- Calcite and dolomite filling fractures crosscutting the Upper Oxfordian limestones display seawater-like patterns (Fig. VI-9). A direct precipitation from seawater is incompatible with oxygen stable isotope data. Therefore, calcite parent-waters were enriched in REE by the dissolution of host limestones. The preservation of a negative Ce anomaly indicates that crystallization occurred under oxidizing conditions.
- Calcite filling the intergranular pore space in the Oxfordian and Bajocian limestones exhibit flatter REE patterns (Fig. VI-10; Fig. VI-11), suggesting that parent-waters have interacted with detrital minerals. The absence of significant Ce anomalies shows that crystallization occurred under reducing conditions.

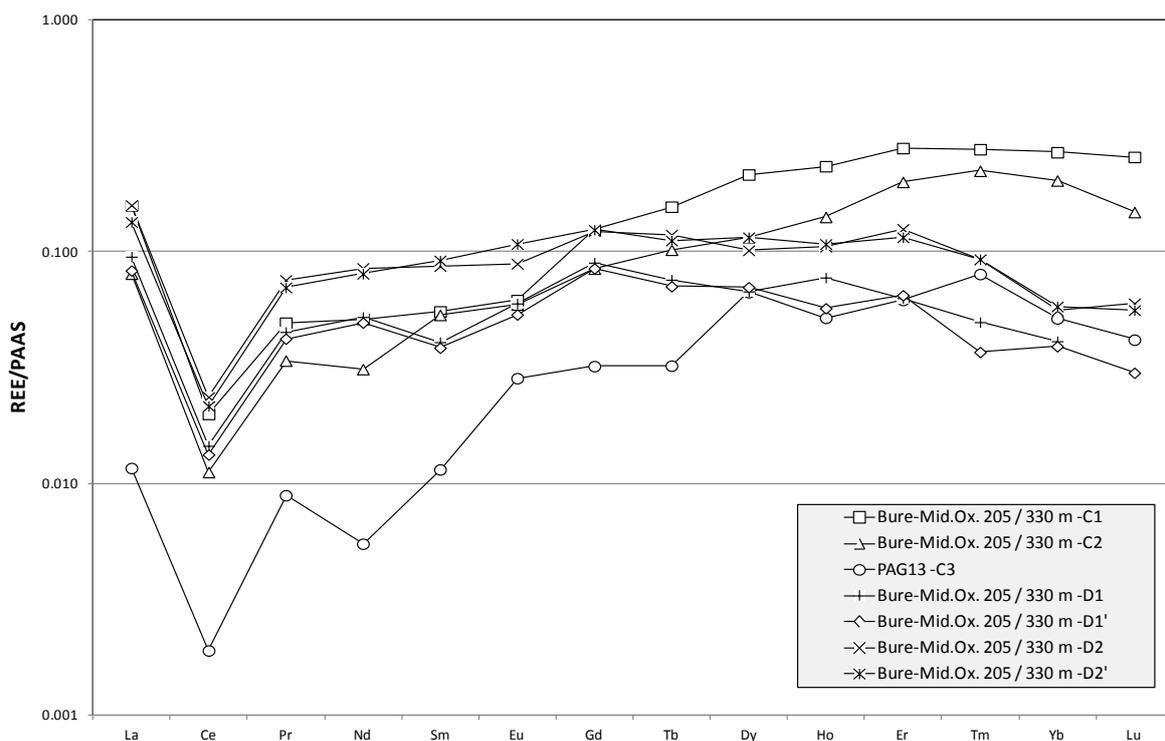


Figure VI-9. Shale-normalized REE patterns from fracture-filling calcite, showing a seawater-like distribution and a slight positive Gd anomaly (*in situ* LA-ICP-MS analyses).

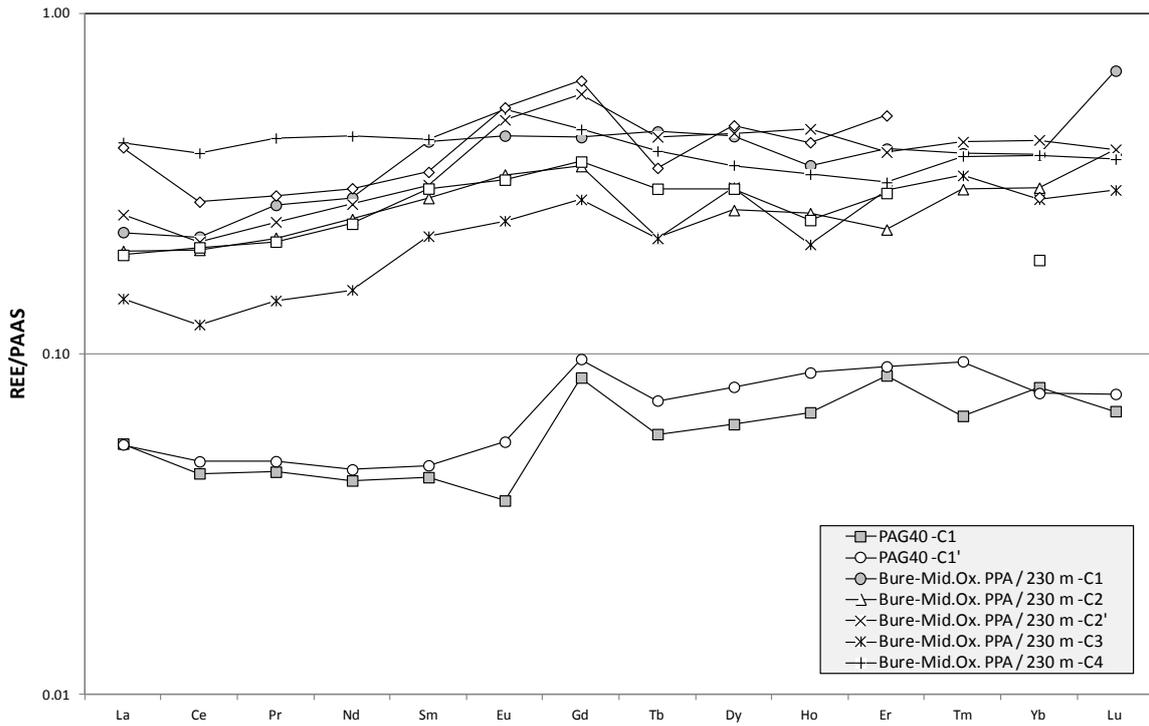


Figure VI-10. Shale-normalized REE patterns from calcite filling the intergranular space (Pa, PAG: Upper Oxfordian; 29174: Bajocian), showing a rather flat distribution with a positive Gd anomaly, and a slight negative Ce anomaly for some calcite (*in situ* LA-ICP-MS analyses).

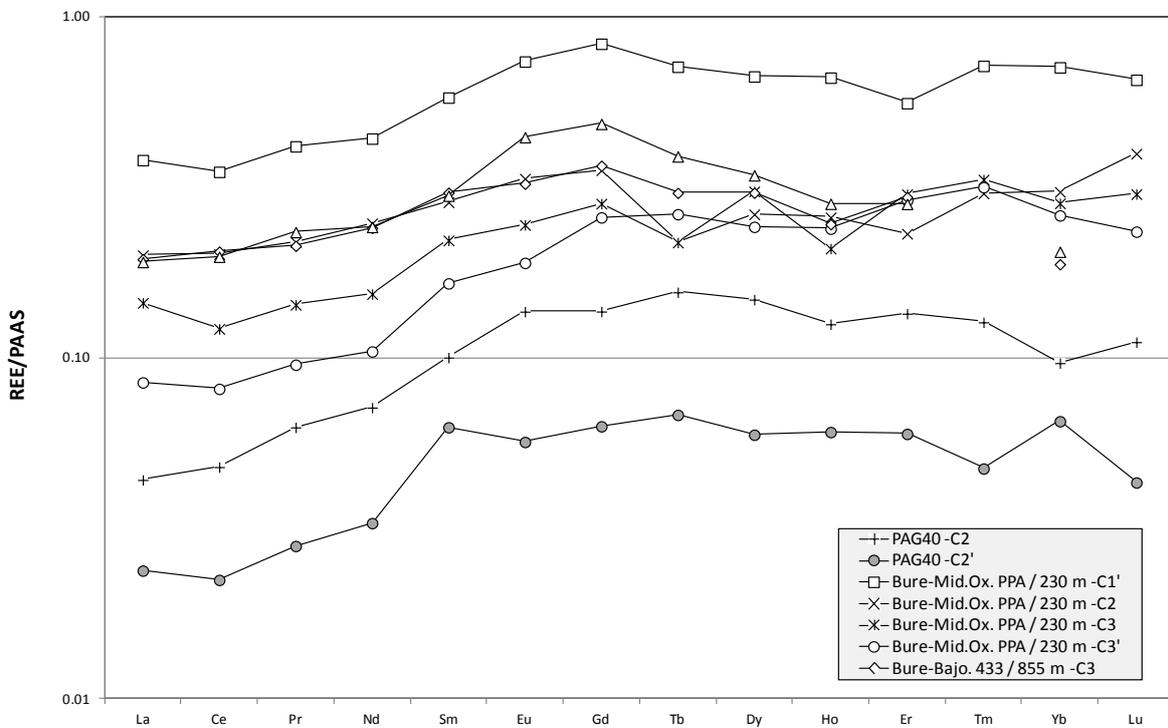


Figure VI-11. Shale-normalized REE patterns from calcite filling the intergranular space (Pa, PAG: Upper Oxfordian; 29174: Bajocian), showing a bell-shaped distribution and a slight negative Ce anomaly for some calcite. Such a distribution may result from mixed REE sources, mainly detrital minerals and host marine limestones (*in situ* LA-ICP-MS analyses).

Conclusions

- Jurassic limestones and marlstones from the eastern Paris Basin display low REE concentrations, ranging from ~ 10 ppb to ~ 10 ppm for each individual element. Bulk-rock REE distribution displays consistent seawater-like or shale-like patterns, depending on their clay content. In a lesser extent, the presence of hematite (Augeville, Ottange) plays a part in bulk-rock REE signatures.
- Authigenic calcite exhibit lower REE concentration in comparison with their host rocks (of about one order of magnitude). The similarities in REE patterns between authigenic calcite and host rock suggest a transfer by dissolution/recrystallization without any fractionation.
- At the regional scale, fracture-filling calcite exhibit invariable seawater-like patterns (Fig. VI-12), whatever the size of the fracture (from several meters thick at the vicinity of the so-called “Gondrecourt graben” to a few millimeters or less in core samples). As these calcite are of meteoric origin (Buschaert et al., 2004; André et al., 2010), parent-waters acquired their REE contents from the dissolution of host limestones. The systematic preservation of a Ce anomaly indicates that crystallization occurred in an “open system”, under oxidizing conditions.
- By contrast, some cements filling the intergranular porosity of both Oxfordian and Bathonian limestones show flatter REE patterns, suggesting REE uptake from detrital minerals. In addition, these cements display slight or no Ce anomaly, indicating reducing conditions at the time of precipitation.
- From a methodological point of view, *in situ* LA-ICP-MS analyses enable the determination of REE concentrations in small-sized crystals (*e.g.*, dolomite of few hundred micrometers). Successive stages of calcite cements, revealed by cathodoluminescence microscopy, can also be analyzed individually. These preliminary results show the potential use of REE distribution in carbonate cements for the assessment of REE sources and redox conditions during crystallization.

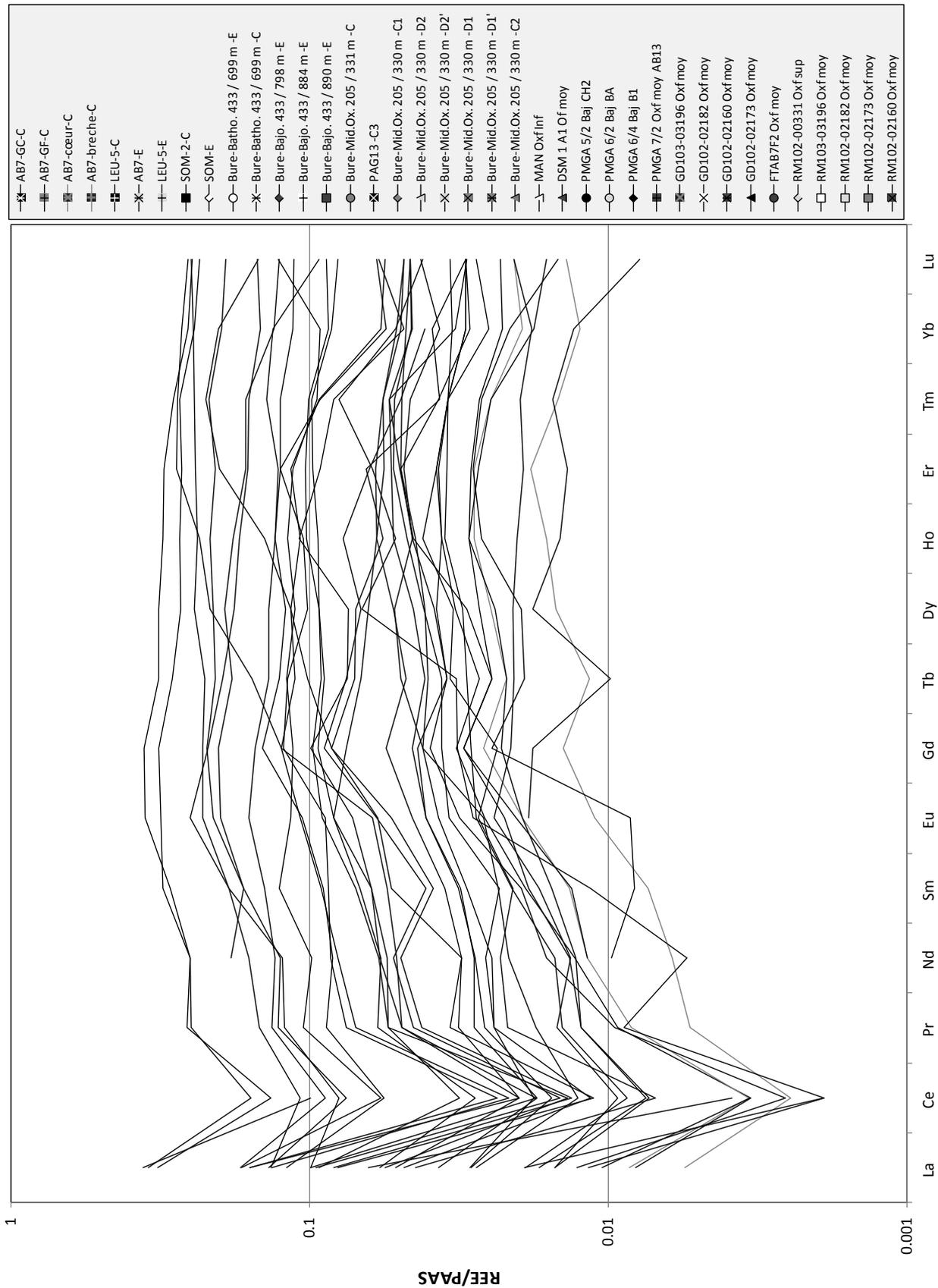


Figure VI-12. Normalized-REE patterns from solution-ICP-MS and LA-ICP-MS analyses of calcite infillings and bulk host limestones, showing a seawater-like REE distribution. Additional data are taken from [André \(2003\)](#).

CHAPITRE VII :

Authigenèse minérale dans les grès du Trias

Contexte et objectifs :

Le forage profond de Montiers-sur-Saulx a atteint, pour la première fois au niveau de la zone de transposition, les séries infra-Dogger, jusqu'aux conglomérats et grès du Trias à des profondeurs comprises entre 1900 et 2000 m environ. Ces niveaux silicoclastiques constituent le troisième aquifère étudié, isolé des aquifères calcaires jurassiques par près de 1000 m de sédiments très peu perméables (argiles et marnes, dolomie indurée) à imperméables (halite). Cet aquifère, peu productif à l'actuel, présente néanmoins une forte porosité.

Les premiers examens de ces grès au microscope électronique à balayage ont révélé une illitisation intense, similaire à celle décrite au sein de réservoirs silicoclastiques bien plus profondément enfouis ou à proximité de zones à activité tectonique marquée (*e.g.*, Clauer et al., 2012). Comprendre les processus à l'origine de la cristallisation de l'illite constitue l'enjeu de ce chapitre. A travers l'étude pétrographique des phases minérales néoformées au sein des grès du Trias, de la cristallogénèse des illites ainsi que la microthermométrie des inclusions fluides piégées dans la halite du Keuper (Trias supérieur), des contraintes seront apportées sur l'histoire thermique et sur les interactions fluides-roches dans les séries triasiques.

Echantillonnage et méthodes :

L'échantillonnage a été essentiellement réalisé sur les roches carottées du forage EST433 : Cinq échantillons de halite ont été prélevés à des profondeurs comprises entre 1425.30 m et 1433.70 m pour l'étude microthermométrie des inclusions fluides. Les séries gréseuses et conglomératiques du Trias (faciès Buntsandstein) sont échantillonnées à des profondeurs comprises entre 1882.30 m et 1890.61 m, puis entre 1951.88 m et 1958.92 m.

Des échantillons complémentaires ont été prélevés à l'affleurement dans la région de Remiremont (discordance socle / *Conglomérat de Base*) et à Niderviller (*Grès à Voltzia*).

Les analyses cristallogénétiques sont réalisées par sonde EDS au microscope électronique à transmission. Les particules fines sont séparées par traitement aux ultrasons.

Principaux résultats :

- Les inclusions fluides aqueuses biphasées (liquide + vapeur) dans le sel du Keuper s'homogénéisent à des températures comprises entre 52 et 117 °C, selon un mode de 83 °C (température minimale de piégeage), soit 94 ± 10 °C après correction de pression. Ces températures sont significativement (~ 25 °C) supérieures aux températures actuelles. Elles pourraient traduire une rééquilibration thermique des inclusions durant l'enfouissement (et ainsi refléter les températures maximales

atteintes) ou une recristallisation du sel à ces températures par un fluide dont l'origine est indéterminée.

- L'observation pétrographique détaillée révèle des surcroissances bien développées autour des grains de quartz détritiques et la néoformation de feldspaths potassiques (adulaires). L'illite est postérieure et présente deux habitus : des plaquettes hexagonales et des illites filamenteuses (« hairy illite »), se développant parfois en épitaxie sur les premières.
- Les illites en lattes ou filaments sont moins alumineuses et plus magnésiennes que les illites hexagonales, indiquant une substitution de type « Tschermak » : ${}^{\text{IV}}\text{Al}{}^{\text{VI}}\text{Al} = {}^{\text{IV}}\text{Si}{}^{\text{VI}}\text{Mg}$. Cette transition de composition a pu induire les variations morphologiques. Une seconde hypothèse serait que les deux morphologies observées correspondent à deux générations cristallisées à partir de fluides distincts en composition.
- Ces typologies d'illite sont retrouvées au sein des grès affleurant. Elles sont similaires à celles décrites dans le Buntsandstein du graben du Rhin (Clauer et al., 2008) et dans le Rhétien du centre du Bassin de Paris (Clauer et al., 1995).

**Extensive mineral authigenesis in Triassic sandstones from the eastern Paris Basin:
which thermal and fluid history?**

Thomas BLAISE^{1,3,*}, Michel CATHELINÉAU¹, Marie-Christine BOIRON¹, Norbert
CLAUER² and Philippe LANDREIN³

¹ G2R, Université de Lorraine, CNRS, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

² Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg, France

³ Andra, 1-7 rue Jean Monnet, 92268 Châtenay-Malabry, France

Abstract

The water-rock interactions and the characteristics of the paleo-fluids of the Triassic sequence buried to a 1300-2000 m depth in the eastern Paris Basin were investigated to obtain preliminary information on the maximum temperatures and processes that affected the deep aquifers at a regional extent. The studied sandstone core samples show a complex diagenetic history, including quartz cementation, feldspar and pyrite precipitation, as well as the development of two illite crystal shapes, hexagonal and hairy, that were observed at varied scales by optical and electronic microscopy. These illite morphologies, which probably reflect two distinct generations, are very similar to other occurrences documented in Permian and Triassic sediments nearby and to numerous western European locations, including the Permian gas-bearing sandstones of northern Europe.

Preliminary estimates of the paleo-temperatures obtained from the study of fluid inclusions in halite from Keuper units that overly the Buntsandstein, and Muschelkalk series, indicate about 90 °C, *i.e.*, about 25-30 °C higher than the present-day temperature. Such abnormally high temperatures in the evaporites, could result from fluids in thermal disequilibrium with the host formations, from an excess overburden thickness corresponding to the eroded sediments, or from a hydrothermal event related to tectonic activity. Occurrence of hairy illite very similar to that found in Permian gas reservoirs of northern Germany, where it is characterized by crystallization temperatures within the 90-120 °C range, agrees with paleo-temperatures data also inferred from fluid inclusions. However, this temperature range does not explain the two illite typologies that had to crystallize under different physical and chemical conditions.

Keywords: Paris Basin, Triassic sandstones, authigenesis, illite, fluid-inclusion microthermometry, electron microscopy

Introduction

The Triassic sandstones from the eastern Paris Basin are characterized by the presence of illite crystals, euhedral quartz and feldspars, the origin of which has been discussed in a series of previous studies. Several contradictory hypotheses were published about their origin: i) strictly detrital on the basis of crystal-chemistry indicating a rather high K content and a “good” crystallinity (Mosser et al., 1972), but the textural relationships of these illite particles were not related to those of the other detrital minerals, ii) pedogenetic related to surficial under-saturated environments characterized by sulfate-rich fluids producing silcretes (Durand and Meyer, 1982), iii) mesodiagenetic (El-Ghali et al., 2009) on the basis of analogies with textures observed in other basins where illite forms from kaolinite under temperatures higher than 90 °C, whereas K-feldspar overgrowth was inferred to result from eogenetic processes (*i.e.*, near-surface and low-temperature), and iv) hydrothermal for some of the euhedral quartz and illite, especially in sandstones sampled close to faults considered as Cenozoic in age and related to rifting episodes (Jeannette and Mertz, 1987).

During its 2007-2008 exploration program, Andra, the French Nuclear Waste Management Agency, drilled a well to the base of the Triassic for complementary investigation of the Mesozoic sedimentary sequences from eastern Paris Basin. The purpose of the drilling was a study of the mineralogical, chemical and hydrological characteristics of the sediments beneath the Callovian-Oxfordian argillites targeted as the potential geologic host sequence of nuclear waste, with a special interest for the Triassic sequence. Located 9 km to the North-west of the Andra Underground Research Laboratory (URL) near the structural feature called Fossé de Gondrecourt, *i.e.*, around 80 km to the West of the outcropping Buntstandstein sandstones in and near the Vosges Mountains, the drilling reached the Lower Triassic conglomerates at a depth of about 1980 m. Coring provided material from deep Triassic formations around 1000 m below the Callovian and Oxfordian formations that were extensively investigated in the region.

Observations by electron microscopy of selected samples showed a complex mineral authigenesis, including two typologies corresponding possibly to two generations of illite with an hexagonal and a hairy, filamentous shape. These two morphologies are similar to other occurrences of illite from barren Triassic and gas-bearing Permian sandstones from western and northern Europe (*e.g.*, Deutrich, 1993; Gaupp et al., 1993). Therefore, the objective of this study is an investigation of the water/rock paleo-alterations and paleo-fluid characteristics of the Triassic sandstones in order to compile preliminary information on the temperatures and crystallization conditions of the observed authigenic minerals, especially illite. Estimates of paleo-temperatures were obtained from fluid inclusions of halite crystals of the Keuper sequence, which overlies the Buntsandstein series.

Geological setting and samples description

The sedimentary Paris Basin was described in detail by [Mégnyien et al. \(1980\)](#). It is bound by uplifted crystalline massifs and by major tectonic structures such as the Hercynian thrust front to the North and the Upper Rhine Graben domal structure to the East ([Fig. VII-1](#)). It experienced several periods of tectonic activity with local faulting and large-scale buckling that influenced the sedimentation pattern ([Brunet, 1980](#); [Curnelle and Dubois, 1986](#); [Guillocheau et al., 2000](#)). Rifting started to the East with a general collapse of the Hercynian basement during Permian time followed by the westward shift of the subsidence towards the present-day centre of the Paris Basin, which occurred during the late Triassic (Carnian) ([Le Roux, 1980](#); [Mégnyien, 1980](#); [Perrodon and Zabek, 1991](#)). Thermal subsidence controlled the evolution of the basin at least until early Cretaceous time. At that time, two stages of emersion associated with continental erosion and weathering occurred ([Quesnel, 2003](#)) as a result of both eustatic sea-level drop and distant influence of rift shoulder uplifts due to the North Atlantic rifting ([Mégnyien, 1980](#); [Ziegler, 1990](#)). Both induced an unconformity of the Upper Cretaceous chalks on the Ardennes and Armorican crystalline basements. During the Cenozoic period, the eastern Paris Basin definitively emerged and experienced weathering and erosion allowing the progressive exhumation of the underlying Jurassic and Triassic sediments, which presently crop out in the study area.

Core samples were taken from EST433 drilling between depths of 1425.30 to 1433.70 m in the Keuper halite, and from 1882.30 to 1890.61 m and from 1951.88 to 1958.92 m in the Buntsandstein sandstones. Comparisons were also made with samples from the Remiremont area (Haut du Roc) in the southern Vosges region and from the Niderviller quarry in the northern part of the same massif ([Fig. VII-1](#)). Nomenclatures, stratigraphic positions and lithologies of all studied samples are given in [Table VII-1](#).

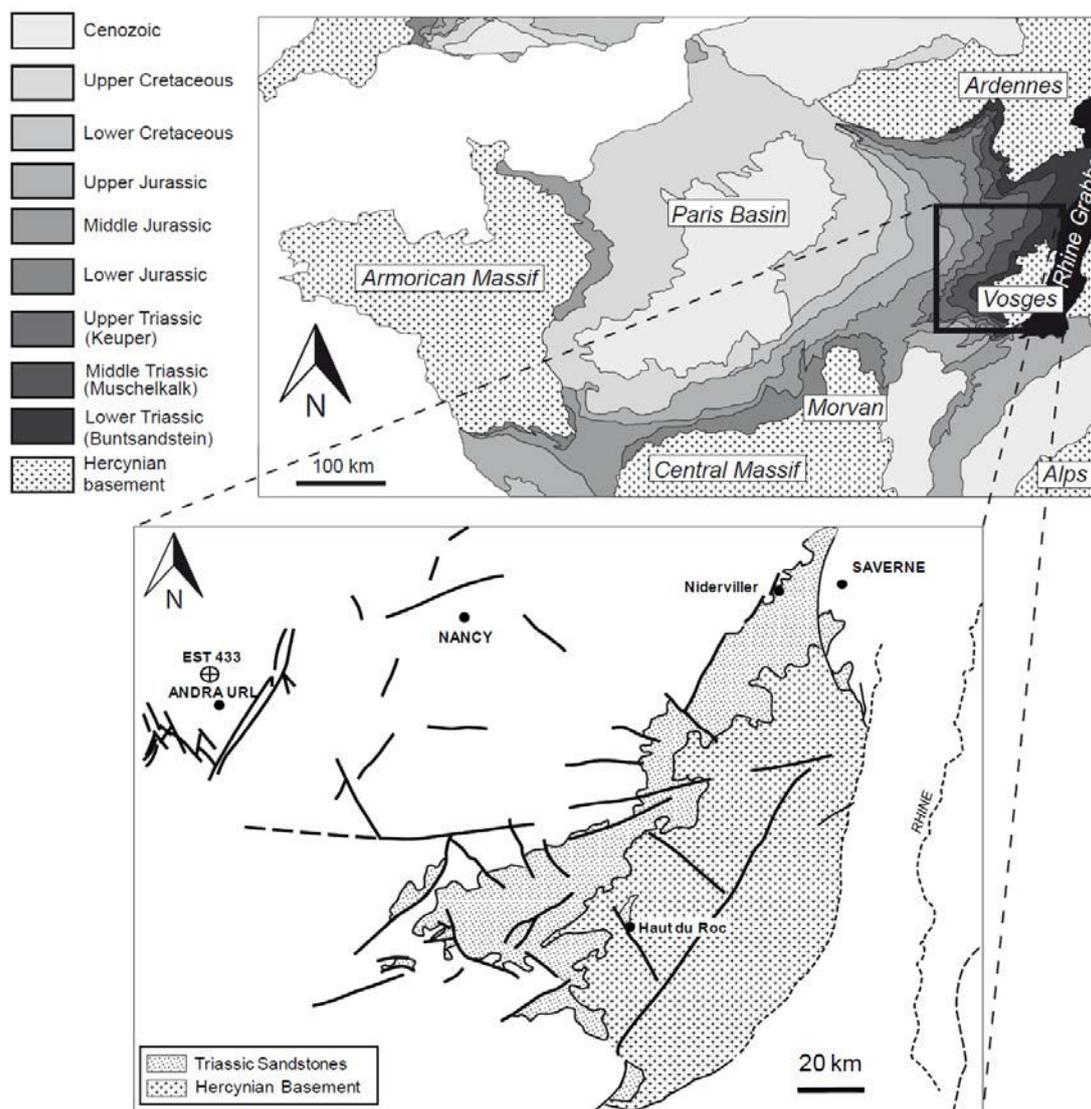


Figure VII-1. Simplified map of the eastern Paris Basin showing the outcropping Triassic sandstones and Hercynian basement, together with the major structural features. The deep drilling EST433 and the two studied locations, Haut du Roc and Niderviller, are indicated.

Analytical procedure

All selected Triassic core samples were observed from macroscopic to microscopic scale, by binocular and optical microscopy as well as by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) imaging, electron dispersive spectrometry (TEM-EDS) and selected area electron diffraction (SAED). The SEM images were obtained using an electron microscope equipped with a LaB₆ gun. The TEM microphotographs, the electron dispersive spectra and the electron diffraction patterns were obtained on powder samples dispersed in ethanol and deposited on a micro grid. The electron microscope was operated at 200 kV, equipped with a Si-Li detector and Li super ultra-thin windows. The relative proportions of Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca, K, Ti, and S were determined by the EDS technique. Structural formulae were calculated on the basis of eleven oxygen molecules per half unit cell.

The tetrahedral layer is assumed to be filled with (4-x) Si and x Al atoms (noted Al(IV)). The octahedral layer consisted of Fe, Mg and the remaining Al (noted Al(VI)). Fe was assumed to be 100% Fe(III) when no TMS data on Fe redox state were available. The data of some reference clay minerals (Caillère et al., 1982; Kostov, 1968) were added to the diagrams to represent the end-members of possible crystal chemical modifications.

Microthermometry was carried out on fluid inclusions from Keuper halite using a heating-cooling stage adapted to an optical microscope. According to the calibration curves, the temperatures of phase changes are given with an accuracy of about ± 1 °C for T_h (total homogenization).

Results

Mineral authigenesis in the Triassic sandstones

The core samples show intense mineral authigenesis occurred in the Buntsandstein sandstones. SEM and optical microscopy observations reveal the following paragenetic sequence: adularia, quartz and platy illite, followed by illite laths and fibers together with euhedral framboids and isolated crystals of pyrite. Quartz grains are almost systematically surrounded by overgrowths and appear as euhedral crystals under SEM (Fig. VII-2a). Feldspars are also affected by adularia-like overgrowths, and occur as isolated euhedral crystals associated with euhedral quartz (Fig. VII-2b). Pyrite is always crystallizing in open space after quartz cementation and feldspar overgrowth.

Illite occurs as varied morphologies: plates and epitaxial overgrowths as veils, filaments and laths (Fig. VII-2c, d; Fig. VII-3a, b and c). The plates crystallized between feldspar and quartz grains, both exhibiting significant overgrowths (Fig. VII-2c; Fig. VII-3a and b). Fibers or laths were also found to develop from detrital kaolinite. Despite the extensive quartz and feldspar overgrowths, the rocks are not consolidated. It looks like the illite fibers grew into the pore system because of available open space.

Authigenic pyrite was found in close association with illite and with partly dissolved detrital feldspar grains (Fig. VII-2e and f). In a few places, the framboids and euhedral crystals are wrapped by filamentous illite, suggesting that pyrite is the last authigenic signature with the illite fibers. Buntsandstein (Lower Triassic) sandstones that outcrop presently in the Vosges Mountains near Remiremont (Haut du Roc; Fig. VII-3e and f) or in the Niderviller quarry (Fig. VII-3d) contain the same illite typologies with a similar paragenesis (Fig. VII-3b and c), despite the fact that they were never buried as deep as the equivalent horizons drilled next to the URL.

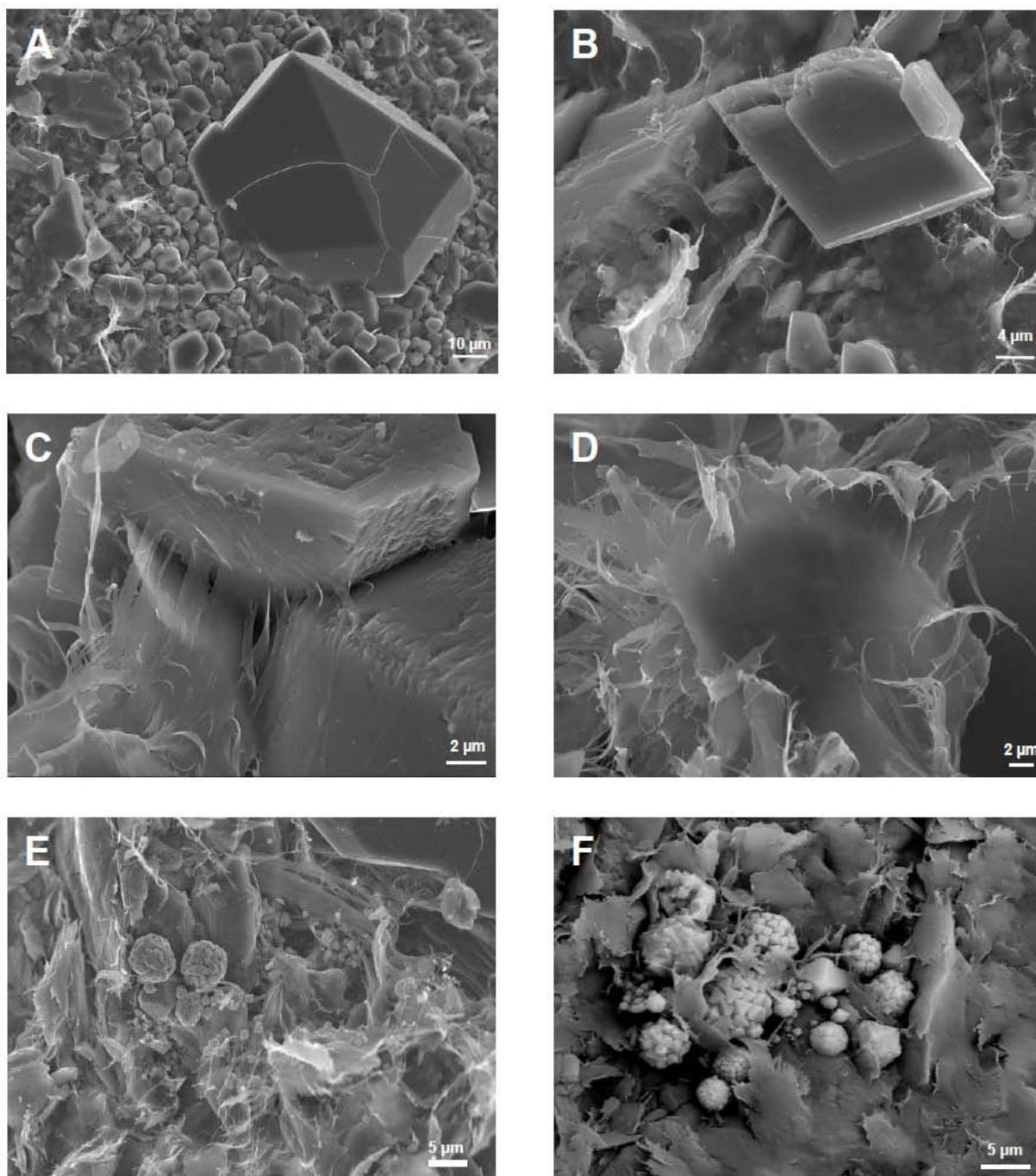


Figure VII-2. SEM photomicrographs showing the mineral authigenesis in the Triassic sandstones. A- euhedral quartz crystal associated with smaller quartz grains (1-10 μm) and illite (EST 31721). B- diamond-shaped adularia (EST 31719). C- illite filaments growing on a partly dissolved K-feldspar (EST 31721). D- typical habitus of illite from Triassic sandstones: hairy illite growing onto well-crystallized hexagonal plates, suggesting that the hairy morphologies correspond to the last stage of the mineral paragenesis (EST 31721). E- Pyrite framboids associated with illite fibers (EST 34855). F- Pyrite as framboids and euhedral crystals associated with illite (EST 31614).

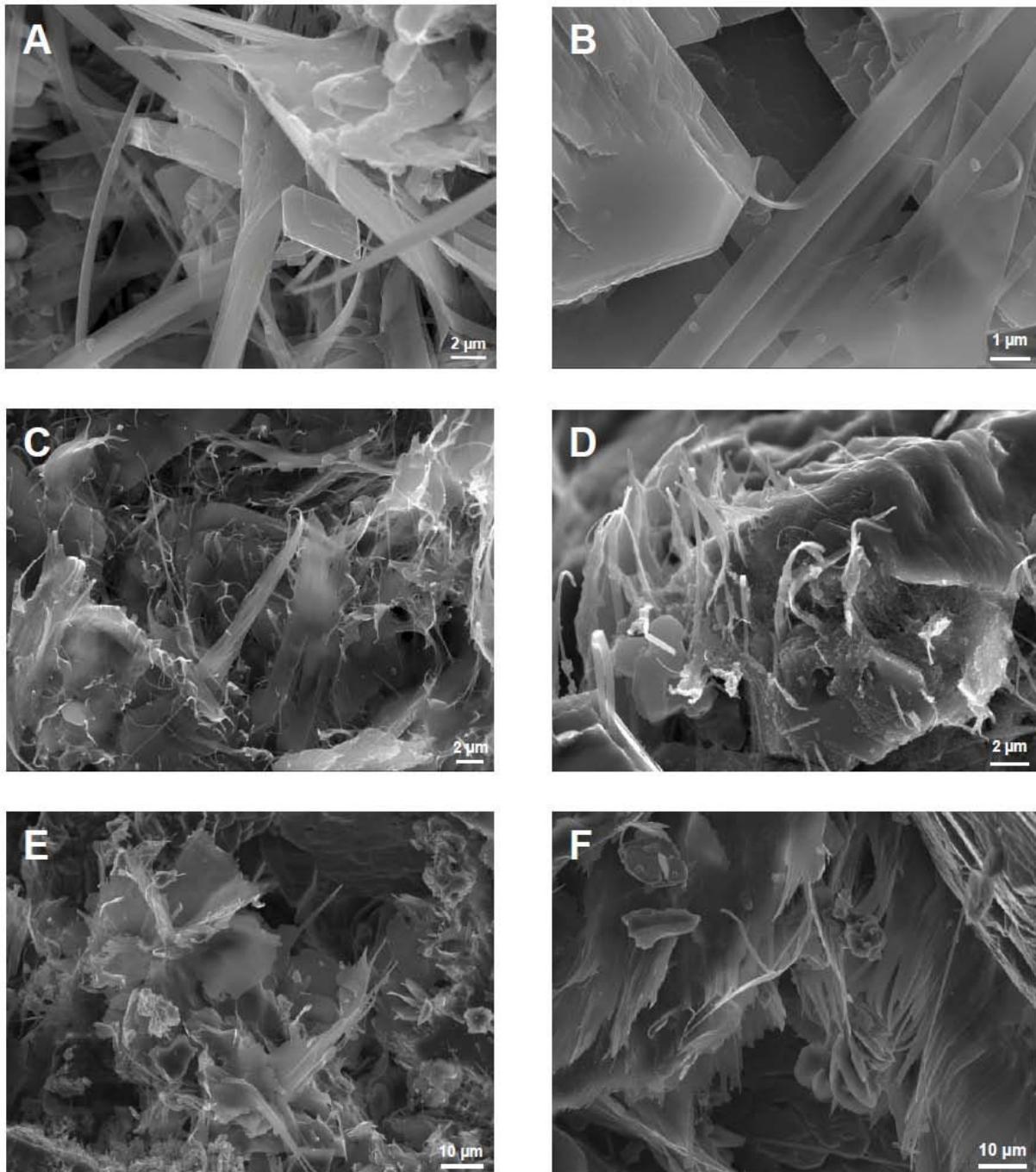


Figure VII-3. SEM photomicrographs showing the morphological diversity of illite particles: comparison between core and outcrop samples. A- illite as plates and laths (EST 31596). B- plate (left) and laths (right) (EST 31596). C- extensive illitization developed in the sandstone pore system. The three morphologies of illite - plates, laths and fibers- are clearly visible (EST 31719). D- regional outcropping Buntsandstein sandstone showing a similar paragenesis: partly dissolved K-feldspar leads to the crystallization hairy illite (Ndv-16). E- Illite as plates, laths and fibers (Hdr). F- Illite as laths and fibers in the pore space of the rock (Hdr).

Sample identification	Depth intervals/localities	Stratigraphic position	Lithology
Drilling (EST433)			
EST 34814	1425.80 - 1426.04	Keuper (Upper Triassic)	halite
EST 31537	1427.90 - 1428.10	id.	id.
EST 31532	1430.79 - 1430.96	id.	id.
EST 31695	1432.15 - 1432.30	id.	id.
EST 31698	1433.60 - 1433.70	id.	id.
EST 31596	1882.30 - 1882.40	Buntsandstein (Lower Triassic)	sandstone
EST 31614	1884.40 - 1884.60	id.	id.
EST 34855	1884.75 - 1884.85	id.	id.
EST 31715	1890.41 - 1890.61	id.	id.
EST 31721	1951.88 - 1952.00	id.	id.
EST 31626	1952.75 - 1953.00	id.	id.
EST 31719	1958.74 - 1958.92	id.	id.
Outcrops			
Hdr	Remiremont	Buntsandstein (Lower Triassic)	conglomerate
Ndv 16 -1	Niderviller	id.	sandstone

Table VII-1. Characteristics of the samples investigated in this study.

TEM observations of the illite fraction tend to corroborate the previously described morphologies: i) sub-hexagonal crystals, with euhedral shapes and characterized by high crystallinity (diffraction image in Fig. VII-4d), and ii) well-crystallized elongated laths often developed in epitaxy on the hexagonal illites (Fig. VII-4a, b and c).

Crystal-chemical data obtained by EDS measurements show that the Fe and Mg concentrations vary significantly in the illite particles (Fig. 5). K^+ ions represent the total interlayer charge (I.C.), which is generally lower than 0.9 (Fig. VII-5). Analysis of the illite laths shows lower I.C. (0.7 - 0.9), suggesting that these particular illite typologies would be of a mixed layered illite-smectite type (labeled I-S hereafter); this second generation being enriched in Si and Mg (Fig. VII-5). The average structural formulae have thus been calculated and following distinction appears between hexagonal-shaped and lath illite:

$(Si_{3.31} Al(IV)_{0.69}) (Al(VI)_{1.73} Mg_{0.12} Fe_{0.13}) K_{0.88} O_{11} (OH)_2$ for the hexagonal illite (first generation), and

$(Si_{3.55} Al(IV)_{0.45}) (Al(VI)_{1.61} Mg_{0.25} Fe_{0.11}) K_{0.81} O_{11}(OH)_2$ for the lath illite (second generation).

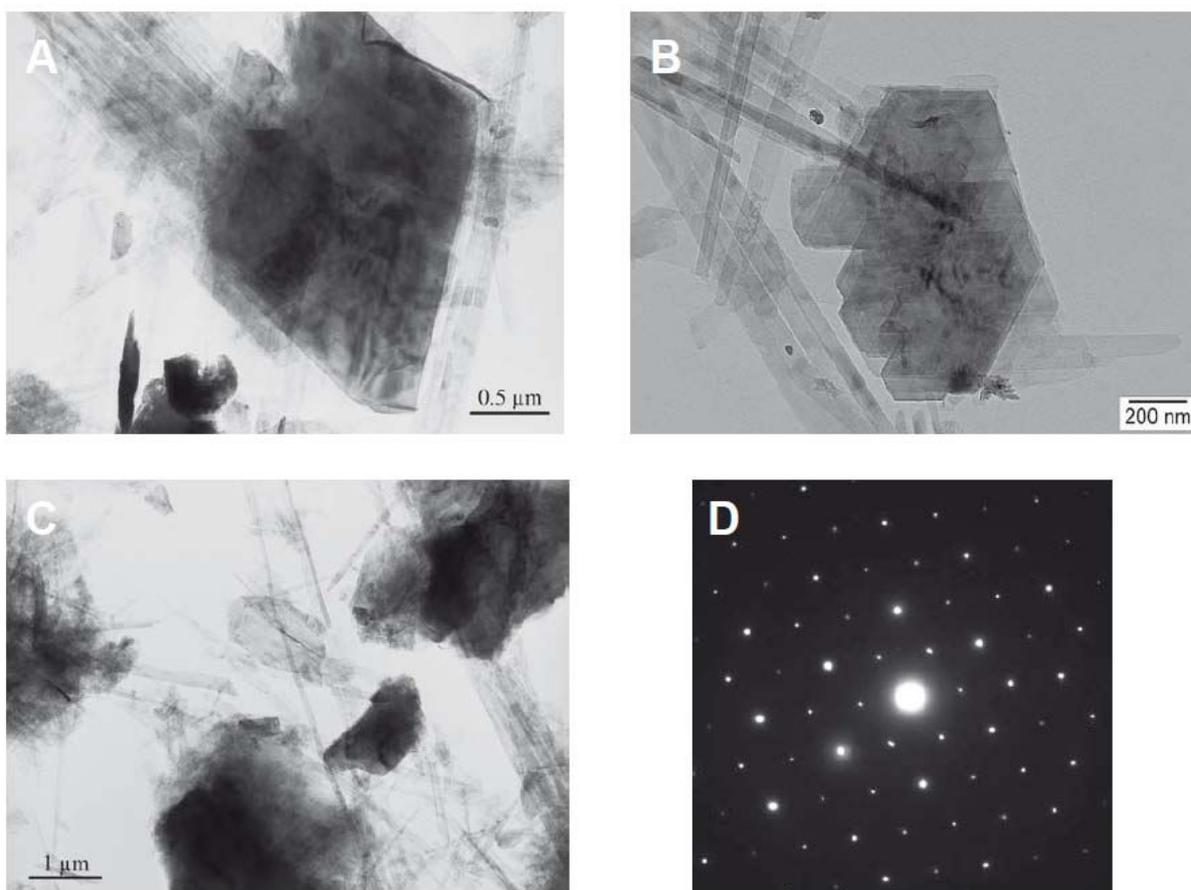


Figure VII-4. TEM observation on the fine fraction from Triassic cored sandstone. A- laths of illite growing onto hexagonal plates (EST 34855). B- detailed picture of the two different morphologies: hexagonal plates and laths (EST 34855). C- illite as laths (EST 31626). D- diffraction diagram obtained from a hexagonal plate (EST 34855).

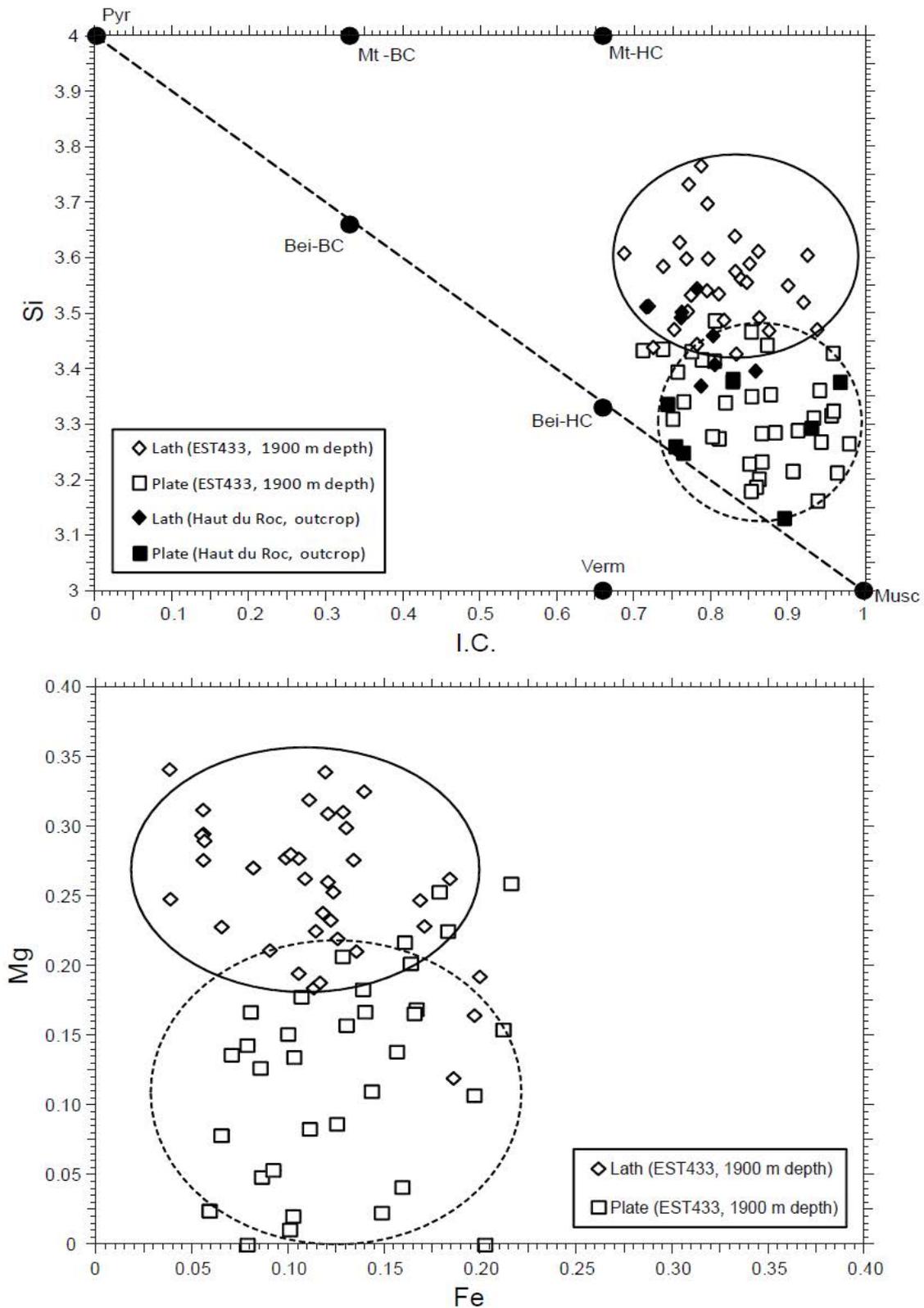


Figure VII-5. Crystal-chemical diagrams applied to illite analyses from Buntsandstein sandstones (TEM analyses). Pyr stands for pyrophyllite; Bei for beidellite; Mt for montmorillonite; Verm for vermiculite; Musc for muscovite; BC for low charge; HC for high charge; I.C. for interlayer charge. Note the distinction between hexagonal plates (squares) and laths (diamonds).

Fluid inclusion data

Microthermometric data of fluid inclusions in halite from Keuper show homogenization temperatures (inclusions in halite trapped during the last thermal episode) from 52 to 117 °C with a mode around 83 ± 10 °C (Fig. VII-6) corresponding to trapping temperatures around 94 ± 10 °C if the thermal gradient was about 30 °C/km (Fig. VII-7). Significantly higher than the present day temperature (60 °C), they indicate that either: i) the maximum burial temperature exceeded by 25-30 °C the present-day value, which means that an erosion of several hundred meters of sediments can be expected since maximum burial during the late Cretaceous, or ii) halite recrystallization occurred at temperatures higher than those of the enclosing formation either due to specific halite thermal conductivity, or to a thermal pulse related to a regional tectonic-thermal activity.

The nature of the fluids involved in the quartz-feldspar crystallization has been difficult to characterize, because of the very scarce inclusions in the overgrowths, and the poor reliability of isolated small-sized inclusions at the overgrowth limits, which are attributed with ambiguity to the diagenetic event. The very few data tend to indicate that a few two-phase inclusions could attest for a temperature of at least 60 °C for the overgrowths (M. Pagel and J. Barbarand, pers. comm.).

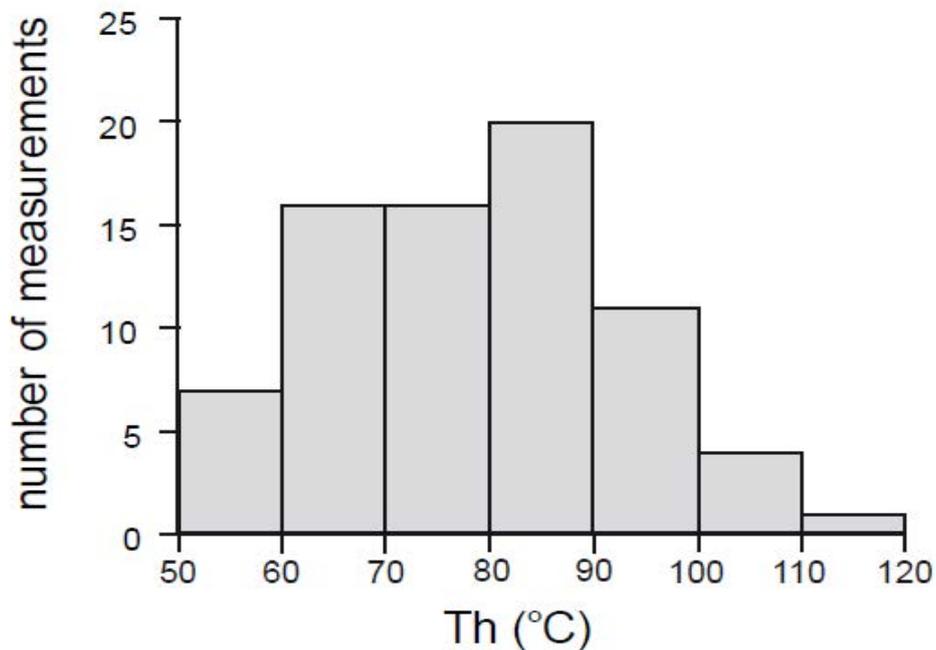


Figure VII-6. Histogram of homogenization temperatures (T_h °C) showing the distribution of 75 measurements obtained on bi-phased (L+V) fluid inclusions in halite from Keuper (samples taken between 1425.30 m to 1434.25 m depth).

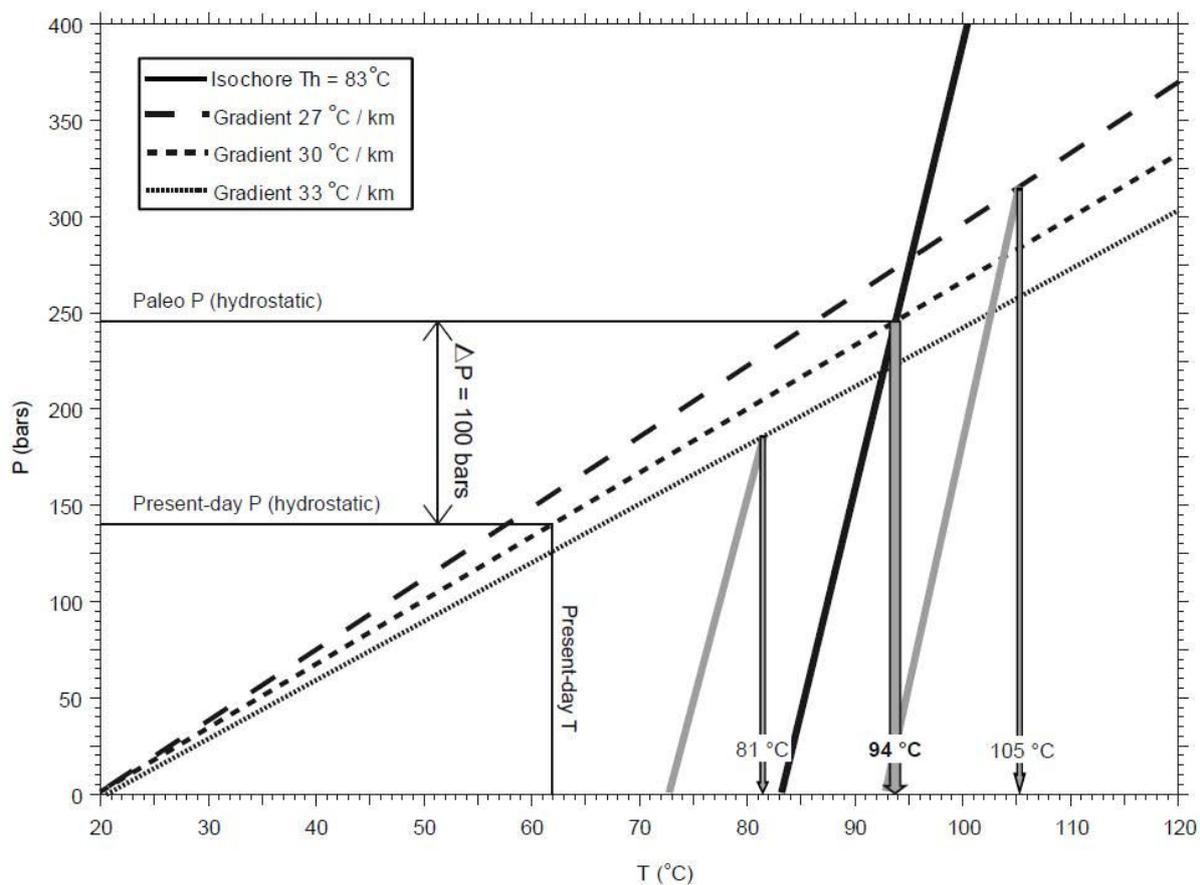


Figure VII-7. Temperature-Pressure diagram with indication of an isochore drawn for a salinity of 22 wt % eq. NaCl and a Th of 83 °C. The correction of pressure leads to trapping temperatures between 92 and 95 °C for a geothermal hydrostatic gradient interval assumed between 27 and 33 °C/km.

Discussion

Two illite typologies: analogies with illite from other Triassic and Permian sandstones

Buntsandstein (Lower Triassic) sandstones outcrop in the Vosges Mountains (Saverne Fracture Field), or are deeply buried in the Rhine Graben (3000 m) where the present-day temperature is of about 160 °C. The sandstones of both sequences contain the same illite typologies with a similar paragenesis than those in the EST433 drilling, and therefore crystallized at a temperature at least as high as the present-day temperature, as their isotopic systems were not affected. Near Saverne (Fig. VII-1), a tectonic activity induced faulting of the crystalline basement with fluid migrations into the porous sandstone cover and correlative illite precipitation. In the more deeply buried Buntsandstein sandstones from presently central Rhine Graben, a similar illite authigenesis was reported, but no proximal tectonic activity could be observed (Clauer et al., 2008). Also, Rhaetian (Uppermost Triassic) sandstone cores from southern Paris Basin, taken at depths from 1000 to 2700 m, contain again the same illite typologies. One of the studied cores containing the two same typologies was crosscutting a

fault (Clauer et al., 1995); illite recording a temperature increase induced by a nearby tectonic activity.

Thus, illitization in the Triassic sandstones seems to have developed at a regional hundred kilometer-square scale, possibly based on the same or varied physical processes. The paragenetic sequence, including quartz and feldspar overgrowths followed by hexagonal-shaped illite and hairy illite, could, therefore, be a common feature for the entire Lower Triassic sequence in the eastern Paris Basin, whatever the specific tectonic activities.

Oil and gas fields trapped in similar lithologies of similar stratigraphic ages in West and North Europe display frequently similar habitus (e.g., Zwingmann et al., 1998; Liewig and Clauer, 2000; Haszeldine et al., 2003; Clauer et al., 2012) as well as in mid-Proterozoic siliciclastic basins such as the deeply buried sediments of the Athabasca Basin (Laverret et al., 2006), where Na-Ca brines circulate at temperatures around 150 °C (Derome et al., 2005, Boiron et al., 2010).

Evidence that high temperature promotes the diagenetic precipitation of illite or the conversion of I-S layers into illite comes from experimental work as well as from geologic studies in locations with well-documented geothermal regimes, or from local and episodic temperature increases resulting from the circulation of hot hydrothermal solutions at depth (e.g., Lampe et al., 2001; Timar-Geng et al., 2004). The formation of illite has been variably attributed to such processes as either a direct precipitation associated with a concomitant dissolution of K-containing micas and feldspar, or an uptake of K⁺ ions from interstitial solutions by existing I-S. Experimental results and thermodynamic databases show different behaviors for temperature-related equilibria of K-containing minerals. Sucha et al. (1993) showed that in bentonite beds of the East Slovak Basin, illitization induced by burial starts at a temperature of about 70 °C. The shape of the illite particles identified in this study is very similar to that found in some oil reservoirs, especially with the typical hairy morphology, characterizing temperatures within the 90 - 120 °C range.

Illite occurs in the Triassic sandstones from eastern Paris Basin as two typologies that report at least two crystallo-chemical types as seen also from chemical data. If these two types of illite correspond to two generations, and even if one of them relates to burial of the sediments at sufficiently high temperatures to favor the formation of illite, it is still needed to explain how the second generation formed and when. At least, the 90 °C estimate from fluid inclusions is in agreement with the temperature range required for the formation of newly formed hairy illite, on the basis of analogies with oil-bearing reservoirs of sedimentary basins.

About the paleo-temperatures

Estimation of maximum temperature and depth of a sedimentary pile is generally difficult when burial is less than 1000 - 1500 m and temperatures below 60 - 80 °C. In this case, most methods (fluid inclusion, fission tracks, clay mineralogy) are at the limits of applicability and reliability, which is typically the case for the Jurassic sequence of the eastern Paris Basin. Although cementation and formation fluids have already been studied in several areas of the central Paris Basin (e.g., Matray and Fontes, 1990; Matray et al., 1994; Worden et al., 1999; Granier and Staffelbach, 2009), their impact on cementation and dissolution processes

affecting the Mesozoic series at the eastern border of the basin remain discrete, and therefore do not provide reliable tools for estimating the P-T-X conditions of fluid/rock interactions.

Cementation in the Oxfordian and Middle Jurassic limestones has been extensively studied (Buschaert et al., 2004; Vincent et al., 2007; Clauer et al., 2007; Brigaud et al., 2009; André et al., 2010) but the timing of the successive stage of calcite precipitation and the associated paleo-temperatures are not precisely known. The few temperature estimates of 31-38°C obtained from fluid inclusions in calcite vug-infillings from Oxfordian and Bathonian sediments of the HTM 102 core-drilling correspond to a crystallization event post-dating the maximum burial period (Cathelineau et al., 1997). It could have been induced by the Cenozoic episodes of rifting, now dated by the U-Pb method on newly-formed calcite crystals at 33.2 ± 5.5 Ma (Pisapia et al., 2011).

Maturation of the sedimentary organic matter was studied experimentally by Landais and Elie (1997) in fresh core samples of the Callovian-Oxfordian sediments (HTM 102 drilling). Their results suggest a maximum diagenetic temperature of 40 °C for the Callovian-Oxfordian claystones, which agrees with a maximum burial depth of about 500 m estimated for the Callovian-Oxfordian horizon in this part of the Paris Basin. However, thermal modeling based on the maturation of organic matter in the Paris Basin could indicate somewhat higher maximum temperatures for some authors at 60 °C by extrapolating the data to the studied area (Ménétrier et al., 2005). The 90 °C estimate found for the deeper Upper Triassic formations is compatible with data obtained from the sedimentary organic matter: vitrinite reflectance and biomarker isomerization ratios indicate that the Triassic sediments are early mature (maximum burial temperatures around 70-100 °C) in the EST433 well (Blaise et al., 2011). This can be explained by an overburden excess, likely due to the erosion of Cretaceous deposits. However, the thickness of the eroded sedimentary cover is uncertain, as the paleo-surface temperatures and the heat flow regime during late Cretaceous are not precisely known.

Fluid inclusions from the Keuper halite were also studied from samples around the Nancy area (80 km to the East of the URL; Fig. 1). These fluid inclusions appear to be all one-phase primary aqueous liquid inclusions at room temperature. No nucleation of a vapor phase is obtained after successive cycles of freezing and heating, indicating trapping temperatures below 45-50 °C (Goldstein and Reynolds, 1994). Thus, the difference of temperature from fluid inclusions in the Keuper halite from the URL area and the Nancy area is at least 30 °C. In order to explain this difference, two hypothesis can be formulated: (i) an overburden excess of 1km in the URL area at most, indicating that the sedimentary formations were already dipping to the West before the end of the Cretaceous period (Le Roux, 2000; Blaise et al., 2011) (ii) a specific dissolution / recrystallization of the Keuper halite down of the URL area by a fluid at a temperature of 90 °C, possibly in thermal disequilibrium with salt formation. Such uncertainties cannot be solved by fluid inclusion data alone and other geothermometers have to be considered to understand the paleothermal history of the eastern part of the Paris Basin. At last but not least, the punctuated hydrothermal impact cannot be discarded at this point.

Conclusions

Microscopic observations and chemical data obtained on various Triassic sandstones cored in the eastern Paris Basin at depths between 1881 and 1959 m suggest that the diagenetic evolution of these sandstones is certainly more complex than a simple overburden. Two types of illite were identified from their morphologies and chemical compositions, probably recording two independent episodes of water-rock interactions. The crystallization of two types of euhedral illite in the pore system of the sandstones is in relation with solution – recrystallization involving fluid circulation at depth. Alternatively, previous hypotheses about a detrital or pedogenetic origin for this illite material can be formally discarded. Determination of temperatures around 90 °C for recrystallization of the Keuper halite gives evidence of significantly higher thermal conditions during the past. Furthermore, such temperatures are compatible with those required for the crystallization of newly-formed illite. Although the reason for the crystallization of two distinct habitus for illite is not yet fully understood, the data obtained on Triassic sandstones are of importance for the general understanding of the past thermal and fluid evolution of the sedimentary sequence enclosing the target clay-rich Callovian-Oxfordian formation selected as potential host formation for nuclear waste disposal.

Acknowledgements

We would like to thank sincerely the Scientific Direction of Andra for having made the drill cores available to us, and for funding Thomas Blaise's PhD thesis. Preliminary results of this study were previously presented at the 4th international meeting "Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement" held in Nantes, France. It is a part of Andra and TAPSS 2000 research program "Present and past transfers in a sedimentary aquifer – aquitard system: a 2000 meter deep drill-hole in the Mesozoic of the Paris Basin", and was funded by GNR FORPRO. Mel Gascoyne is thanked for his valuable suggestions in revising an earlier version of the manuscript.

CHAPITRE VIII :

Datation K – Ar des illites authigènes

Contexte et objectifs :

Les minéraux authigènes représentent souvent les seuls témoins des paléo-circulations de fluides au sein de séries perméables. Leur étude peut permettre de reconstituer l'évolution paléo-hydrologique d'un bassin sédimentaire, par l'estimation des propriétés physico-chimiques des fluides parents. L'apport de contraintes temporelles est essentiel; cependant, la datation des minéraux authigènes de basses températures est très délicate du fait des faibles concentrations en éléments radiogéniques (U dans la calcite, terres rares dans la fluorine). La géochronologie K – Ar sur illite se révèle ainsi comme un outil précieux pour la détermination d'âges de cristallisation.

La datation absolue d'illites néoformées dispersées au sein d'une roche détritique est pourtant un défi analytique. En effet, les minéraux argileux authigènes cristallisent dans un environnement riche en minéraux potassiques d'origine terrigène (orthose, micas). La séparation très minutieuse des particules argileuses et le contrôle systématique de la nature du matériel daté par différents moyens analytiques (DRX, quantification des éléments majeurs et traces, isotopie...) constituent des étapes essentielles. Cette méthodologie a été appliquée aux grès du Trias de l'Est du Bassin de Paris et est présentée dans ce chapitre. La signification des âges K – Ar des illites authigènes est ensuite discutée (rôle de l'enfouissement sédimentaire, des fluides, du contexte géodynamique...) à l'aide de l'interprétation des diffractogrammes de rayon X, des spectres de terres rares et des isotopes stables de l'oxygène des différentes fractions granulométriques datées.

Echantillonnage et méthodes :

Six échantillons de grès et conglomérats du forage EST433 ont été prélevés à des profondeurs comprises entre 1825 m (*Couches Rouges*, Muschelkalk) et 1999 m (*Conglomérat Principal*, Buntsandstein).

Les échantillons sont désagrégés par cycles de congélation / décongélation durant plusieurs mois. Les particules fines sont ensuite séparées en 5 fractions granulométriques par ultracentrifugation : < 0.02 µm; 0.02 – 0.05 µm; 0.05 – 0.1 µm; 0.1 – 0.2 µm; 0.2 – 2µm. Chaque fraction est soumise à analyse DRX afin d'en contrôler la minéralogie. Seules les 3 fractions les plus fines (< 0.02 µm; 0.02 – 0.05 µm; 0.05 – 0.1 µm) ont fait l'objet d'analyses chimiques et isotopiques, en complément des mesures de concentration en potassium et de l'argon radiogénique ⁴⁰Ar.

Principaux résultats :

- Les âges K – Ar des fractions $< 0.02 \mu\text{m}$ et $0.02 - 0.05 \mu\text{m}$ sont concordants pour chaque échantillon. La fraction supérieure à $0.05 - 0.1 \mu\text{m}$ présente, dans 5 cas sur 6, des âges K – Ar plus vieux. L’hypothèse d’une légère contamination détritique de la fraction la plus grossière semble étayée par une variation dans la distribution des terres rares et par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus basses.
- Les fractions les plus fines sont datées entre 173.9 et $184.7 \pm 3.8 \text{ Ma}$ pour deux échantillons, et entre 145.7 et $152.7 \pm 3.2 \text{ Ma}$ pour les quatre autres échantillons. Les points s’alignent sur deux isochrones confirmant ces âges.
- L’illitisation ne semble pas être induite par enfouissement sédimentaire progressif.
- Ces âges à $\sim 180 \text{ Ma}$ et $\sim 150 \text{ Ma}$ sont concordants avec de nombreuses datations K – Ar d’illites authigènes dans le Bassin de Paris (Mossmann et al., 1992; Cathelineau et al., 2004; Clauer et al., 2008; Cathelineau et al., 2012). Ils correspondent à des périodes d’activité tectonique liées à l’ouverture de l’océan Nord-Atlantique, où des circulations de fluides et minéralisations associées sont reconnues à l’échelle de l’Europe de l’Ouest (Cathelineau et al., 2012). Cette étude montre que ces événements ont pu affecter les zones réputées abritées des manifestations tectoniques, *via* des anomalies de chaleur, des déformations et des circulations associées de grande amplitude.

Dating fluid flow events in a shallow sedimentary basin: the key contribution of K-Ar dating of authigenic illite

Abstract

Crystallization of filamentous illite in sandstones can significantly affect their porosity / permeability properties. Such cementation is often reported in oil and gas-bearing reservoirs buried at ~ 3000 – 5000 m and at present-day temperatures of about 120 – 150 °C. The Middle and Lower Triassic sandstones from the eastern Paris Basin reached lower maximum burial depth (< 2500 m) and temperatures (< 100 °C), they but show a similar extensive filamentous illitization. In order to understand how and when illite was formed in this area devoid of intense tectonic activity, illite-rich fractions were extracted from rocks sampled between 1825 and 2000 m depth and separated in size classes. Nanometric sub-fractions were analyzed to determine their major and trace element contents (including REE), their $\delta^{18}\text{O}$ signatures, and were K–Ar dated. Illite K–Ar dating outlines two crystallization events for the illite separates smaller than 0.05 μm , at 179.4 ± 0.8 and 149.4 ± 0.3 Ma on the basis of two isochrons, *i.e.*, during the early Jurassic and late Jurassic / early Cretaceous periods. Alternatively, the illite separates coarser than 0.05 μm contain systematically detrital minerals that bias the K–Ar ages of any size fraction of these Triassic sandstones that is coarser than this crystal size. Illitization was induced by fluid flows related to thermal anomalies during successive stages of the North Atlantic rifting, although the active rift system was located several hundred kilometers away from the eastern Paris Basin. This study highlights the complex relationship between geodynamical events, thermal anomalies and correlated fluid movements, and it shows that remote tectonic activities may impact a quiescent basin through discrete fluid flows.

Keywords: Illite, K–Ar dating, Paris Basin, Triassic sandstones, Rare earth elements, Oxygen isotope compositions.

Introduction

Petrophysical characteristics of sediments are of critical importance for energetic resources and geological storage in sedimentary basins. The porosity / permeability properties of reservoirs strongly depend on the intensity of their cementation. Origin and timing of cementation are thus essential to assess.

Sandstone rocks usually display variable reservoir qualities depending on their cementation (Worden and Morad, 2000; Burley and Worden, 2003). Together with quartz and calcite, authigenic illite can dramatically reduce porosity, especially when its crystallization exhibits filamentous habitus (Macchi, 1987; Worden and Morad, 2003). Illitization can either result from a progressive conversion of interstratified illite / smectite into illite (Velde and Renac, 1996; Inoue et al., 1987) or a direct mineral precipitation related to dissolution of K-bearing micas or feldspars (Small et al., 1992; Lanson et al., 1996; Schlegel et al., 2007). In the latter case, the reaction pathways leading to dissolution / crystallization of framework detrital and

associated crystallization of authigenic minerals, and the physical-chemical properties of the parent-fluids are somehow challenging to constrain (Lanson et al., 2002; Clauer and Lerman, 2012).

The present study focuses on the Middle to Lower Triassic sandstones of the eastern Paris Basin. This area was investigated by Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency) since 1995 for the installation of a potential long-term geological disposal within the Callovian-Oxfordian claystones. A 2000-m deep borehole was recently drilled close to the Andra underground research laboratory to verify that the underlying Lower Triassic sandstones have no geothermal potential; these sandstones being considered to be poorly productive aquifers in the area. However, detailed observations by optical and electron microscopy revealed that the rocks were strongly affected by dissolution / recrystallization processes (Blaise et al., submitted). Illite is especially widespread and displays a lath and filamentous habitus. Such a feature is rather surprising as the host sandstones reached only a rather low burial depth (< 2500 m) and temperature (< 100 °C). To understand how and when illite was formed, nanometric sized sub-fractions that are presently considered to consist of nucleating and growing illite crystals (Nadeau et al., 1984) were extracted and their chemical and oxygen isotopic composition determined; the separates were also K–Ar dated. Complementary petrographic information was obtained by optical, scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy.

Sampling and analytical procedure

Six core samples from the EST433 borehole were selected at 1825, 1882, 1887, 1952, 1958, and 1999-m depths (Landrein et al., accepted). The shallowest sample at 1825 m belongs to the Muschelkalk facies (Middle Triassic), whereas the five others range from the Middle to Upper Buntsandstein facies (Middle to Lower Triassic). All samples are fine to coarse sandstones, with the exception of the deepest sample at 1999 m that is of conglomerate nature. The rocks are rather unconsolidated, early mature ($R_o = 0.75\%$, Blaise et al., 2011) and free of hydrocarbon impregnation.

Cores were reduced into $\sim 1\text{ cm}^3$ and gently disaggregated by using a repetitive freeze and thaw technique to avoid as much as possible over-grinding of framework minerals (Liewig et al., 1987). Then, the $< 2\ \mu\text{m}$ size fraction was separated by sedimentation following Stoke's law and the $< 0.2\ \mu\text{m}$ size fraction by high-speed super centrifugation. The additional ultra-fine fractions (< 0.02 ; $0.02\text{--}0.05$; $0.05\text{--}0.1$; $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$) were separated using a continuous-flow high-speed centrifuge, the excess of the used salts being removed by dialysis. The mineral composition of the different size fractions was determined by X-ray diffraction on untreated air-dried fractions using the smear-slide technique. Each fraction was analyzed four times: (1) untreated, (2) after ethylene – glycol solvation, (3) after hydrazine solvation and (4) after heating to 490 °C during 4 h.

Sub-fractions smaller than $0.1\ \mu\text{m}$ (< 0.02 ; $0.02\text{--}0.05$; $0.05\text{--}0.1\ \mu\text{m}$) were then analyzed for major and trace elements, oxygen isotope composition, as well as for K–Ar dating.

Major and trace elements

Major elements were analyzed by ICP-AES, and trace elements (including REEs) by ICP-MS, following a method described by [Samuel et al. \(1985\)](#). The analytical accuracy of the methods was systematically controlled by measuring the glauconite (GL-O) and basalt (BE-N) geostandards ([Govindaraju, 1994](#)) that give an analytical precision for the major-, trace- and REE determinations of $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ and $\pm 20\%$, respectively. REE concentrations were normalized relative to the Post Archean Average Shale (PAAS) reference ([Taylor and McLennan, 1985](#)).

Oxygen stable isotopes

Samples were digested in BrF_3 at $670\text{ }^\circ\text{C}$ overnight in Ni tubes following the method of [Clayton and Mayeda \(1963\)](#). After silicate dissolution, O_2 was converted into CO_2 by reaction with hot graphite. Isotopic analyses were carried out on CO_2 gas using a VG SIRA 10 mass spectrometer and expressed, using internal carbonate standards and the NBS 19 reference material, with the conventional delta notation vs. V-SMOW.

K–Ar dating

The used K–Ar analytical procedure is close to that described by [Bonhomme et al. \(1975\)](#), with preheating of the samples at $80\text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for at least 12 hr to remove the atmospheric Ar that could have been adsorbed on the particles during sample preparation and handling. The samples were then fused in a high-frequency furnace coupled to a glass line, and the noble gases were purified and analyzed by mass spectrometry (VG Micromass 1200). The accuracy of the results and the reproducibility of the procedure were controlled by periodic measurements of the glauconite-Odin (GL-O) international standard ([Odin et al., 1982](#)) and the atmospheric Ar, as well as by controls of the residual blank of the extraction line and the mass spectrometer. During the study, the radiogenic ^{40}Ar of the GL-O standard amounted $24.38 \pm 0.10 (2\sigma) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ for four independent determinations, and the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio of the atmospheric Ar was found to be $294.9 \pm 0.6 (2\sigma)$ for six determinations. The amount of the ^{40}Ar in the blanks of the mass spectrometer and the extraction line never exceeded $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$. The K contents were determined by flame spectrophotometry with reproducibility better than 1.5 %. The usual decay constants were used for the age calculation ([Steiger and Jäger, 1977](#)) with an overall analytical precision better than 2.5 %. The age uncertainties considered the errors during sample weighing, $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ and $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ measurements, and K analysis. The K–Ar age errors are given with a 2σ uncertainty.

Results

Clay Mineralogy

Detailed petrographic observations of the Lower Triassic sandstones were reported by [Blaise et al. \(submitted\)](#). Diagenetic alterations include the formation of overgrowth on detrital

quartz grains and the dissolution / recrystallization of K-feldspar into adularia. Illite is widespread and postdates both quartz and adularia. Platy, hexagonal-shaped it occurs also as overgrowth around detrital nucleus (mainly muscovite) (Fig. VIII-1a, c, d), whereas filamentous, “hairy-illite” (Fig. VIII-1b) crystallizes within the pore space. Laths and filaments of illite are developed in epitaxy on the hexagonal plates (Fig. VIII-1a). As these two illite morphologies also exhibit differences in their chemistry (Blaise et al., submitted), they could either result from a changing evolution of the physical-chemical conditions during crystallization, or correspond to two distinct generations of illite. Chlorite and kaolinite, likely of detrital origin, were also identified. Kaolinite is rarely recrystallized as “blocky”, dickite-like crystals. Filamentous illite was observed in epitaxy on recrystallized kaolinite, indicating that illite crystallization postdated the kaolinite-dickite transition.

The mineralogy of the finest size fractions (< 0.02; 0.02–0.05; 0.05–0.1 μm) was examined by XRD (Table VIII-1). Illite appears as the most abundant clay mineral in all size fractions. A slight shift of the 10-Å illite peak is almost systematically observed after treatment with ethylene – glycol, revealing low occurrences of smectite layers. Chlorite is commonly detected, whereas kaolinite is restricted to the deeper conglomerate sample at 1999 m depth. Minute amounts of interstratified chlorite/smectite minerals are found within the shallowest sample (1825 m). Quartz is consistently detected, its abundance decreasing with decreasing particle size. Contamination by minute amounts of K-feldspar was evidenced in three samples (Table VIII-1).

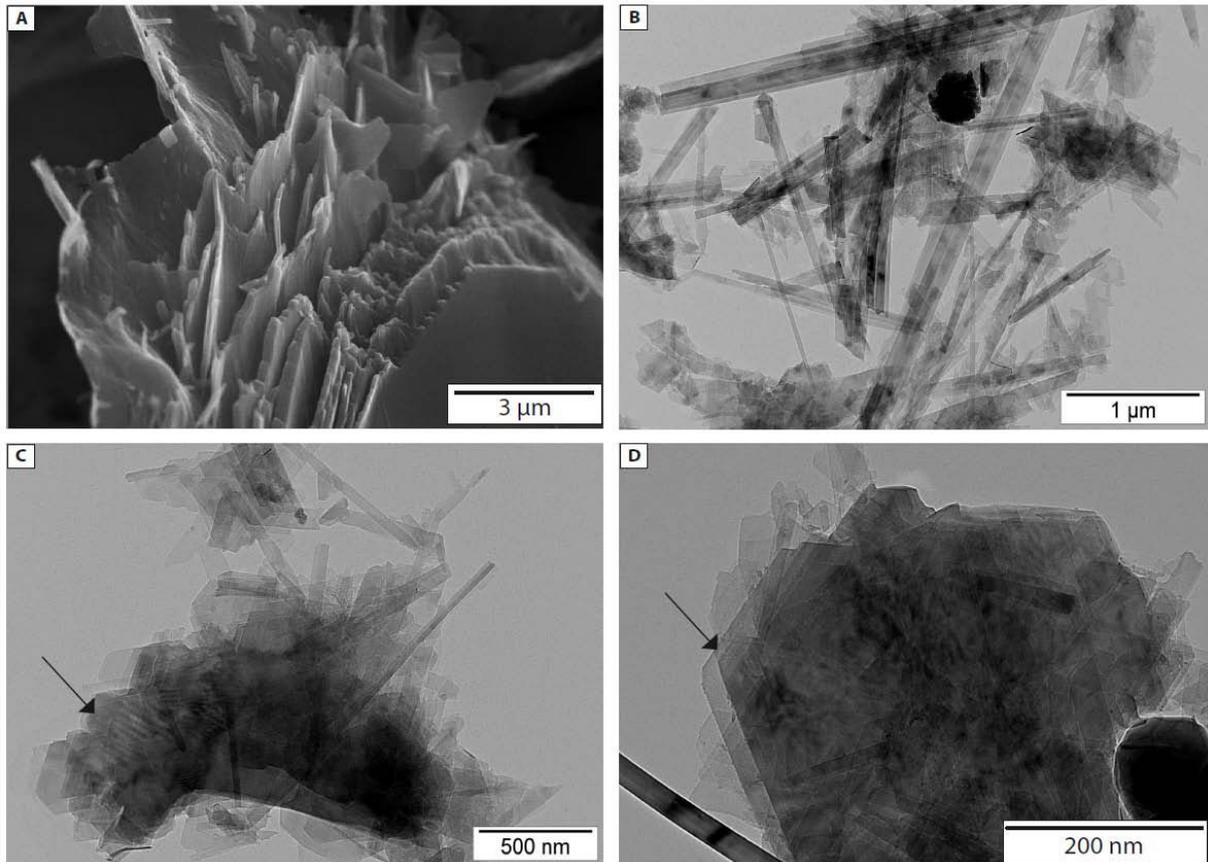


Figure VIII-1. Microphotographs showing different illite morphologies in the Triassic sandstones. A- Filamentous illite growing on hexagonal, platy illite (SEM, sample 1952 m). B- Laths of illite (TEM, sample 1882 m). C- Hexagonal illite overgrowths (arrow), together with some dispersed filaments (TEM, sample 1882 m). D- Hexagonal illite overgrowths (TEM, sample 1882 m).

Sample depth (m)	Size (μm)	Chl	IS	Illite	C/S	Kaol	Acc min
1825 m	< 0.02	+	+	+++	+		Qtz
	0.02-0.05	+	+	+++	+		Qtz
	0.05-0.1	+	+	+++			Qtz
1882 m	< 0.02		+	+++			Qtz
	0.02-0.05		+	+++			Qtz
	0.05-0.1	+	+	+++			Qtz
1887 m	< 0.02	+		+++			Qtz
	0.02-0.05	+	+	+++			Qtz
	0.05-0.1	+	+	+++			Qtz, FK
1952 m	< 0.02		+	+++			Qtz
	0.02-0.05		+	+++			Qtz
	0.05-0.1	+	+	+++			Qtz
1958 m	< 0.02		+	+++			Qtz
	0.02-0.05	+	+	+++			Qtz, FK
	0.05-0.1		+	+++			Qtz, FK
1999 m	< 0.02	+	+	+++		+	Qtz
	0.02-0.05	+	+	+++		+	Qtz
	0.05-0.1	++	+	+++		++	Qtz

Table VIII-1. Qualitative mineralogy of the studied clay sub-fractions. Chl stands for chlorite; IS for interstratified illite/smectite; C/S for interstratified chlorite/smectite (corrensite); Kaol for kaolinite; Qtz for Quartz; FK for K-feldspar.

K–Ar data

The K_2O concentrations range from 3.59 % in the 0.05 – 0.1 μm fraction of sample 1999 m to 6.54 % in the 0.02 – 0.05 μm fraction of sample 1882 m (Table VIII-2), due to variable dilution of illite and illite/smectite by potassium-free minerals (mainly quartz). The amount of radiogenic ^{40}Ar ranges from 84.2 % to 94.6 %, indicating good analytical conditions with limited to negligible atmospheric contaminations.

The overall K – Ar ages range between 116.2 ± 2.4 Ma and 217.3 ± 4.5 Ma. With the exception of sample 1999 m, the coarser 0.05 – 0.1 μm sub-fractions yield significantly older K – Ar ages than the finest fractions, suggesting the occurrence of K-bearing detrital minerals. K – Ar ages of the finest fractions < 0.02 μm and 0.02 – 0.05 μm are consistent with each other for one sample to another. They yield individual ages ranging from 145.7 ± 3.0 to 152.7 ± 3.2 Ma for 7 samples and from 173.9 ± 3.7 to 184.7 ± 3.8 Ma for 4 samples (Table VIII-2).

These two ranges of values are confirmed by plotting the data on an isochron diagram $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ versus $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ (Fig. VIII-2). Data organize along two isochron lines yielding ages of 179.4 ± 0.8 Ma and 149.4 ± 0.3 Ma, both having initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios close to the atmospheric values (298.6 ± 0.3 , Lee et al., 2006).

Sample depth (m)	Size (μm)	K (%)	Rad. ^{40}Ar (10^{-9} mol/g)	Rad. ^{40}Ar (%)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ (10^{-6})	Age (Ma $\pm 2\sigma$)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW)
1825 m	< 0.02	4.58	1.51	89.5	2886	0.234	181.2 (3.7)	18.1
	0.02-0.05	5.34	1.69	90.7	3349	0.288	173.9 (3.7)	18.0
	0.05-0.1	5.25	1.89	90.9	3395	0.258	196.1 (4.1)	17.6
1882 m	< 0.02	5.87	1.62	93.0	4440	0.447	152.7 (3.2)	18.2
	0.02-0.05	6.54	1.75	94.2	5484	0.578	148.1 (3.1)	17.9
	0.05-0.1	6.26	1.91	93.8	5084	0.468	168.2 (3.5)	17.3
1887 m	< 0.02	4.96	1.67	90.0	3072	0.246	184.7 (3.8)	/
	0.02-0.05	5.55	1.80	89.3	2926	0.242	178.2 (3.8)	/
	0.05-0.1	5.41	2.17	91.8	3813	0.262	217.3 (4.5)	/
1952 m	< 0.02	5.75	1.57	91.0	3380	0.336	151.4 (3.1)	17.2
	0.02-0.05	6.09	1.60	92.6	4333	0.458	145.7 (3.0)	17.0
	0.05-0.1	5.66	0.17	91.6	3661	0.329	168.1 (3.5)	16.8
1958 m	< 0.02	5.63	1.53	92.1	3952	0.402	150.1 (3.1)	/
	0.02-0.05	6.23	1.72	92.6	4392	0.444	152.1 (3.1)	/
	0.05-0.1	5.61	2.16	94.6	5940	0.438	209.0 (4.3)	/
1999 m	< 0.02	4.14	1.10	88.7	2710	0.270	147.6 (3.1)	16.3
	0.02-0.05	4.33	0.90	87.5	5587	0.328	116.2 (2.4)	15.9
	0.05-0.1	3.59	0.96	84.2	1991	0.190	147.5 (3.1)	16.0

Table VIII-2. K – Ar data and $\delta^{18}\text{O}$ of the size fractions from studied Triassic samples.

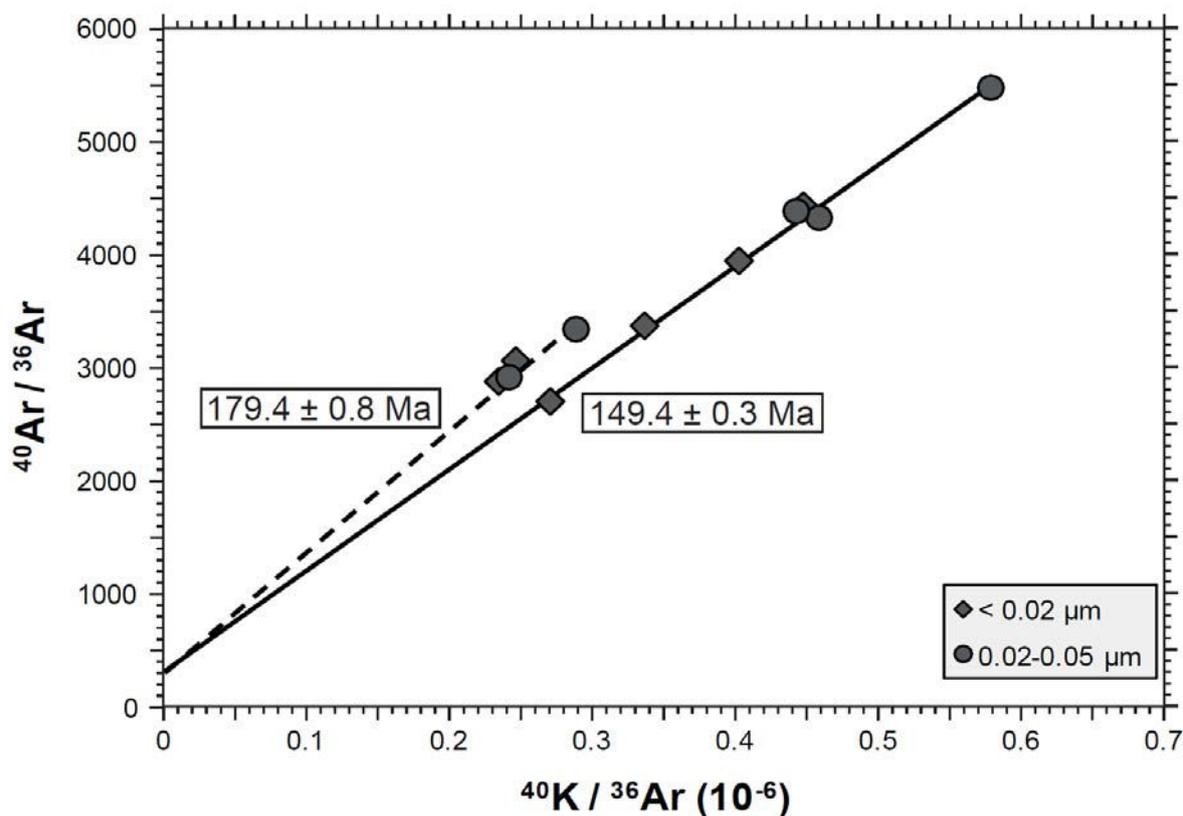


Figure VIII-2. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ vs. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ isochron plot for the finest $< 0.02 \mu\text{m}$ and $0.02\text{--}0.05 \mu\text{m}$ sub-fractions.

Oxygen stable isotopes

Because of limited amounts of extracted clay-rich material, the samples at 1887 and 1958 m depth were not analyzed for their oxygen isotope compositions. The size fractions of the other samples yield $\delta^{18}\text{O}$ from 18.2 to 15.9 ‰ (V-SMOW; [Table VIII-2](#)). The $\delta^{18}\text{O}$ values broadly decrease with increasing depth. With the exception of the deeper sample at 1999 m, a gradual decrease of $\delta^{18}\text{O}$ values is also evidenced with increasing size fractions.

Major and trace elements

Major and trace element concentrations are reported in [Table VIII-3](#). The major element concentrations are consistent with mineral identification by XRD. K and Al are mainly controlled by illite and identified illite/smectite. The highest Al concentrations are found in the deeper sample (1999 m) and reflect the presence of kaolinite. The large range of Si content is due to variable dilution by quartz. Mg is positively correlated with Fe, being related to the occurrence of chlorite or interstratified chlorite/smectite. Phosphate concentrations are rather low, but their positive correlation with Ca could indicate minute amounts of detrital apatite. Sr, Ba and Rb tend to be enriched in the coarser 0.05 – 0.01 μm size fractions, and could be linked to the presence of feldspars. Indeed, in the coarser fractions from samples 1958 m and 1887 m, where K-feldspar was abundant enough to be detected by XRD ([Table VIII-1](#)), concentrations in Ba are the highest ([Table VIII-3](#)). It shall also be noted that these samples yield older K–Ar ages ([Table VIII-2](#)). The concentrations in Y and REE (La to Lu) tend to increase with increasing size fractions.

Sample depth Size (µm)	1825 m			1882 m			1887 m			1952 m			1958 m			1999 m		
	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1	< 0.02	0.02-0.05	0.05-0.1
SiO ₂	48.63	47.90	48.35	51.31	54.20	50.59	54.57	52.57	69.55	52.53	51.10	55.51	52.96	48.50	70.38	51.91	51.40	57.31
Al ₂ O ₃	19.85	19.14	20.92	24.55	20.72	24.60	19.53	17.82	13.83	23.73	21.63	22.56	23.52	22.42	15.52	27.57	24.45	24.05
MgO	8.27	7.77	6.62	2.86	2.27	2.92	2.06	1.94	1.04	2.65	2.57	2.65	2.44	2.83	1.29	1.55	1.48	1.46
CaO	0.06	0.27	0.30	0.66	0.45	1.64	1.55	1.69	1.04	0.40	0.40	0.86	0.27	1.37	0.43	0.16	0.29	0.26
Fe ₂ O ₃	6.85	6.49	6.28	3.97	2.74	3.94	3.71	3.45	1.70	4.19	3.97	3.99	3.24	3.81	1.63	2.58	2.27	2.36
MnO	0.04	0.04	0.04	0.01	-	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01
TiO ₂	0.40	0.36	0.39	0.16	0.27	0.29	0.21	0.43	0.32	0.16	0.19	0.20	0.17	0.20	0.18	0.22	0.27	0.29
Na ₂ O	0.46	1.18	0.14	0.19	1.28	0.01	0.20	-	0.06	0.25	1.11	-	0.29	1.14	0.06	0.16	1.09	-
K ₂ O	5.53	5.55	6.33	7.08	6.71	7.59	5.93	6.69	6.48	6.96	6.57	6.87	6.87	6.75	6.71	4.80	4.44	4.33
P ₂ O ₅	0.19	0.20	0.06	0.45	0.30	1.08	1.04	1.40	0.78	0.32	0.40	0.42	0.29	0.60	0.27	0.25	0.20	0.10
Sr	28.50	36.40	58.00	54.40	74.90	114.00	101.70	26.00	164.00	39.60	50.80	83.00	45.70	60.90	135.00	86.50	109.80	166.00
Ba	120.10	165.70	224.00	104.70	255.90	200.00	247.50	69.00	618.00	99.80	139.00	204.00	152.20	127.70	593.00	96.60	196.20	200.00
Co	30.40	31.40	21.00	23.30	10.60	19.00	32.30	4.00	15.00	9.10	8.60	8.00	13.70	23.70	7.00	6.80	6.40	8.00
Cr	78.00	109.00	97.00	116.00	90.00	140.00	139.00	96.00	88.00	56.00	72.00	66.00	80.00	134.00	77.00	59.00	81.00	91.00
Cu	20.00	44.00	30.00	100.00	61.00	69.00	60.00	3.00	31.00	-	53.00	11.00	40.00	98.00	49.00	50.00	117.00	40.00
Ni	54.70	81.90	55.00	21.20	52.30	60.00	28.50	10.00	47.00	26.80	36.40	28.00	33.50	39.40	39.00	42.10	63.90	47.00
V	79.50	98.10	97.80	209.00	143.60	241.00	192.10	34.70	108.00	104.50	125.10	114.00	106.00	234.10	67.90	54.20	70.60	62.70
Y	11.90	15.70	22.40	35.80	13.90	76.10	47.40	12.50	55.80	15.90	22.60	34.50	8.90	39.00	19.70	38.10	51.10	78.30
Zn	100.00	195.00	140.00	80.00	104.00	90.00	70.00	450.00	60.00	50.00	139.00	90.00	40.00	161.00	-	70.00	165.00	230.00
Zr	46.00	72.00	78.00	47.00	38.00	90.00	47.00	6.00	69.00	25.00	39.00	46.00	26.00	62.00	42.00	149.00	231.00	291.00
Rb	163.00	217.20	251.00	170.30	192.10	237.00	152.90	31.80	200.00	147.80	192.90	215.00	164.30	198.50	229.00	95.60	126.30	140.00
Nb	4.73	6.39	7.95	2.07	2.31	5.67	3.38	0.91	6.49	1.79	2.60	3.96	1.71	2.69	3.76	2.48	4.63	5.89
Sn	4.80	9.70	6.70	21.50	29.00	27.60	24.20	3.00	16.30	6.30	14.10	9.40	18.20	27.10	35.50	5.80	13.00	9.10
Sb	1.70	2.50	3.20	0.90	1.10	1.70	0.80	-	0.80	1.10	1.20	1.80	1.00	1.10	0.40	4.90	2.90	7.80
Cs	35.17	26.54	52.60	28.76	13.84	38.80	20.38	3.78	17.10	20.82	15.44	30.60	21.06	19.46	20.10	15.26	11.62	22.70
Hf	1.51	2.25	2.67	1.77	1.28	3.23	1.84	0.34	2.66	0.95	1.34	2.03	1.00	2.22	1.62	4.89	7.20	10.10
Ta	0.52	1.27	0.74	0.22	0.50	0.56	0.35	0.07	0.84	0.27	0.38	0.50	0.42	0.32	0.53	0.40	1.14	0.74
Pb	29.20	38.70	22.60	30.80	16.40	34.60	43.90	-	22.80	14.60	15.30	19.30	13.10	21.30	4.30	27.10	12.70	35.20
Th	12.50	14.80	14.50	13.30	10.20	26.00	20.20	4.80	21.30	8.20	10.70	15.00	8.00	18.00	9.40	10.30	15.60	21.60
U	2.59	3.14	3.22	7.58	5.56	9.43	8.14	1.85	8.75	4.54	4.65	5.21	7.36	7.81	3.31	4.81	6.61	9.49
La	16.20	26.29	33.50	19.70	20.48	44.60	31.90	8.58	45.30	12.60	22.88	30.60	10.10	27.07	25.10	12.90	22.19	28.40
Ce	39.10	58.87	71.40	50.40	43.70	115.00	86.90	22.20	115.00	34.30	56.63	78.50	22.40	67.59	55.90	22.20	38.13	49.20
Pr	5.34	7.82	9.54	5.04	4.81	12.30	8.25	2.27	12.00	3.30	5.37	7.79	2.44	6.83	6.48	2.63	4.54	5.99
Nd	24.90	35.74	40.50	22.70	18.81	55.40	36.20	9.78	50.20	13.90	21.81	32.00	9.59	31.06	25.80	9.89	16.78	22.40
Sm	5.86	7.72	8.58	8.08	4.19	21.10	12.80	3.31	15.50	3.85	5.51	8.40	2.38	10.80	5.72	2.24	3.72	4.86
Eu	1.07	1.46	1.46	2.30	1.01	5.72	3.54	0.85	3.87	1.02	1.47	2.06	0.64	3.28	1.35	0.66	1.10	1.38
Gd	4.26	5.69	5.80	10.20	3.78	22.90	15.40	3.40	15.80	4.26	6.08	8.21	2.31	13.81	4.54	3.13	4.96	6.40
Tb	0.55	0.67	0.85	1.44	0.45	3.68	2.19	0.54	2.52	0.66	0.88	1.37	0.34	1.99	0.69	0.72	1.14	1.68
Dy	2.84	3.89	4.66	7.68	3.10	18.60	11.30	2.84	13.30	3.67	5.21	7.63	1.93	10.20	3.79	5.51	8.90	12.70
Ho	0.47	0.71	0.91	1.31	0.59	3.29	1.80	0.49	2.38	0.63	0.95	1.44	0.33	1.75	0.72	1.29	2.08	3.10
Er	1.35	1.97	2.37	3.41	1.57	7.37	4.49	1.08	5.44	1.73	2.50	3.37	0.99	4.49	1.83	4.62	7.25	9.30
Tm	0.19	0.28	0.40	0.45	0.22	1.11	0.57	0.16	0.83	0.23	0.33	0.52	0.13	0.57	0.28	0.78	1.17	1.85
Yb	1.25	1.78	2.35	2.80	1.41	6.13	3.42	0.87	4.50	1.44	2.02	2.85	0.93	3.62	1.64	5.52	8.32	11.60
Lu	0.17	0.25	0.33	0.38	0.21	0.84	0.44	0.11	0.61	0.19	0.27	0.38	0.13	0.50	0.23	0.85	1.26	1.77

Table VIII-3. Major and trace element concentrations for each size fractions of the six samples from the Triassic sandstones. Major elements are expressed as oxides in wt. %. Trace element concentrations are in ppm.

Discussion

REE distribution in nanometric sub-fractions

Rare earth elements (REE) can theoretically substitute either K in the interlayer site or Fe, Mg and Al in the octahedral layer site of illite and interstratified illite/smectite minerals (Awwiller, 1994). Only few studies have reported REE concentrations in authigenic illite extracted from sandstones (e.g., Zwingmann et al., 1999; Uysal and Golding, 2003; Sant’Anna et al., 2006; Honty et al., 2008). Honty et al. (2008) reported the first REE concentrations in nanometric fractions (< 0.02; 0.02–0.05; 0.05–0.2 μm) of illite-rich material from Cenozoic sediments and bentonite deposits in Slovakia. These authors found a tendency for enrichment in REE with increasing size fractions. Such enrichment is also visible in this study (Table VIII-3). With the exception of the deeper conglomerate sample at 1999 m, the PAAS-normalized REE patterns are consistent from one sample to another (Fig. VIII-3), the most remarkable feature being the enrichment in Middle Rare-Earth Elements (MREE), and leading to “bell-shaped” patterns (e.g., Zwingmann et al., 1999). Light Rare-Earth Elements (LREE) show rather flat patterns, with slight positive or no Ce anomaly. REE normalized-concentrations regularly decrease from Eu to Lu. The sample at 1999 m displays a completely different REE distribution, with slight negative Ce anomalies and a regular increase in normalized concentrations of MREE and HREE, which tends to mirror the patterns of all other samples.

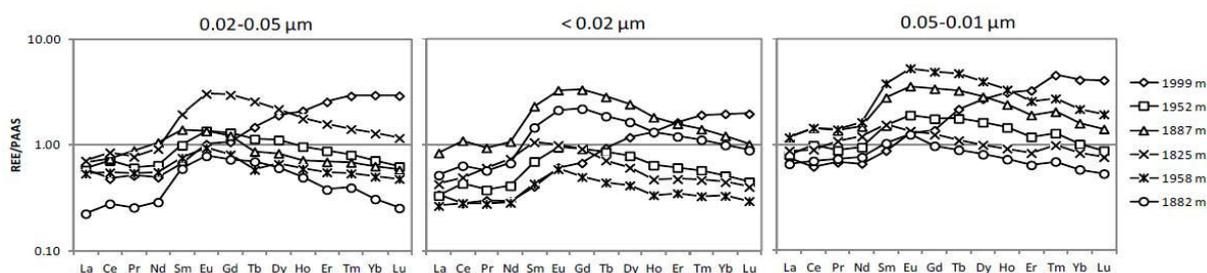


Figure VIII-3. PAAS-normalized REE concentrations of each size fraction of the 6 samples from the Middle to Lower Triassic sandstones.

In spite of systematic differences in absolute concentrations, the distribution of REE is broadly consistent between each of the size fractions (Fig. VIII-4). In the deeper conglomerate sample (1999 m), the REE-normalized patterns of the 3 different sub-fractions are identical. The coarser fraction of this sample yields a K–Ar age of 147.5 ± 3.1 Ma, very close to the age (147.6 ± 3.1 Ma) obtained on the finest fraction (Table VIII-2). In addition, only slight variations in $\delta^{18}\text{O}$ are found between each sub-fraction. All these features indicate that each size fraction shares a common mineralogy that suggests a constant chemical composition of

the fluids from which the crystals nucleated and grew. In a similar way, the sample at 1952 m depth displays a remarkable homogeneity in REE distribution for each size fractions. However, the coarser fraction of this sample shows a slightly older K–Ar age, suggesting the presence of detrital K-bearing terrigenous minerals. However, if such detrital minerals are present within the 0.05–0.1 μm sub-fraction, their amount was such that it influenced the K–Ar data and not the global REE distribution.

All other samples show slight variations in REE concentrations between the different size fractions. The finest fractions < 0.02 μm and 0.02–0.05 μm of samples at 1825 and 1882 m depth show bell-shaped REE patterns, while the coarser fraction exhibit a flatter distribution, which could reflect the contribution of terrigenous clay minerals. Finally, the coarser fractions of samples at 1887 m and 1958 m display bell-shaped REE patterns, with only slight differences with the finest fractions.

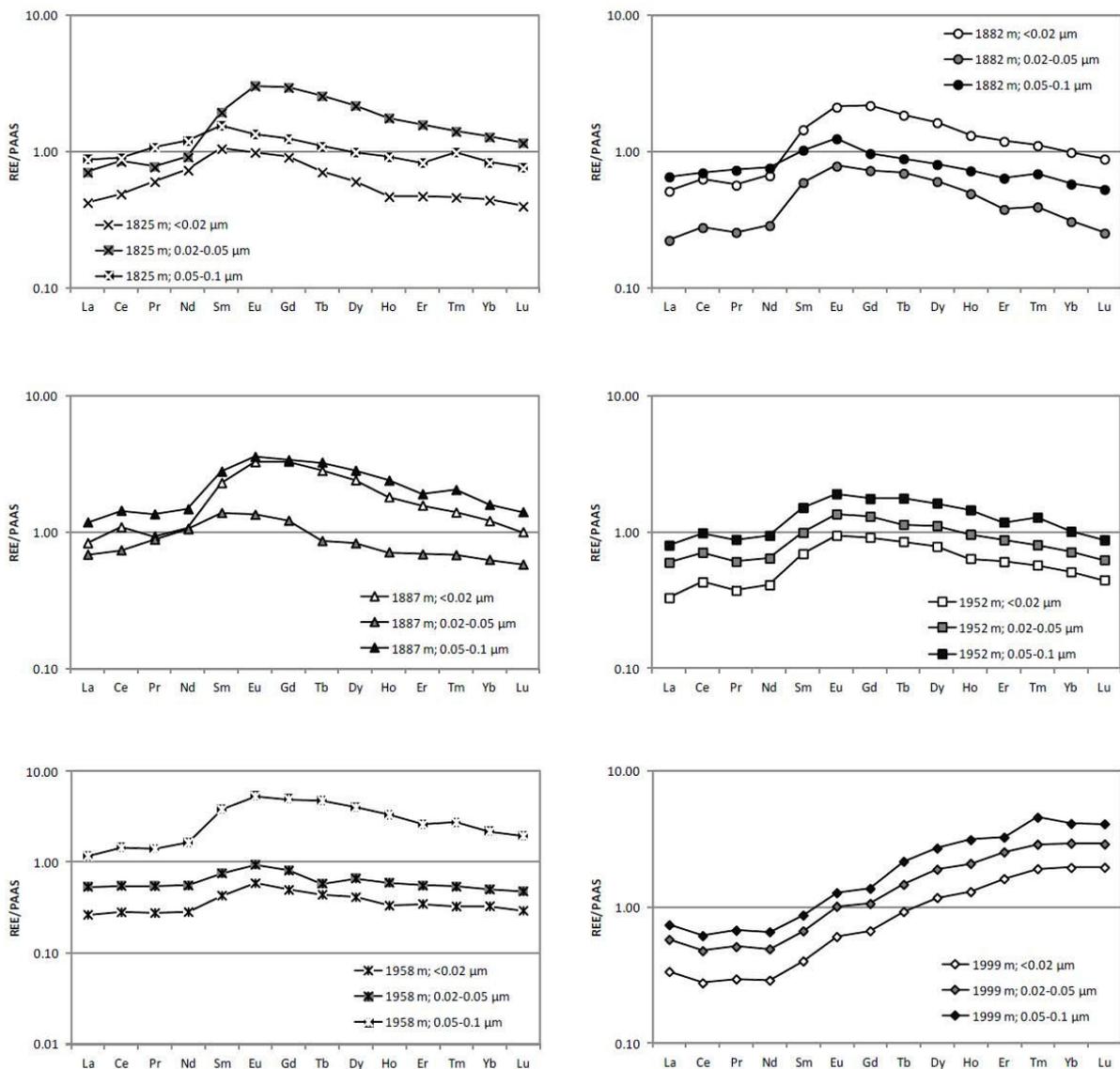


Figure VIII-4. PAAS-normalized REE concentrations of each sample analyzed.

Factors controlling the REE patterns

As stated by [Honty et al. \(2008\)](#), sorption of REE on clay minerals is likely negligible. Indeed, if sorption processes were playing a role in REE distribution, their concentrations should increase with increasing surface area, *i.e.*, with decreasing size fractions, which is never the case. The concentration of dissolved REE in low-temperature (< 100 °C) diagenetic fluids is usually very low, below ppb ([Michard and Albarède, 1986](#); [Michard, 1989](#); [Lewis et al., 1998](#)), which means that REE inputs from fluids are negligible as well, unless large amounts of fluids percolated the sedimentary unit, which is probably not the case because then all REE patterns of crystals of the same age should be identical. Alternatively, several studies have shown that REE are redistributed at the scale of the mineral grains during dissolution / recrystallization processes (*e.g.*, [Awwiller, 1994](#); [Bouch et al., 1995](#); [Uysal and Golding, 2003](#); [Honty et al., 2008](#)). In this case, the physical-chemical conditions prevailing during fluid-rock interactions are of major importance for the distribution of REE in authigenic minerals. The combined chemical (REE distributions), oxygen and K-Ar data suggest dissolution-recrystallization processes that occurred in limited rock volumes and at limited crystal sizes as the coarser fractions (0.05–1 µm) are only partially recrystallized.

Physical-chemical parameters

The role of temperature in the distribution of REE in clay-rich fraction is not clearly established. [Awwiller \(1994\)](#) reported an evolution in REE patterns of the <0.5 µm acid soluble fraction in a 4.5 km depth profile, but without significant variations in the total REE concentrations. On the contrary, [Honty et al. \(2008\)](#) found no temperature-dependent fractionation of REE in nanometric size fractions, but increasing total REE content with increasing burial-related temperatures. Samples from this study were collected within a limited depth interval (< 200 m), meaning that burial-temperature variations between the shallowest and deepest samples is less than 6 °C, on the basis of a mean geothermal gradient of 3 °C / 100 m ([Landrein et al., accepted](#)). This suggests that temperature-induced fraction processes should be of minor importance.

Rare earth elements are known to be more concentrated in acidic fluids ([Michard, 1989](#)). Lower pH values may be caused by interactions with organics and by low fluid/rock ratios. Again, as all samples are rather homogeneous for their mineralogy, organic contents and porosity / permeability properties, large variations in the pH of illite parent-waters are unlikely.

The redox state of the fluids is usually assessed by the Ce and Eu normalized concentrations, which could lead to the oxidation of Ce (III) into its tetravalent state Ce (IV) or the reduction of Eu (III) into its divalent state Eu (II) ([Piper, 1974](#)). These elements are thus either enriched or depleted in minerals depending on their oxidation state (*e.g.*, [Landström and Tullborg, 1990](#)). As seen on [figure VIII-4](#), all REE from the different size fractions exhibit a slight positive Eu anomaly. However, the unchanged enrichment in Eu may rather be inherited from the dissolution of feldspar ([Sant'Anna et al., 2006](#)). A slight positive anomaly in Ce is also evidenced in all samples, excepting the deeper sample at 1999 m, which displays a negative anomaly for this element. The conglomeratic nature of this sample may have induced higher

fluid/rock ratios in comparison with overlying sandstone units. A more “open” environment could lead to more oxidative conditions, which could be reflected in the negative Ce anomaly. Also, the nature of the ligands is of importance concerning the REE redistribution in the nucleating and growing illite. At temperatures ranging from 25 to 300 °C, REEs show predominant electrostatic complexing with fluoride, carbonate and to a lesser extent with sulfate and phosphate (Wood, 1990a, b). Such preferential complexation may have played at least partly in the solubility of the REEs, and thus to the total REE concentrations in authigenic illite. However, REE are fractionated during the crystallization process as their incorporation in a crystal lattice depends on their ionic radii. Hence, the nature of the ligand may influence the total REE concentrations but not their relative distributions.

Accessory mineral phases

As stated above, REE concentrations are very low in low-temperature fluids. They are supplied at the local scale by the dissolution of detrital minerals, mainly K-feldspar and micas, and are integrated in the crystal lattice of the nucleating authigenic minerals. Hence, REE patterns in illite are, at first order, controlled by the REE content of feldspar and micas from which they crystallized and by their content in the interactive fluids. K-feldspar was detected by XRD in the 0.02 – 0.05 µm and 0.05 – 0.1 µm size fractions of sample at 1958 m depth and in the coarser size fraction of sample at 1887 m depth (Table VIII-1). As no clear contribution of K-feldspar, such as stronger Eu anomalies, is observed in the REE distribution, the presence of this mineral does not significantly contribute to the total REE budget, unless this feldspar is authigenic and has the same REE distribution, except Eu, which should be increased.

The occurrence of minute amounts of REE-bearing mineral phases, such as apatite, monazite and zircon cannot be precluded, even if they are not detected by XRD. As these phases are highly enriched in REE in comparison with illite, only tiny amounts are needed to influence the global patterns (Awwiller, 1994). Linear correlations between REE and other elements may thus help to identify REE-bearing accessory minerals (Condie, 1991; Honty et al., 2008). Phosphate concentration ranges from 0.06 to 1.40 %, indicating that small amounts of phosphate-type minerals may be present. A positive correlation between P₂O₅ and CaO concentrations ($R^2 = 0.87$) suggests apatite. Biogenic apatite displays usually a bell-shaped REE distribution when normalized to shale, i.e., they are significantly enriched in MREE (Lécuyer et al., 2004; Reynard et al., 1999). The correlation between P₂O₅ and lanthanides concentrations is insignificant with respect to the light and heavy REEs ($R^2 < 0.1$), but it increases when considering the middle REE ($0.25 < R^2 < 0.32$). Hence, the typical bell-shaped normalized-REE distribution of almost all samples may result from the occurrence of MREE-enriched apatite crystals. The deeper conglomeratic sample at 1999 m depth displays completely different REE patterns, with a strong enrichment in heavy REE and no variations between each size fractions. This sample exhibits the highest content in Zr, ranging from 291 ppm in the coarser fraction to 149 ppm in the finest one. As expected, Hf concentrations are perfectly correlated with Zr ($R^2 = 0.99$). Zircon is a common accessory detrital mineral in sandstones, conglomerates and shales, and is invariably enriched in heavy rare earth elements (e.g., Sano et al., 2002). The correlation between Zr and lanthanide concentrations increases

from $R^2 = 0.03$ for Zr vs. La, to $R^2 = 0.92$ for Zr vs. Lu, indicating that zircon undoubtedly contributes to the heavy REE content in the size fractions of all samples. For the conglomerate sample at 1999 m, the unusual enrichment in HREE fits with higher amounts of Zr than in every other sample, suggesting that zircon overprints the global REE patterns. It can therefore be expected that minute amounts of nanometric zircon crystals contaminate the nanometric illite fractions.

Relevance of the analysis of clay-rich nanometric fractions

In sandstones, illite formation is largely controlled by the K of pore water and is favored at rather low pH (Lanson et al., 2002; Clauer and Lerman, 2012). Illitization was either reported as a result of progressive alteration of smectite and K-fixation leading to illite crystallization along an interstratified I/S trend (Inoue et al., 1987), or as a direct mineral precipitation associated with dissolution of K-bearing feldspar, micas and illite of detrital origin (Brockamp et al., 2011; Schlegel et al., 2007). As a consequence, K–Ar dating of pure authigenic illite remains a challenge, these particles being intimately associated with detrital minerals from which they have crystallized (Clauer and Chaudhuri, 2001). Systematic decreases of K–Ar dates with decreasing micrometric size fractions of clay-rich material were often reported (Clauer and Chaudhuri, 2001; Cathelineau et al., 2004; Sant’Anna et al., 2006; Zwingmann et al., 1999; Clauer et al., 1995; Schlegel et al., 2007; Brockamp et al., 2011). The fact that coarser size fractions display the older K–Ar ages is often related to the occurrence of minute amounts of K-bearing detrital minerals, which have necessarily accumulated more radiogenic argon. Recrystallization of K-feldspar, micas and illite leads to the resetting of the K–Ar geochronometer, but the complete isotopic resetting of a mineral depends on its size, coarse minerals being more difficult to recrystallize (Cathelineau et al., 2004). For such reasons, the separation of size fractions as small as possible limits the probability of contaminations by non-recrystallized or partly-recrystallized K-bearing framework minerals (Clauer et al., 1997). With the exception of the deeper sample at 1999 m depth, the coarser fractions analyzed in this study yield older K – Ar dates than the finest ones (Table VIII-2). K-feldspar was clearly identified from XRD in the coarser fractions of the samples at 1887 m and 1958 m depth (Table VIII-1), leading to meaningless ages, older than 200 Ma, due to an excess of radiogenic Ar. However, such contamination was not detected in the three other samples at 1825, 1882 and 1952 m depth, rather suggesting an incomplete isotopic resetting of detrital micas or illite minerals.

The K–Ar ages of the two finest fractions ($< 0.02 \mu\text{m}$ and $0.02\text{--}0.05 \mu\text{m}$) are always consistent with each other, proving that they are free of any contamination by K-bearing minerals of detrital origin. Only minute amounts of K-feldspar were detected in the $0.02 - 0.05 \mu\text{m}$ sub-fraction of sample at 1958 m depth. Interestingly, this sample is the only one that displays an older age for the $0.02\text{--}0.05 \mu\text{m}$ size fraction than for the finest fraction $< 0.02 \mu\text{m}$. Indeed, relative to the four other samples (1825, 1882, 1887 and 1952 m), the finest fraction yields an older K–Ar age than the coarser $0.02\text{--}0.05 \mu\text{m}$ fraction, although within the analytical uncertainty (Table VIII-2). It implies that radiogenic ^{40}Ar is not preferentially lost from the finest particles (Clauer et al., 1997). Furthermore, it provides a clear analytical evidence that illitization is ruled by a crystal growth mechanism (Eberl and Srodon, 1988;

Hay et al., 1988; Clauer, 2006; Clauer et al., 1997). According to this process, numerous illite particles have nucleated simultaneously, but have grown at different rates during different periods of time. Hence, for a series of cogenetic illite particles, the finest particles exhibit the older K–Ar ages, as they stopped growing before the coarser particles.

The K–Ar ages of the different size fractions of samples at 1825, 1882 and 1952 m depth were plotted as a function of $\delta^{18}\text{O}$ values in figure VIII-5. All these samples display a similar evolution in their $\delta^{18}\text{O}$ values and K–Ar ages of the size fractions. The systematic decrease, although within the analytical uncertainties, of the K–Ar age from the finest < 0.02 μm fraction towards the coarser 0.02–0.05 μm fraction is paired with a decrease in their ^{18}O content. Although such decrease in $\delta^{18}\text{O}$ is of small magnitude (0.1 to 0.3 ‰ v-SMOW), it could be related to a limited increase of the crystallization temperatures (Zheng, 1993). It should be noted, however, that several other factors may have influenced the $\delta^{18}\text{O}$ values, such as a change in (i) the water/rock ratios (Uysal and Golding, 2003), (ii) the composition of the parent-fluids (Clauer and Lerman, 2012), and (iii) the contribution of detrital minerals in the size fractions, especially quartz. The transition from the 0.02–0.05 μm sub-fraction towards the coarser fraction between 0.05 μm and 0.1 μm is marked by significant increase in both K–Ar ages and $\delta^{18}\text{O}$ values. This strongly confirms an overprint by detrital micas or illite. As already mentioned, these minerals may have been only partly recrystallized, leading to an incomplete resetting of the K – Ar clock.

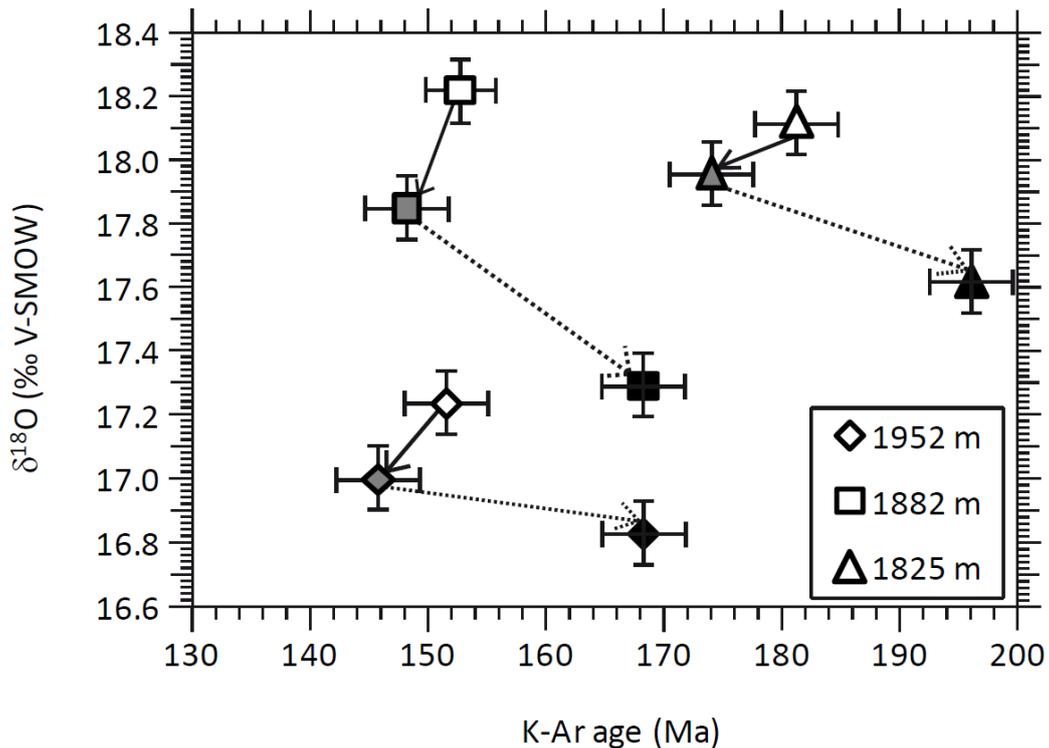


Figure VIII-5. Plot of K-Ar ages vs. $\delta^{18}\text{O}$ for samples at 1952, 1882 and 1825 m depth. White, grey and black symbols represent the $< 0.02 \mu\text{m}$, $0.02\text{--}0.05 \mu\text{m}$ and $0.05\text{--}0.1 \mu\text{m}$ size fractions, respectively. Full arrows illustrate the crystal growth mechanism (younger ages and lower ^{18}O contents), while dotted arrows could correspond to an incomplete resetting of the K-Ar clock of detrital micas or illite.

On the basis of the conventional illite-seawater fractionations calculated by Savin (1967) and Savin and Lee (1988), the crystallization temperature would approximate 50°C for the $<0.02 \mu\text{m}$ illite fractions with $\square^{18}\text{O}$ values at 18 ‰, and 70°C for that with a $\square^{18}\text{O}$ of 17 ‰. If using the bond-type approach, the crystallization temperature would be respectively at about 80°C and 90°C , which appears more appropriate for the type of authigenic illite. These $\square^{18}\text{O}$ values systematically increase when particle size increases, which indicates a theoretical lowering of the crystallization temperature of illite when growing, unless the increase relates to a changing water/rock ratio.

Progressive burial vs. episodic fluid flow

K-bearing minerals in sediments, such as feldspar, micas, illite or interstratified illite/smectite, usually display a continuum of recrystallization from near-surficial processes to late diagenesis during sediments burial. Such recrystallization leads to the resetting of the K-Ar clock (Hower et al., 1976; Clauer et al., 1999). One of the major inherent difficulties lies in the fact that minerals, especially the coarser ones, are frequently only partly recrystallized or contaminated by detritals. As a consequence, K-Ar apparent ages will spread between the period of crystallization of the detrital minerals and the period of the latest combined crystallization of the pure authigenic illite and the recrystallization of the detrital minerals. If

illitization is induced solely by progressive burial loading, its intensity increases with increasing depth, and K–Ar ages of illite decrease accordingly. For instance, progressive burial-induced illitization is well documented in the Mahakam Delta Basin (Clauer et al., 1999) as well as in the deeper Gulf Coast sediments (Hower et al., 1976; Awwiller, 1993; Eberl, 1993).

In the case of the Triassic sandstones from the eastern Paris Basin, even if the studied depth interval is rather narrow (175 m), no correlation between K–Ar individual ages and depth of sampling is observed (Table VIII-2). As all ages are younger than the stratigraphic age, the K–Ar clock undoubtedly records a diagenetic event. Excepting the deeper sample, the coarser 0.05–0.1 μm fractions likely display a mixture of detrital K-bearing minerals that are incompletely recrystallized and newly formed illite. The consistency of K–Ar individual ages of the two finest fractions show that they are free of any contamination or that the putative detrital minerals were totally lacking or their isotopic system entirely reset. This result is of some general importance as it means also that any size fraction of these sandstones that is coarser than 0.05 μm will systematically contain detrital minerals and that, therefore, the K–Ar data of such size fractions is necessarily meaningless. The period of illite crystallization, at 179.4 ± 0.8 and 149.4 ± 0.3 Ma on the basis of the two obtained isochrons do not fit with the maximum burial period, which occurred during late Cretaceous (Blaise et al., in prep). Thus, illitization does not seem to have been induced by progressive burial-related temperature increase in these sandstones, but rather by episodic warm fluid flows during the early Jurassic and the late Jurassic / early Cretaceous periods, like those advocated by Lampe et al. (2001) in the nearby Rhine Graben.

It should be noted that the crystallization temperatures are not well constrained. Very few data were acquired from the homogenization of two-phase inclusions trapped in quartz overgrowths, leading to temperatures of at least 60 °C (M. Pagel and J. Barbarand, pers. comm.). Fluid inclusions are very scarce within these overgrowths. Furthermore, petrographic observations indicate that illite postdate quartz, meaning that they could have crystallized from different parent-fluids at different temperatures. Oxygen stable isotopes can provide information regarding the crystallization temperatures of illite, but the isotopic composition of the parent-fluid needs to be known, unless using the bond-type approach. Even assuming a marine composition for illite parent-waters, many other poorly constrained factors influence the $\delta^{18}\text{O}$ values, such as the water/rock ratio and the amount of detrital quartz grains within the analyzed size fractions. On the other hand, many studies have shown that temperature is not as critical as previously thought for the nucleation and growth of illite (Brorkum and Gjelsvik, 1988). Recent models for fibrous illite crystallization in sandstones have shown that nucleation and growth are controlled, besides temperature, by the thermal residence time, the activity of K^+ in the medium and the salinity of the solution (Lander and Bonnell, 2010). Depending on the conditions, fibrous illite can be expected to crystallize at temperatures as low as 60 – 100 °C. When illitization in sandstones is related to punctual fluid flow events, one should expect that crystallization temperatures were higher than those reached during the maximum burial of the sediments. Otherwise, radiogenic ^{40}Ar may diffuse out of the crystal lattice and the K–Ar ages would be altered (Clauer and Chaudhuri, 1995). However, in the studied area, the Triassic sandstones have reached rather low maximum burial temperatures, around $90\text{--}95 \pm 10$ °C according to organic matter maturation models and apatite fission

tracks data (Blaise et al., in prep.). It advocated the possibility of a thermally induced diffusion of radiogenic argon at temperatures less than 100 °C, this fact remains to be demonstrated.

Evidence for late Jurassic fluid flow events in western Europe

The K – Ar ages of authigenic illite in the Triassic sandstones from the eastern Paris Basin document two crystallization episodes during the early / middle Jurassic (Pliensbachian – Aalenian) and the late Jurassic / early Cretaceous (Oxfordian – Berriasian) periods. The Lower Jurassic is a period of extensional tectonic regime (E – W to NW – SE) in the Paris Basin, correlated with an increase of the accommodation rate (Guillocheau et al., 2000; Ferry et al., 2007) and linked to the thermal doming in the North Sea followed by the opening of the central Atlantic rift (Curnelle and Dubois, 1986). Hydrothermal activity has been recognized along the southern margin of the basin (e.g., U deposits in the southern Central Massif, Lancelot and Vella, 1989; Respaut et al., 1991; F – Ba mineralizations in the Morvan, Joseph et al., 1973), as well as in the southern Vosges massifs (Edel, 1997). Authigenic illite in the Rhaetian sandstones sampled at depth in southern part of the Basin crystallized during the early Jurassic period (Mossmann et al., 1992). In fact, widespread early Jurassic ages were evidenced by K–Ar dating of authigenic illite in Permian and Triassic sandstones at the scale of western Europe (Clauer et al., 1996).

Similarly, a dramatic increase of the subsidence in the Paris Basin occurred during the late Jurassic period (Guillocheau et al., 2000; Ferry et al., 2007). A thermal anomaly linked to the second major stage of the North Atlantic rifting (Curnelle and Dubois, 1986) induced large-scale fluid flows and correlative U and F-Ba-Pb-Zn mineralizations in western Europe (Brockamp and Clauer, 2005; Cathelineau et al., 2012). During the Jurassic / Cretaceous transition, the eastern border of the basin started to uplift (Guillocheau et al., 2000; Brigaud et al., 2009). Hence, fluid motion could have been induced by the tilting of the sedimentary formations.

Then, early Jurassic (180 ± 10 Ma) and late Jurassic / early Cretaceous (150 ± 10 Ma) events were recorded in the Paris Basin and its margin (Fig. VIII-6), as well as in many locations of western Europe. At the global scale, intense volcanic activity occurred during these periods, correlated with drastic increases of seawater temperatures (Dera et al., 2011). Thermal anomalies and heat transfers related to the successive stages of the North Atlantic opening induced (i) major increases of the subsidence in the Paris Basin due to basement readjustments, (ii) large-scale fluid flows at the origin of illite crystallization in Permian and Triassic sandstones (Clauer et al., 1996, this study) and U, F-Ba-Pb-Zn mineralizations at the southwestern margin of the Paris Basin (Cathelineau et al., 2012).

Of major interest is the fact that the area investigated in this study is rather devoid of major tectonic activities. The uppermost series of Oxfordian and Kimmeridgian age were mostly affected by the Cenozoic tectonic stages related to the Pyrenean and Alpine orogens (André et al., 2010). Within the Bathonian and Bajocian limestones buried at ~ 500 to 800 m in the studied area, calcite crystallization was dated by the U/Pb method at 149.2 ± 5.8 Ma (Pisapia et al., 2011). This age is strikingly consistent with an illitization episode in the Lower Triassic sandstones. The Bajocian to Bathonian limestone and the Triassic sandstone formations are

distant from each other by more than 1000 m-thick accumulations of very low permeable series (Triassic and Lower Jurassic claystones and marls) and non-permeable Upper Triassic halite layers, meaning that fluid transfers from the lowermost siliciclastic aquifer to the uppermost limestone aquifer is unlikely (“cross-formational flow”, Worden and Matray, 1995). Also, the eastern border of the Paris Basin was located several hundred kilometers away from the North Atlantic rift zone. The fact that major cementation events in such a quiescent area are linked to distant geodynamical activity suggests that wide wavelength thermal anomalies may lead to large-scale fluid flows (Cathelineau et al., 2012), inducing porosity / permeability loss in reservoir rocks and mineralizations located at the margin of the sedimentary basins. The Jurassic tectonic activities were recorded in the remote eastern border of the Paris Basin, highlighting the complex relationship between geodynamical events, thermal anomalies and correlated fluid movements.

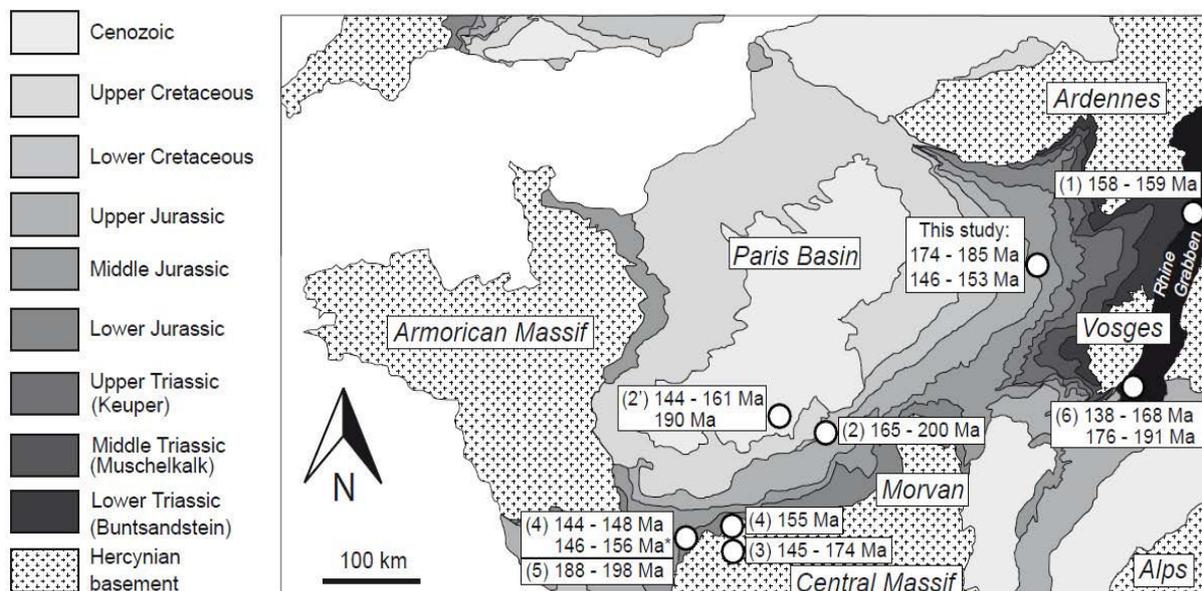


Figure VIII-6. Compilation of K–Ar ages of authigenic illite in the Paris Basin and Central Massif. (1) Outcropping Buntsandstein sandstones at the vicinity of a border fault close to the Rhine Graben ($< 0.2 \mu\text{m}$ sub-fraction; Clauer et al., 2008); (2) and (2’) Rhaetian (Upper Triassic) sandstones from two boreholes in the Paris Basin ($< 0.2 \mu\text{m}$ sub-fraction; Mossmann et al., 1992); (3) Illite and interstratified illite/smectite as low-temperature alteration phases in the Bernardan U deposit (Patrier et al., 1997); (4) Authigenic illite and interstratified illite/smectite at the sediment / basement interface; “*” indicates consistent ages from adularia Ar–Ar dating (Cathelineau et al., 2012); (5) Clay-rich materials filling fractures in granites (Cathelineau et al., 2004); (6) Upper Rotliegende (Permian) and Bunter sandstones (Lower Triassic) from outcrops in the High Rhine trough area ($< 0.2 \mu\text{m}$ sub-fraction; Brockamp et al., 2011).

Conclusions

The Middle and Lower Triassic sandstones from the eastern Paris Basin buried at 1800 – 2000 m depth underwent an extensive illitization, despite shallow burial depth (max. 2500 m) and the lack of apparent major tectonic activity. In order to understand how and when illite crystallized in these sandstones, nanometric clay-rich sub-fractions were separated and analyzed to determine their major and trace element contents, as well as their $\delta^{18}\text{O}$ values and were K–Ar dated.

This study yields the following conclusions:

- The finest sub-fractions, $<0.02\ \mu\text{m}$ and $0.02 - 0.05\ \mu\text{m}$ of illite separates yield K–Ar ages at 179 ± 0.8 and 149.4 ± 0.3 Ma on the basis of isochron plots. The coarser $0.05-0.1\ \mu\text{m}$ fraction yield older K–Ar ages, lower $\delta^{18}\text{O}$ and different REE distribution for five out of the six samples analyzed, indicating the occurrence of detrital minerals displaying an incomplete isotopic resetting. This result means in turn that any size fraction of these sandstones that is coarser than $0.05\ \mu\text{m}$ will contain detrital components that bias the K–Ar ages.

- The finest fraction $< 0.02\ \mu\text{m}$ yield slightly older ages than the $0.02-0.05\ \mu\text{m}$ sub-fraction, within analytical uncertainty, that suggest that illitization processes along a crystal growth mechanism.

- The obtained ages are not consistent with a burial-driven illitization. They fit with identified episodes of successive opening stages of the central Atlantic Ocean where increasing heat flows and associated fluid circulations have induced: (i) several mineralizations (F-Ba-Pb-Zn, U) along the margin of the basin, and (ii) extensive illitization in Triassic and Permian sandstones in many locations of western Europe.

- From a methodological point of view, this study shows that separation of nanometric-sized illite particles and systematic isotopic dating are essential for determination of meaningful K–Ar ages of authigenic minerals, especially within shallow-buried sandstone-type sediments.

Conclusion

Générale

Sommaire

1. Conclusions	267
1.1. Paléo-thermicité des séries mésozoïques : quelle histoire d'enfouissement et d'érosion ?.....	267
1.2. Paléo-circulations de fluides	268
1.2.1. Age des circulations et signification	268
1.2.2. Caractéristiques physico-chimiques et origine des fluides	268
1.2.2.a) Fluides responsables de l'authigenèse minérale dans les grès du Trias moyen et inférieur	269
1.2.2.b) Fluides à l'origine de la célestine du Dogger et des paragenèses à calcédoine-quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien	269
1.2.2.c) Fluides à l'origine des différentes générations de calcite dans le Dogger calcaire	270
1.2.2.d) Fluides à l'origine des calcites télogénétiques (Cénozoïque) dans l'Oxfordien.....	272
1.2.3. Chemins de percolation	273
1.2.4. Evolution de la composition des eaux porales au cours du temps	275
1.2.5. Vers un modèle paléo-hydrologique	276
2. Perspectives	280
2.1. Modèle de migration des paléo-fluides météoriques	280
2.2. Origine des saumures.....	280
2.3. Origine et datations absolues de la fluorine.....	280
2.4. Nucléation de la phase vapeur au sein des inclusions aqueuses métastables	281
3. Conclusions méthodologiques	282
3.1. Enregistrement thermique de la matière organique sédimentaire dans les formations faiblement enfouies.....	282
3.2. Pétrographie et géochimie isotopique des ciments authigènes.....	282
3.3. Salinités et δD des eaux piégées en inclusions	282
3.4. Analyses <i>in situ</i> des terres rares dans les ciments.....	283
3.5. Extraction, séparation et datation des illites authigènes	283

1. Conclusions

La reconstitution de l'évolution diagenétique des séries mésozoïques à l'Est du Bassin de Paris constitue la problématique centrale de cette étude. Pour y répondre, deux axes de recherche complémentaires et interdépendants sont développés : (1) l'évolution en pression-température des séries sédimentaires au cours de l'histoire méso-cénozoïque d'enfouissement et d'érosion de cette partie du bassin et (2) l'origine, l'âge et les propriétés physico-chimiques des fluides ayant percolé dans les formations aquifères et engendré une diminution de la porosité et de la perméabilité.

Une approche pluridisciplinaire est ainsi employée, intégrant un travail de terrain, la caractérisation pétro-géochimique des phases minérales authigènes et des matières organiques sédimentaires, jusqu'à la simulation numérique. La confrontation des différents résultats apportés par cette étude, mis en liaison avec les travaux antérieurs, amène à plusieurs conclusions majeures.

1.1. Paléo-thermicité des séries mésozoïques : quelle histoire d'enfouissement et d'érosion ?

L'intégration des informations apportées par différents géothermomètres (matières organiques, traces de fission, inclusions fluides, domaine de stabilité des argiles, assemblages de minéraux magnétiques) permet de poser des contraintes fortes sur l'histoire thermique des séries. Ainsi, une température maximale de 50 ± 5 °C est obtenue pour les marnes du Callovo-Oxfordien au niveau de la zone de transposition. Ces températures atteignent 90 ± 10 °C pour la base du Trias (faciès Buntsandstein), avec une excellente cohérence entre les estimations issues des modèles de maturation des matières organiques et de la modélisation des données traces de fission. L'enfouissement maximal a été atteint au Crétacé supérieur, d'après les âges traces de fission. Les températures maximales d'enfouissement, supérieures d'environ 25 °C aux températures actuelles, sont le reflet de la combinaison de plusieurs facteurs : (i) les fortes températures de surface durant la période fini-crétacée (20 – 25 °C), (ii) une couverture de craie dont l'épaisseur est estimée entre 200 et 400 m et (iii) l'effet d'écran thermique généré par la couverture de craie sous-compactée, très perméable. Latéralement, l'état de maturation des matières organiques démontre que l'épaisseur de craie diminue vers la bordure Est du bassin.

La genèse de fluides hydrocarbonés au sein des formations mésozoïques au niveau de la zone de transposition n'est pas prédite par la modélisation. Le Toarcien, roche-mère principale, est clairement immature. Seules les séries du Muschelkalk et du Buntsandstein ont atteint la fenêtre à huile, mais ces séries présentent des contenus en matières organiques relativement faibles et un kérogène de type III, peu susceptible de produire des hydrocarbures liquides.

1.2. Paléo-circulations de fluides

1.2.1. *Age des circulations et signification*

S'il est vraisemblable que les eaux aient circulé dans les niveaux aquifères tout au long de l'histoire du bassin, seules quelques crises de percolation ont été enregistrées par la cristallisation des minéraux authigènes. L'orientation des fissures et fentes de tension affectant les carbonates du Jurassique avait permis de démontrer le rôle des événements tectoniques cénozoïques sur la mise en circulation des eaux météoriques et les transferts de matière dans ces séries (André, 2003; André et al., 2010). L'âge de l'événement principal de cristallisation dans l'Oxfordien était interprété comme contemporain de la formation du fossé de Gondrecourt à l'Oligocène (Buschaert et al., 2004), récemment confirmé par la datation U-Pb des calcites de géodes (Pisapia et al., 2011). L'évolution polyphasée proposée pour les séries du Dogger (Brigaud et al., 2009) est également confirmée par l'obtention d'un âge U-Pb à 149.2 ± 5.8 Ma (Pisapia et al., 2011) montrant une phase importante de cimentation durant la transition Jurassique / Crétacé, tandis que les microfissures affectant cette formation sont très vraisemblablement d'âge tertiaire. L'existence d'un événement de cristallisation durant l'Aptien / Albien dans l'Oxfordien et le Dogger n'est pour l'instant pas démontré.

Cette étude apporte une nouvelle contrainte sur l'âge des événements de percolation dans les séries mésozoïques profondément enfouies. Les datations K-Ar des illites authigènes dans les séries gréseuses du Trias moyen et inférieur révèlent des âges de cristallisation à 179.4 ± 0.8 Ma et 149.4 ± 0.3 Ma. Le système K-Ar n'a pas été réinitialisé durant l'histoire ultérieure d'enfouissement et de circulation de fluides.

Tous les âges obtenus correspondent à des périodes d'activité tectonique liées à des événements géodynamiques majeurs : L'ouverture de l'Atlantique Central et le bombement thermique en mer du Nord au Jurassique inférieur (~ 180 Ma), le rifting Nord-Atlantique à la transition Jurassique / Crétacé (~ 150 Ma), les phases compressives pyrénéenne et alpine au Tertiaire, et la transition entre ces deux régimes marquée par l'extension oligocène. Les déformations ductiles et cassantes engendrées par les contraintes tectoniques et les transferts de chaleur à grande échelle jouent ainsi un rôle prépondérant dans la mise en circulation des fluides dans le bassin.

Les anomalies thermiques sont également responsables de l'augmentation du taux de subsidence du Bassin de Paris au Lias et au Malm. L'accélération de l'enfouissement des séries a également pu favoriser la pression-solution et ainsi la redistribution du carbonate de calcium dans le Dogger. Enfin, l'émersion des plateformes au Nord de la zone d'étude a pu favoriser l'infiltration des eaux météoriques.

Concernant le Trias, l'origine et le mode de circulation des fluides sont peu contraints. La réactivation des failles de la Marne ou de Vittel durant les épisodes extensifs au Lias et à la transition Jurassique / Crétacé constitue une première hypothèse. La seconde est l'influence de l'uplift du bassin à la transition Jurassique / Crétacé pouvant permettre la création d'une tête hydraulique et par conséquent la mise en circulation des fluides.

1.2.2. *Caractéristiques physico-chimiques et origine des fluides*

1.2.2.a) Fluides responsables de l'authigenèse minérale dans les grès du Trias moyen et inférieur

La nature des fluides à l'origine des processus de dissolution / recristallisation dans les grès du Trias est délicate à déterminer. En effet, les inclusions fluides piégées dans les surcroissances de quartz sont rares, seules trois mesures d'homogénéisation sont disponibles entre 52 et 79 °C (J. Barbarand, comm. pers.). Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ des sous-fractions riches en illite sont à interpréter avec précaution pour l'estimation des températures de cristallisation en l'absence de contraintes sur la nature du fluide-parent. Cependant, compte tenu des âges K-Ar, l'hypothèse d'un fluide de nature météorique semble pouvoir être écartée. En effet, le bassin était sous un environnement marin au Jurassique inférieur et supérieur. De plus, sur la base des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$, comprises entre 18.2 et 15.9 ‰_{SMOW}, des cristallisations à des températures déraisonnablement basses seraient nécessaires pour remonter à un fluide d'origine météorique (environ 30 °C pour aboutir à une eau à -4 / -6 ‰_{SMOW}, d'après le facteur de fractionnement de [Savin et Lee, 1988](#)).

1.2.2.b) Fluides à l'origine de la célestine du Dogger et des paragenèses à calcédoine-quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien

La présence d'associations à calcédoine-quartz-célestine en remplissage de fissures et de porosité moldique a été décrite principalement au toit du Callovo-Oxfordien (formation du *Terrain à Chailles*). Ces remplissages sont également reconnus dans la couche hôte elle-même ([Lerouge et al., 2011](#)) et des cristaux de célestine ont été décrits dans le Dogger par cette étude.

L'étude des inclusions fluides piégées dans les cristaux de célestine et de quartz au toit du Callovo-Oxfordien et dans la célestine du Dogger démontre que les fluides-parents étaient des saumures concentrées au-delà de la cristallisation du gypse. Cette saumure a donc remplacé les eaux connées marines initiales, puis a été elle-même diluée puis progressivement remplacée par les eaux météoriques. L'origine primaire, par évaporation d'eau de mer, ou secondaire, par dissolution de halite, de cette saumure reste indéterminée. Si l'on admet une origine primaire, la période de transition Jurassique / Crétacé semble favorable ([Fig. c-1](#)). En effet, à cette période, la régression marine est marquée par des faciès évaporitiques en surface (faciès purbeckiens). Une telle saumure primaire pourrait être la source des ions sulfates. La cristallisation de célestine demande d'énormes quantités de strontium de telle sorte qu'une source uniquement locale par la dissolution des bioclastes (dissolution de l'aragonite et remplacement *in situ* par la célestine, [Lerouge et al., 2011](#)) est peu plausible. La source principale de strontium est à rechercher dans les coraux, constituant des niveaux décimétriques dans l'Oxfordien calcaire. La recristallisation de l'aragonite en calcite libère le strontium, cet élément s'incorporant plus difficilement dans le réseau cristallin du polymorphe stable. Concernant la silice, la carbonatation des spicules d'éponges originellement siliceux au sein des *Marnes des Eparges* semble être la seule source potentielle. La présence de ces associations au toit du Callovo-Oxfordien peut s'expliquer par une différence de perméabilité à la transition lithologique marne / calcaire, les saumures migrant jusqu'à cette barrière hydrologique par densité. Ces saumures ont pu néanmoins percoler dans le Callovo-Oxfordien

et le Dogger, puisque de la célestine y est également présente. Les marnes du Callovo-Oxfordien n'étaient peut-être pas complètement lithifiées à ce stade relativement précoce.

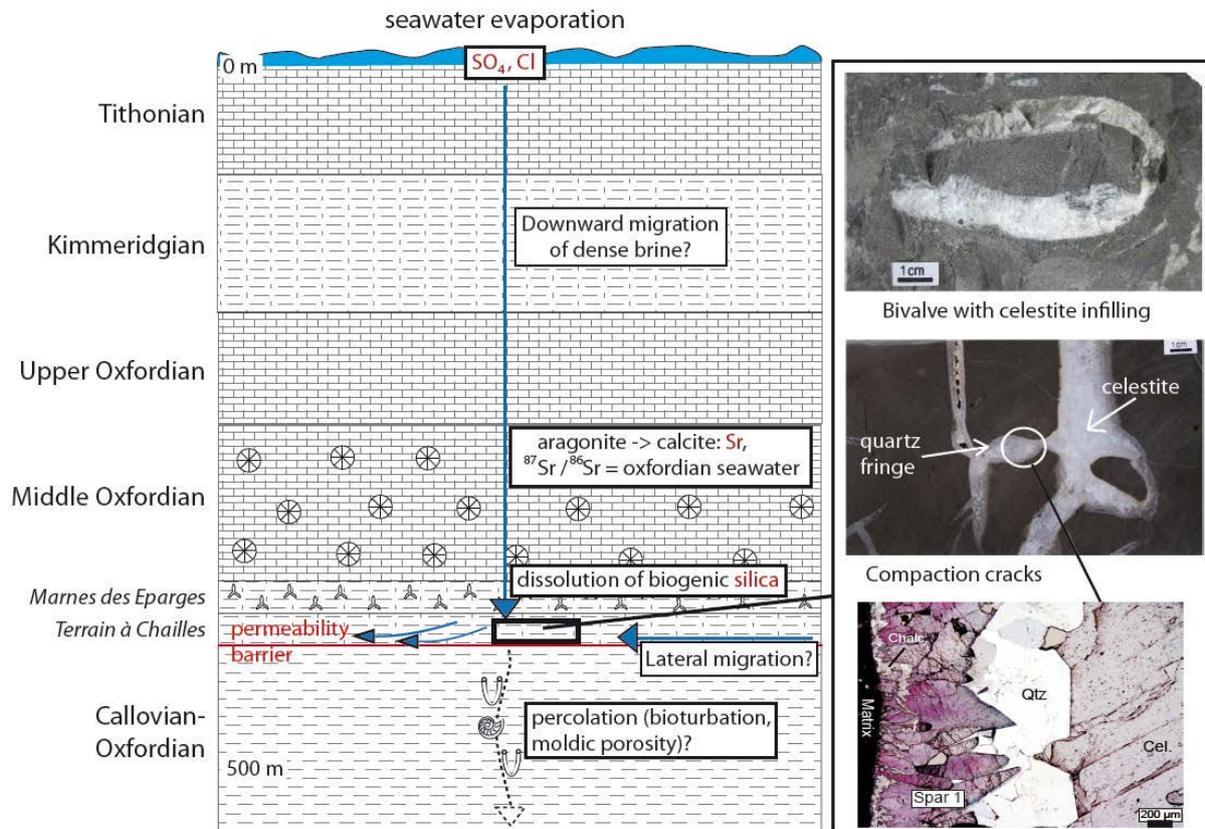


Figure c-1. Modèle conceptuel de formation des paragenèses à calcédoine-quartz-célestine au toit du Callovo-Oxfordien, en considérant l'hypothèse d'une origine primaire de la saumure, formée durant la transition Jurassique / Crétacé.

1.2.2.c) Fluides à l'origine des différentes générations de calcite dans le Dogger calcaire

Fluides à l'origine des calcites mésogénétiques (tardi-Jurassique / Crétacé inférieur)

Ces calcites représentent environ 75 % du volume total de cimentation dans le Dogger (Brigaud et al., 2009). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont interprétées comme intermédiaires entre un pôle météorique et un pôle marin, en considérant une cristallisation à basse température (< 50 °C, les inclusions fluides piégées dans ces phases étant métastables, monophasées liquides), pouvant soit correspondre à un mélange de fluide (eau de mer diluée), soit à une eau météorique fortement équilibrée avec l'encaissant (Brigaud et al., 2009).

Les mesures de chlorinité des eaux piégées sous forme d'inclusions fluides dans les premières générations de calcite (« Bc1 », Brigaud et al., 2009) réalisées dans cette étude révèlent que

les eaux-parentes sont des saumures concentrées au-delà de la cristallisation du gypse. Les concentrations en chlore mesurées dans les inclusions fluides de ces calcites sont du même ordre que celles obtenues dans les cristaux de célestine. L'observation pétrographique montre que ces premières générations de calcite sont associées à la célestine, la calcite précédant ou co-précipitant avec les sulfates (Fig. c-2).



Figure c-2. Association calcite (première génération) – célestine. L'échantillon est coloré à la solution de Dickson (EST433, 799 m).

Ces premières générations de calcite ont été datées en U-Pb à 149.2 ± 5.8 Ma. Cet âge tardi-Jurassique / début Crétacé pourrait correspondre à la régression marine ayant engendré les faciès évaporitiques du Purbeckien. Un modèle similaire à celui présenté en figure c-1 pourrait ainsi être proposé pour ces premières générations si l'on admet l'origine primaire de la saumure. Cependant, le fluide-parent n'était pas constitué uniquement de cette saumure : la contribution d'une eau météorique est en effet argumentée par plusieurs évidences :

- Les teneurs en ^{18}O des calcites,
- Les teneurs en deutérium des eaux piégées en inclusions,
- Les larges gammes de chlorinité semblant traduire un effet de dilution.

La période de transition Jurassique / Crétacé correspond aux premières émergences dans le Bassin de Paris (Late Cimmerian Unconformity, LCU) et ainsi aux premières introductions d'eaux météoriques dans l'aquifère du Dogger (Brigaud et al., 2009).

Les valeurs de δD des saumures piégées en inclusions sont comprises entre -20 et -36 ‰_{SMOW}, compatibles avec un mélange entre une eau de mer évaporée et une eau d'origine météorique.

Du fait de leurs contenus élevés en fer et de l'absence d'occurrences en géodes, les calcites mésogénétiques postérieures (« Bc2 », interprétées comme contemporaines de la discontinuité aptienne / albienne, Brigaud et al., 2009) n'ont pas pu être caractérisées selon la composition

des inclusions fluides. Les analyses en isotopes stables de l'oxygène et du carbone et les analyses en strontium semblent montrer une composante plus météorique.

Fluides à l'origine des calcites télogénétiques (Cénozoïque)

Dans le Dogger, les dernières générations de calcite remplissent des micro-fissures générées durant les épisodes tectoniques tertiaires, en particulier durant l'extension oligocène. Ces remplissages ne représentent qu'un faible pourcentage du volume total de cimentation (Brigaud et al., 2009). Les calcites en remplissages de microfissures du Dogger – traversé par le forage dévié EST210 (Hibsch et al., 2005) et par le forage profond EST433 (cette étude) – présentent des teneurs plus basses en ^{18}O , démontrant l'origine météorique des eaux-parentes. Ces calcites montrent également une corrélation dans leurs teneurs en ^{18}O et en ^{87}Sr : les calcites les plus appauvries en ^{18}O sont les plus enrichies en ^{87}Sr . Une telle relation peut être expliquée par le mode de circulation des eaux, le réseau de fractures permettant de drainer des fluides potentiellement plus chauds selon un ratio fluide / roche plus important. Ces dernières générations de calcite n'ont pas pu être étudiées selon la composition des inclusions fluides, du fait de la faible taille des microfissures et de la rareté des inclusions.

1.2.2.d) Fluides à l'origine des calcites télogénétiques (Cénozoïque) dans l'Oxfordien

L'aquifère Oxfordien, sus-jacent au Dogger et aux marnes du Callovo-Oxfordien, est également cimenté par plusieurs générations de calcites de blocage. Les premiers remplissages, interprétés comme d'âge Crétacé, ne comblent que certains niveaux très localisés, essentiellement dans les passées oolitiques. La majeure partie de la porosité est comblée par des ciments d'âge Cénozoïque, comblant des fractures formées en contexte compressif (orogénèses pyrénéenne puis alpine) ou extensif (Oligocène), des géodes abondantes dans l'Oxfordien moyen ainsi que la porosité matricielle (Buschaert et al., 2004). Les calcites de géodes ont été datées en U-Pb à 33.2 ± 5.5 Ma.

Les mesures isotopiques réalisées dans le cadre de cette étude et compilées aux données des travaux antérieurs sont en accord avec les résultats de Buschaert et al. (2004) : les calcites authigènes présentent une remarquable homogénéité de teneurs en ^{18}O ($20 < \delta^{18}\text{O} < 22$ ‰_{SMOW}) contrastant avec les signatures des carbonates encaissants. La forte disparité des signatures en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des ciments, toujours enrichis en strontium radiogénique en comparaison des roches totales, montre que les eaux ayant percolé dans l'aquifère oxfordien étaient en déséquilibre isotopique avec la roche.

Cette étude montre également que les eaux piégées en inclusions au sein de ces calcites présentent des concentrations très faibles en chlore. Les saumures (identifiées au toit du Callovo-Oxfordien et dans le Dogger dans le quartz, la calcite et la célestine) d'âge Crétacé inférieur, ont donc été diluées puis remplacées par les eaux météoriques durant l'histoire télogénétique du bassin. Les mesures des rapports D/H des eaux en inclusion contrastent également avec celles des eaux du Crétacé inférieur incluses dans les calcites du Dogger. Les valeurs de δD comprises entre -44 et -60 ‰_{SMOW} dans les calcites de l'Oxfordien sont en accord avec l'origine météorique exclusive des eaux-parentes. L'estimation des températures de cristallisation par le couple $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ démontre que ces calcites d'âge Cénozoïque –

essentiellement Oligocène – ont précipité à faibles températures, ~ 25 à 36 °C. Cette estimation est cohérente avec la gamme déterminée par les mesures d’homogénéisation des inclusions fluides, entre 32 et 42 °C, d’après [Buschaert et al. \(2004\)](#).

1.2.3. *Chemins de percolation*

Le lien entre l’origine des paléo-fluides et les chemins de percolation peut être recherché en croisant les informations sur la physico-chimie des paléo-fluides, l’âge des circulations et les contextes géodynamiques contemporains. La composition isotopique des calcites authigènes de l’Oxfordien et du Dogger révèle la présence d’eau d’origine météorique dans les générations les plus précoces, tardi-Jurassique à Crétacé inférieur. Des modèles de recharge des aquifères durant les épisodes d’émersions ont ainsi été proposés ([Vincent et al., 2007](#); [Brigaud et al., 2009](#)). La surrection du massif Londres-Brabant dès le Crétacé inférieur est envisagée dans ces modèles comme la zone de recharge des aquifères, l’inclinaison des séries sédimentaires permettant la création d’une tête hydraulique favorisant la percolation des eaux souterraines. Les caractéristiques chimiques et isotopiques des fluides déterminées indirectement par analyse des phases minérales et directement par l’étude des inclusions fluides montrent que l’eau à l’origine des cristallisations était une saumure plus ou moins diluée par les apports météoriques. Bien que l’origine de la salinité puisse être multiple, l’hypothèse d’une évaporation d’eau de mer ou la dissolution d’évaporites en surface est privilégiée, sur la base des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, très légèrement supérieurs à l’eau marine contemporaine.

La reconstruction des voies de percolation des eaux ayant circulé *via* le réseau complexe de fractures est délicate. L’essentiel des fractures a été généré durant les épisodes tectoniques tertiaires. Le long des accidents régionaux majeurs (fossé de Gondrecourt, faille de Vittel et de Neufchâteau), les calcites de comblement de failles ont montré un écart en $\delta^{13}\text{C}$ supérieur à 1 ‰_{PDB} par rapport aux roches encaissantes, pouvant être interprété comme une contribution de carbone allochtone ([André et al., 2010](#)). L’hypothèse d’une contribution d’eaux souterraines d’origine triasique a été avancée sur la base des enrichissements en ^{87}Sr mis en évidence dans les calcites de comblement des failles du fossé de Gondrecourt ([Maes, 2002](#); [Clauer et al., 2007](#)). Cette hypothèse a également été avancée par [Buschaert et al. \(2004\)](#) pour expliquer les gammes de salinités déterminées par l’étude microthermométrique des inclusions fluides piégées dans les calcites authigènes de l’Oxfordien. Enfin, cette hypothèse est proposée par [Brigaud et al. \(2009\)](#) pour l’origine des cristallisations de dolomite baroque, de fluorine et des calcites télogénétiques dans le Dogger.

Les mesures des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ réalisées dans le cadre de cette étude ont porté sur les calcites de comblement de géodes et fractures dans l’Oxfordien et le Dogger de la zone de transposition et sur les calcites des failles de Gondrecourt. Les fortes concentrations en strontium radiogénique sont confirmées, et semblent plus modérées pour le Dogger. Cependant, l’étude des inclusions fluides a démontré l’absence de sel dissous dans les paléo-fluides à l’origine des cristallisations de calcite dans le fossé de Gondrecourt et dans l’Oxfordien (les microfissures du Dogger n’ont pas pu faire l’objet de telles analyses du fait de la paucité et de la très faible taille des inclusions fluides piégées). Les très faibles

chlorinités mesurées démontrent l'absence d'interaction des fluides avec les niveaux salifères du Keuper. L'hypothèse de circulations ascendantes depuis le Trias jusqu'aux aquifères calcaires du Jurassique (« cross-formational flow », tel que défini dans le centre du bassin, Worden and Matray, 1995) peut être écartée, au moins en ce qui concerne les niveaux de l'Oxfordien (Fig. c-3). Les sources de strontium radiogénique sont multiples dans l'environnement de surface et de sub-surface (roches silicoclastiques, cristallines, sols etc...), les forts rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des calcites ne témoignent pas nécessairement de l'ascension d'eaux des séries triasiques.

L'interaction d'eaux profondes avec des roches cristallines puis la migration ascendante de ces fluides a été proposée pour l'origine des cristallisations de fluorine dans le Dogger (Brigaud et al., 2009). Une hypothèse alternative serait l'existence de sources locales de fluor dans les carbonates sous forme de fluorapatite. Ce minéral précipite lors de la diagénèse précoce des carbonates marins (Rude and Aller, 1991), mais est soluble dans les eaux météoriques de basses températures (Tribble et al., 1995; Chairat et al., 2007; Bengtsson et al., 2007; Zhu et al., 2009).

L'ensemble des données pétrographiques et géochimiques ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, éléments traces, chlorinité et δD des inclusions fluides) plaide pour une origine commune entre les calcites de remplissage des failles de Gondrecourt et les calcites de géodes et fissures de l'Oxfordien. D'après les valeurs de δD des eaux piégées en inclusions dans ces calcites, les eaux ayant circulé le long des failles majeures étaient légèrement plus chaudes (30 – 45 °C) que celles ayant percolé dans l'aquifère oxfordien (25 – 35 °C). Durant la crise de percolation oligocène, les failles ont pu drainer les fluides ascendants qui ont ensuite percolé latéralement dans l'Oxfordien, en s'équilibrant thermiquement, chimiquement et isotopiquement avec les carbonates encaissants (Figure c-3).

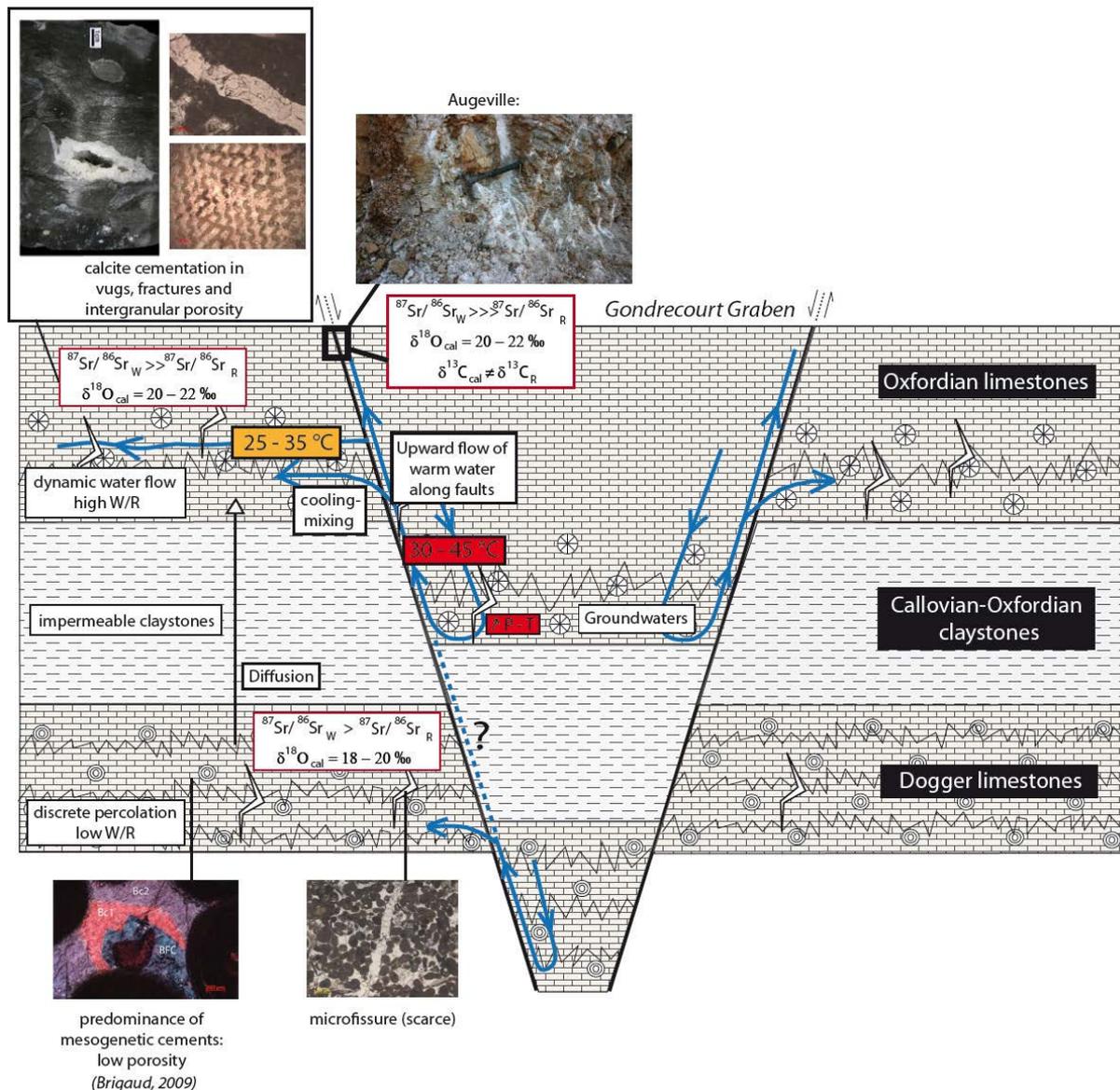


Figure c-3. Modèle conceptuel des processus de cimentation liés à l’ouverture du graben de Gondrecourt à l’Oligocène.

1.2.4. Evolution de la composition des eaux porales au cours du temps

Les eaux piégées dans les cristaux de calcite authigène dans le Dogger, datés du Crétacé inférieur, montrent des compositions chimiques et isotopiques ne correspondant ni à l’eau de mer contemporaine du dépôt, ni aux eaux météoriques actuelles. Les eaux connées (eaux porales piégées au moment du dépôt du sédiment) ont évolué ou ont été remplacées par des saumures. Ces saumures, jusqu’à 6 fois plus salées que l’eau de mer, sont à l’origine de la cristallisation de célestine et quartz au toit du Callovo-Oxfordien (formation du *Terrain à Chailles*) et de célestine et calcite (première génération) dans le Dogger. La datation U-Pb de ces calcites à 149.2 ± 5.8 Ma (Pisapia et al., 2011) amène à considérer la période de transition Jurassique / Crétacé comme favorable pour la génération et la percolation de saumures.

Cependant, les compositions isotopiques en oxygène et en deuterium des eaux-parentes montrent, déjà à cette période, une composante météorique.

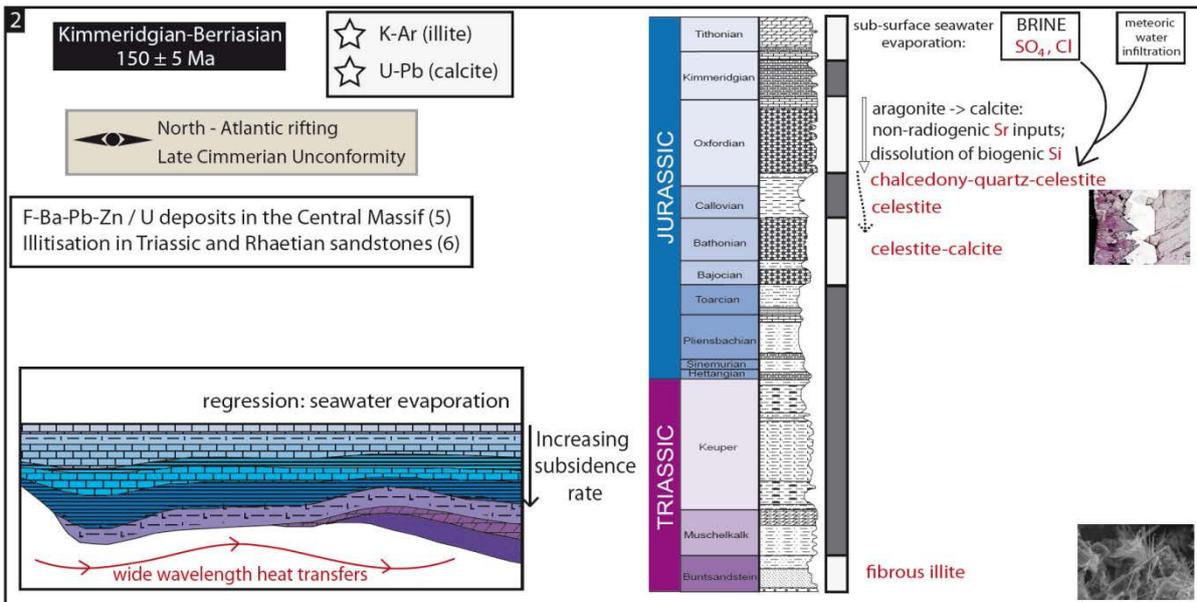
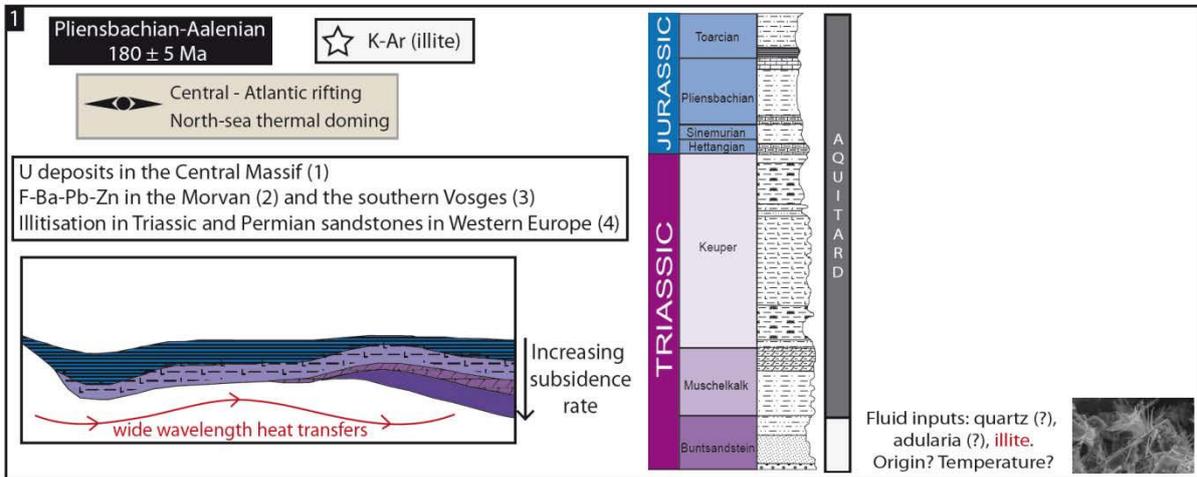
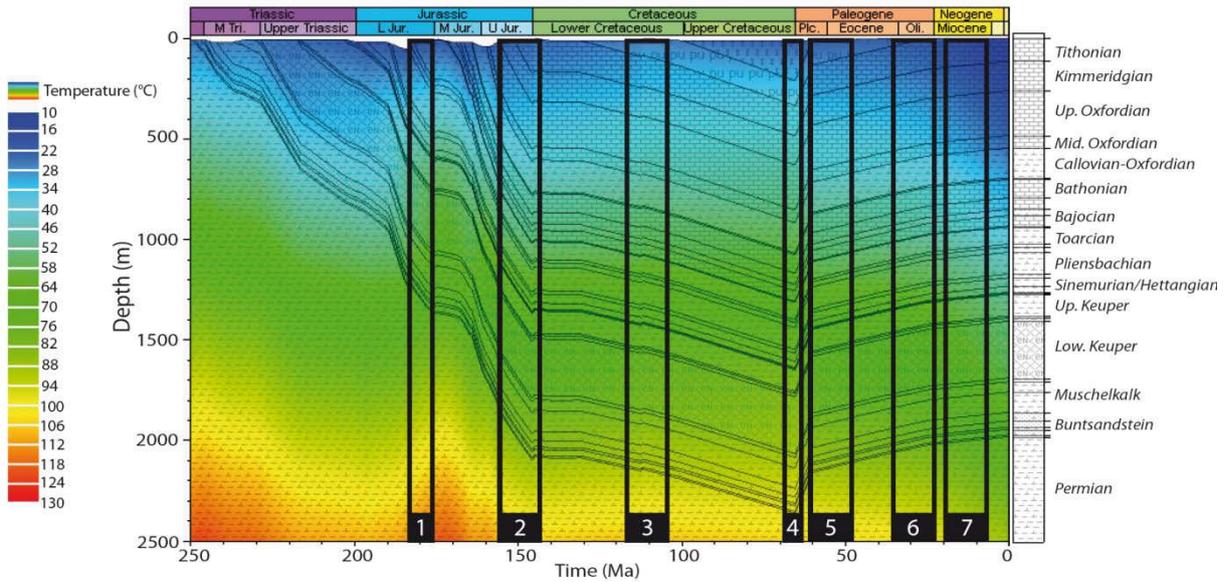
Les eaux piégées en inclusion dans les calcites de géodes oxfordiennes ayant cristallisé durant l'Eocène-Oligocène montrent de très faibles salinités. Ainsi, les saumures identifiées dans cette étude ont été progressivement diluées puis remplacées par les eaux météoriques durant le Crétacé. A l'actuel, les eaux percolant dans les aquifères du Jurassique moyen et supérieur à l'Est du bassin sont d'origine météorique (Rebeix et al., 2011). Cependant, des saumures de salinités comparables ont été identifiées dans les calcites authigènes du Dogger du centre du bassin (Worden and Matray, 1995), tandis que les eaux actuelles présentent des salinités légèrement inférieures à l'eau de mer, mais qui pourraient correspondre à une saumure primaire fortement diluée (Matray et al., 1994).

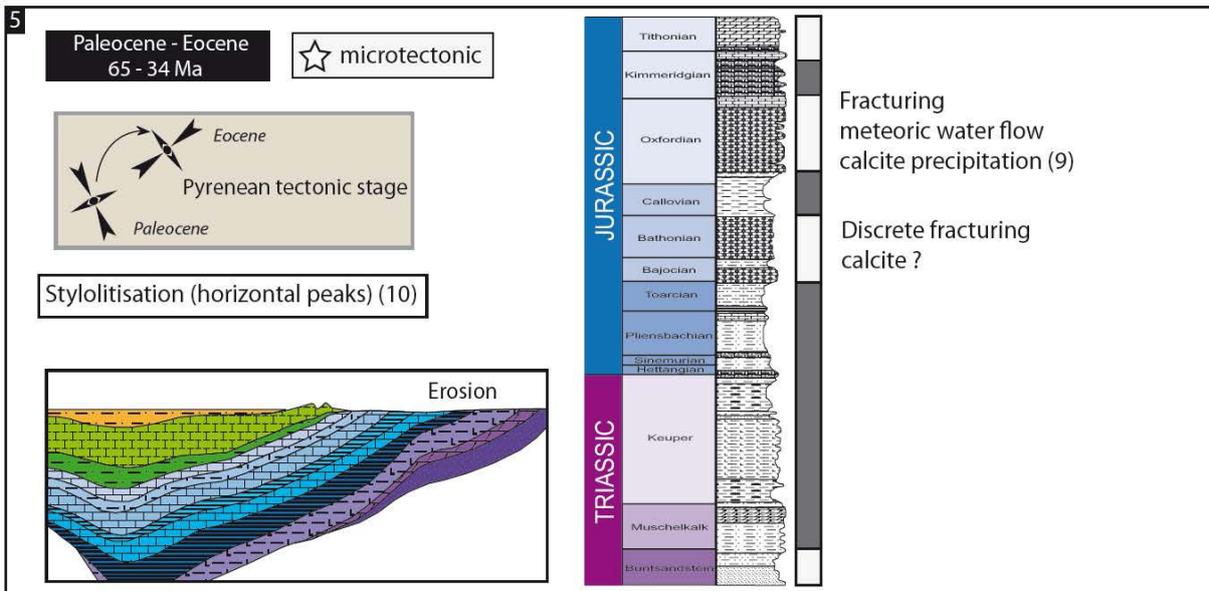
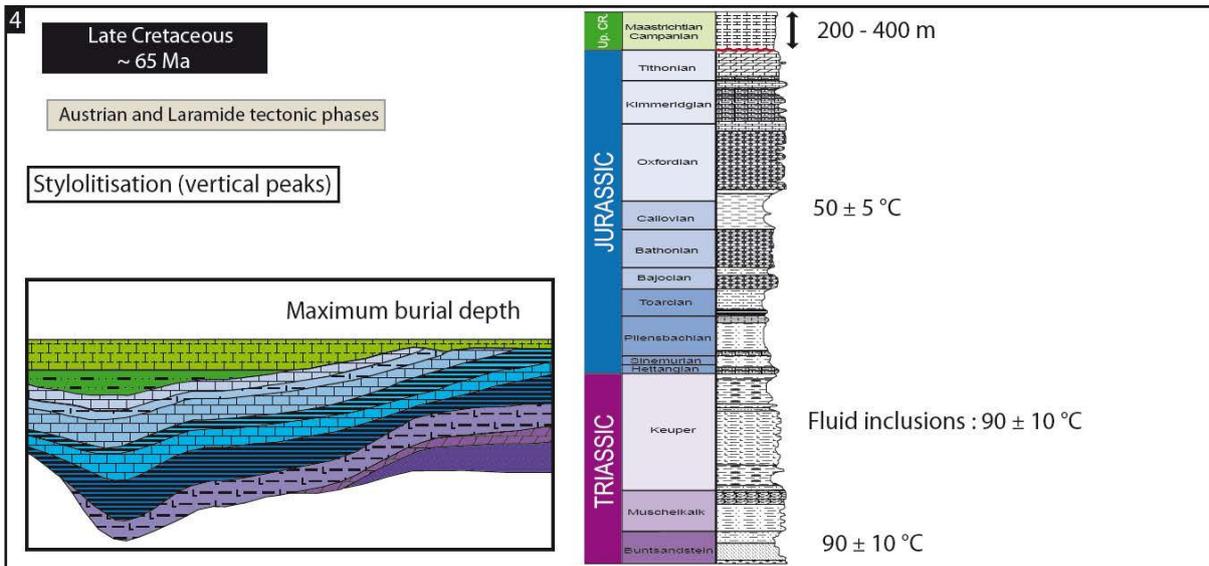
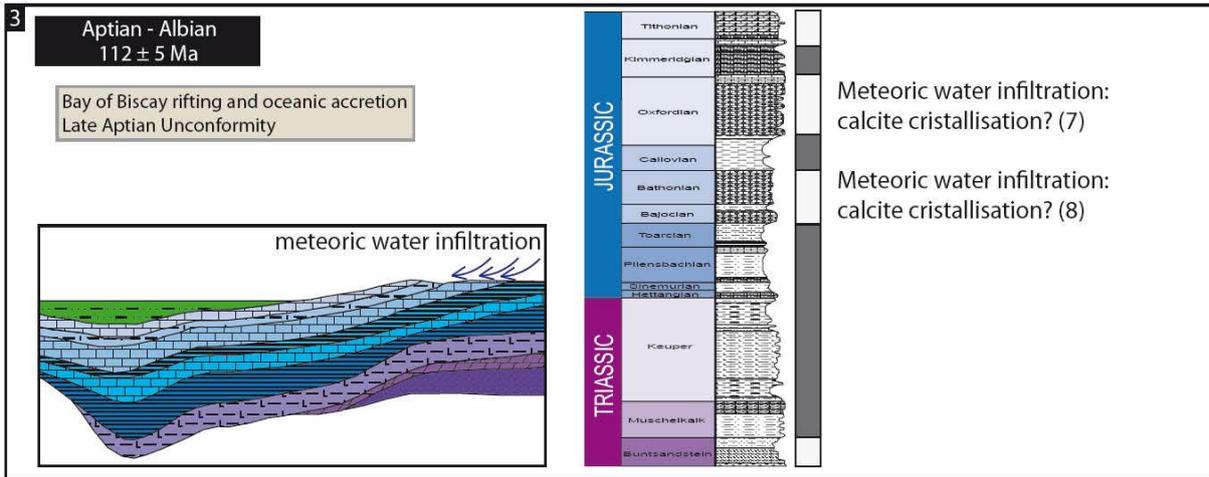
Concernant les compositions isotopiques, les couples $\delta D - \delta^{18}O$ des eaux d'âge fini-Jurassique à Crétacé inférieur du Dogger sont enrichies en isotopes lourds par rapport aux eaux actuelles. Ces compositions sont en accord avec l'hypothèse d'un mélange de deux composantes, la première correspondant à une eau de mer évaporée, la seconde à une eau météorique. Les signatures en oxygène et deuterium des eaux-parentes des calcites authigènes oligocènes dans l'Oxfordien et le Dogger (carrière de Sommerécourt) définissent un domaine relativement restreint. Ces eaux sont légèrement enrichies en isotopes lourds en comparaison des eaux actuelles, suggérant des températures plus élevées.

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des calcites authigènes sont systématiquement supérieurs aux valeurs des eaux marines contemporaines des dépôts. Les eaux actuelles sont, au contraire, équilibrées isotopiquement vis-à-vis du strontium avec les roches encaissantes percolées. Ceci suggère une forte influence du temps de résidence et des ratios eaux/roches sur les rapports isotopiques du strontium. Au Cénozoïque, en particulier, l'ouverture d'un réseau de fracture dans l'Oxfordien a permis la circulation d'eaux sous un régime dynamique, les eaux à l'origine de la précipitation de calcite étant en déséquilibre isotopique avec la roche. Le système s'est ensuite progressivement colmaté, entraînant une augmentation des temps de résidence et une diminution des rapports eaux/roches, les eaux souterraines s'équilibrant isotopiquement vis-à-vis du strontium avec les roches encaissantes.

1.2.5. *Vers un modèle paléo-hydrologique*

Les principales phases de percolation de fluides et cimentations dans les sédiments mésozoïques (aquifères du Trias, du Dogger et de l'Oxfordien) sont reportées en [figure c-4](#) ci-après. La précipitation des minéraux authigènes s'est effectuée lors de crises de circulations successives, liées aux événements géodynamiques méso-cénozoïques ayant affecté le Bassin de Paris et ses marges.





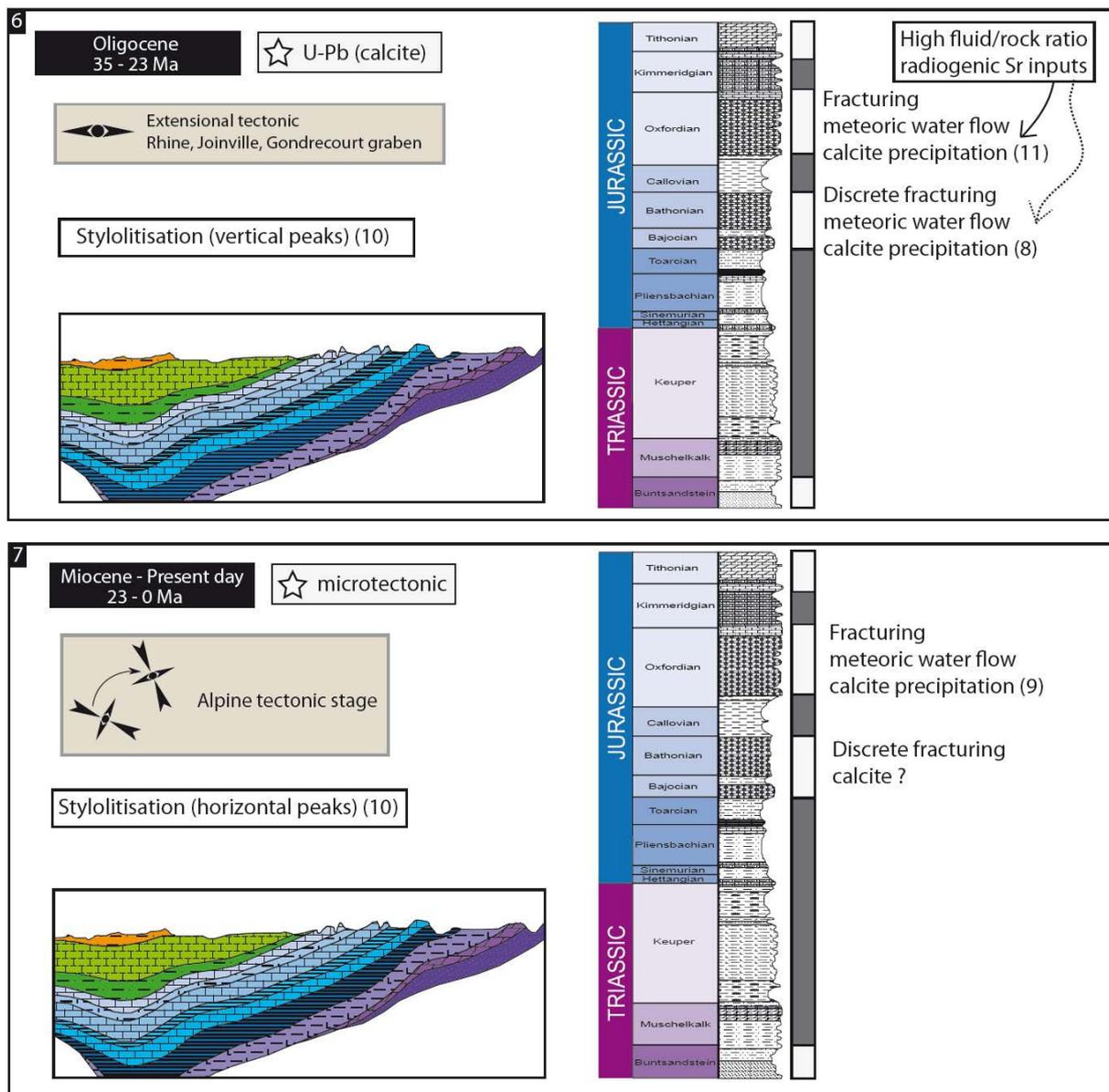


Figure c-4. Synthèse des événements de percolation de fluides et de cristallisations associées durant l'évolution méso-cénozoïque de la bordure Est du Bassin de Paris. Les nombres entre parenthèses correspondent aux références suivantes : (1) [Respaut et al. \(1991\)](#); (2) [Joseph et al. \(1973\)](#); (3) [Edel, 1997](#); (4) [Clauer et al. \(1996\)](#); (5) [Cathelineau et al. \(2012\)](#); (6) [Clauer et al. \(1995\)](#); (7) [Vincent et al. \(2007\)](#); (8) [Brigaud et al. \(2009\)](#); (9) [André, 2003](#); (10) [André et al. \(2010\)](#); (11) [Buschaert et al. \(2004\)](#).

2. Perspectives

Plusieurs axes de recherche pourraient être développés afin de compléter les résultats apportés par cette étude et les travaux antérieurs.

2.1. Modèle de migration des paléo-fluides météoriques

Afin de comprendre l'origine et la variabilité spatiale des cimentations au sein des aquifères calcaires de l'Oxfordien et du Dogger, la reconstitution des chemins de percolation des eaux météoriques semble essentielle. A cette fin, l'intégration de la géométrie 3D des dépôts et des caractéristiques pétro-géochimiques des ciments permettrait de comprendre les hétérogénéités des propriétés pétrophysiques dans ces séries.

2.2. Origine des saumures

Les saumures identifiées dans cette étude, responsables de la cristallisation de quartz, célestine et calcite (première génération dans le Dogger) ont été interprétées comme d'origine primaire, c'est-à-dire générées par évaporation d'eau marine. Cette hypothèse devrait néanmoins être vérifiée par la mesure des concentrations en halogènes dans les eaux piégées en inclusions (par la méthode « crush-leach »). En particulier, l'utilisation du rapport Cl/Br permettrait, dans les cas favorables, de discriminer l'origine primaire ou secondaire de ces saumures. Cette technique pourrait être employée sur les cristaux de célestine, riches en inclusions fluides.

Egalement, la technique d'écrasement utilisée dans le cadre de cette étude pour libérer les fluides piégés en inclusions afin de mesurer les rapports D/H de l'eau, pourrait être employée sur les cristaux de célestine, afin de comparer les signatures des eaux et vérifier le caractère cogénétique des minéraux précipités par percolation de saumures.

2.3. Origine et datations absolues de la fluorine

L'origine de la fluorine, présente au sein des horizons poreux de l'Oxfordien et du Dogger n'est pas clairement établie. Certains auteurs ont postulé une origine profonde du fluor, provenant du lessivage du socle ou de la remobilisation de minéralisations de fluorine connues sur les marges du bassin (Brigaud et al., 2009). La géochimie du strontium sur fluorine pourrait permettre d'apporter des arguments supplémentaires, voire discriminants, pour l'origine de ces cristallisations. Une source possible locale dans les carbonates serait la présence de fluorapatite, minéral plutôt ubiquiste, soluble dans les eaux météoriques de basses températures.

Egalement, la datation absolue de la fluorine par le couple Sm-Nd pourrait être entreprise. Néanmoins, les premières analyses par ablation laser-ICP-MS ont montré que les cristaux de fluorine présentent de très faibles concentrations en terres rares.

2.4. Nucléation de la phase vapeur au sein des inclusions aqueuses métastables

L'information sur les températures de cristallisation et la salinité des fluides est délicate à extraire de l'étude des inclusions fluides lorsque celles-ci sont piégées à des températures inférieures à environ 50 °C. En effet, les inclusions sont alors métastables, monophasées liquides. Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie Raman a été utilisée pour l'estimation de la chlorinité des fluides. Cependant, cette méthode est limitée par la fluorescence de la calcite, et devient inapplicable pour les fluides inclus dans les calcites ferrifères. L'estimation des températures de cristallisation peut-être réalisée par les mesures des rapports D/H des eaux piégées, à condition que celles-ci soient d'origine météorique. Cette technique, destructive, demande de fortes quantités de matériel (minimum 1-2 g par analyse).

Les techniques de nucléation de la phase vapeur dans les inclusions métastables par excitation sous un laser femtoseconde, mises au point à l'université de Berne (Krüger et al., 2007, 2011) pourraient être employées sur les inclusions piégées dans les calcites authigènes de l'Oxfordien et du Dogger. Cette méthode permettrait alors de déterminer les températures minimales de piégeage et les salinités des inclusions par microthermométrie.

3. Conclusions méthodologiques

La problématique intégrée de ce travail de thèse a demandé l'emploi de nombreuses méthodes d'analyses et ainsi la collaboration de plusieurs laboratoires de recherche.

3.1. Enregistrement thermique de la matière organique sédimentaire dans les formations faiblement enfouies

Le couplage de plusieurs marqueurs thermiques communément utilisés en prospection pétrolière est proposé dans cette étude pour la reconstitution de l'histoire d'enfouissement de l'Est du Bassin de Paris. Si certaines informations sont relativement faciles d'accès (par exemple, fluorescence des algues Tasmanacées dans le Toarcien inférieur montrant l'immaturation de cette roche mère, mesure de la réflectance de la vitrinite dans les niveaux à lignite), la recherche d'une évolution thermo-dépendante des géothermomètres organiques sur un profil de 2000 m, principalement immature, est plus délicate. Le croisement de l'information issue des biomarqueurs moléculaires et de la réflectance de la vitrinite semble ainsi essentiel pour l'évaluation de l'histoire thermique des sédiments immatures. Le forage profond offrait également la possibilité de comparer plusieurs méthodes géothermométriques indépendantes. Cette approche s'est révélée très efficace pour contraindre l'enfouissement et l'érosion dans cette partie du bassin.

3.2. Pétrographie et géochimie isotopique des ciments authigènes

Dans la continuité des travaux de thèse de [Buschaert \(2001\)](#), [Vincent \(2001\)](#), [Maes \(2002\)](#), [André \(2003\)](#) et [Brigaud \(2009\)](#), une étude pétrographique couplée à l'analyse géochimique des calcites authigènes dans l'Oxfordien et le Dogger a été entreprise. Les profils de composition isotopique en O et C des calcites selon la profondeur, proposés par [Buschaert et al. \(2004\)](#), sont ici complétés en tenant compte des nouvelles données et permettent de mettre en évidence les contrastes dans les processus de cimentation et la nature des eaux-parentes entre l'Oxfordien et le Dogger. La géochimie du strontium avait été employée sur ces remplissages mais n'avait jamais réellement été intégrée dans les modèles de circulation. La confrontation des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, des $\delta^{18}\text{O}$ des calcites et des informations issues de l'étude des inclusions fluides tendent à montrer que les apports en strontium radiogénique dépendent principalement du degré d'équilibration avec la roche encaissante, et donc des rapports eau/roche et du dynamisme des circulations. L'absence de sel dissous dans les calcites tertiaires de comblement de fractures et géodes dans l'Oxfordien infirme l'hypothèse d'un « cross-formational flow » depuis le Trias.

3.3. Salinités et δD des eaux piégées en inclusions

La compréhension de l'évolution paléo-hydrologique du site d'étude souffre de l'absence d'informations issues de l'étude des inclusions fluides piégées dans les minéraux authigènes. En effet, seulement six mesures microthermométriques sont reportées dans [Buschaert et al.](#)

(2004). Ceci provient du fait que les inclusions ont été piégées à basses températures (< 50 °C) sans être soumises à des conditions P-T post-piégeage beaucoup plus conséquentes (à l'exception des inclusions contenues dans la halite, ayant probablement subi un rééquilibrage thermique). Des études antérieures à cette thèse avaient révélé la présence de saumures en inclusions dans les cristaux de quartz et célestine au toit du Callovo-Oxfordien. L'utilisation de la spectroscopie Raman a permis d'estimer les salinités des eaux anciennes (tardi-Jurassique à Cénozoïque) permettant ainsi de retracer l'évolution des eaux porales au cours du temps. Les saumures identifiées sont responsables de cristallisations d'importances majeures dans le comblement de la porosité moldique et de fractures au toit du callovo-oxfordien, ainsi que de la porosité matricielle dans le Dogger calcaire (premières générations de calcite). Les concentrations en chlore des eaux piégées en inclusions sont ainsi un outil essentiel pour évaluer l'origine des fluides et les transferts entre les aquifères.

Les compositions isotopiques en deuterium des fluides piégés en inclusion sont le plus souvent utilisées pour les fluides d'origine magmatique ou métamorphique dans le quartz. Cette technique est rarement employée sur la calcite, mis à part les recherches effectuées sur la paléo-thermométrie des spéléothèmes. Contrairement à l'oxygène, l'hydrogène de l'eau n'est pas affecté par les processus de dissolution / recristallisation dans les carbonates. Dans le cadre de cette étude, les mesures des δD des inclusions fluides ont permis de discriminer efficacement l'origine des eaux responsables des événements majeurs de cristallisation des minéraux authigènes dans l'Oxfordien et le Dogger, et d'utiliser les $\delta^{18}O$ des calcites comme paléo-thermomètre pour déterminer les températures de cristallisation.

3.4. Analyses *in situ* des terres rares dans les ciments

Les spectres de terres rares dans les calcites de comblement de fractures à l'échelle régionale (André, 2003) demandaient à être comparés aux ciments de l'Oxfordien et du Dogger de la zone de transposition. L'ablation des cristaux de calcite a permis dans cette étude des analyses à une échelle de 60 μm . Ainsi, des concentrations en terres rares ont pu être déterminées par LA-ICP-MS dans ces calcites de basses températures. Cette approche permet d'estimer les conditions redox durant la cristallisation, en fonction des anomalies en cérium. Les calcites ayant précipité par pression-solution montrent en effet des spectres plus plats, sans anomalie en Ce, indiquant des conditions réductrices et une influence des minéraux argileux. Les calcites de fractures montrent des spectres typiques de l'eau de mer, démontrant que les terres rares ont été transférées par dissolution / recristallisation, sans fractionnement notable.

3.5. Extraction, séparation et datation des illites authigènes

Les illites authigènes ont été séparées en classes granulométriques, jusqu'aux fractions les plus fines techniquement séparables, < 0.02 μm . La minéralogie des sous-fractions a été contrôlée par DRX, analyses élémentaires et isotopiques ($\delta^{18}O$). Cette méthode s'est avérée essentielle pour l'obtention d'âges K-Ar significatifs. Les âges obtenus mettent en évidence le rôle des circulations liasiques et tardi-jurassiques à Crétacé inférieur dans l'Est du Bassin de Paris. D'un point de vue plus fondamental, l'obtention d'âges légèrement plus vieux pour les fractions les plus fines (< 0.02 μm) en comparaison des fractions supérieures (0.02 – 0.05 μm)

semble démontrer que la nucléation des particules d'illite s'est effectuée de manière synchrone dans la roche, puis que la croissance des particules s'est poursuivie durant quelques millions d'années, de manière continue ou non. Le géochronomètre K-Ar n'a pas été réinitialisé durant la période d'enfouissement maximal du bassin et durant les épisodes tectoniques cénozoïques.

Références

Bibliographiques

Abdelmalak, M., Aubourg, C., Geoffroy, L., Laggoun-Defarge, F., 2012. A new oil window indicator ? The magnetic assemblage of claystones from the Baffin Bay volcanic margin (Greenland). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **96**, 205 – 215.

Ader, M., Javoy, M., 1998. Early diagenesis in a sulphate-reducing environment: an isotopic study in the Lower Jurassic of the Paris Basin. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **327**, 803 – 809.

Ainardi, R., 1977. Un exemple de sédimentation lagunaire et de stabilisation de la ligne de rivage : les niveaux dolomitiques de la Lettenkohle dans les Vosges sud-occidentales. *Bulletin de la Société Géologique de France* **19**, 249 – 256.

Aldega, L., Corrado, S., Di Paolo, L., Somma, R., Maniscalco, R., Balestrieri, M.L., 2011. Shallow burial and exhumation of the Peloritani Mountains (NE Sicily, Italy): Insight from paleothermal and structural indicators. *Geological Society of America Bulletin* **123**, 132 – 149.

Alibo, D.S., Nazaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 363 – 372.

Alpern, B., Cheymol, D., 1978. Réflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du Bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **33**, 515 – 535.

Alsaab, D., Elie, M., Izart, A., Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A., 2008. Predicting methane accumulations generated from humic carboniferous coals in the Donbas fold belt (Ukraine). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **92**, 1029 – 1053.

American Society for testing and Materials (ASTM), 1994. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite in a polished specimen of coal: Annual book of ASTM standards: gaseous fuels; coal and coke, sec. 5, v. 5.05, D 2798-91, pp. 280 – 283.

Amir, L., Martinez, L., Disnar, J.R., Vignerresse, J.L., Michels, R., Guillocheau, F., Robin, C., 2005. Effect of the thermal gradient variation through geological time on basin modeling; a case study: The Paris basin. *Tectonophysics* **400**, 227 – 240.

Amzy, K., Brand, U., Sylvester, P., Gleeson, S.A., Logan, A., Biner, M.A., 2011. Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis. *Chemical Geology* **280**, 180 – 190.

Andra, 2001. Référentiel Géologique Tome 4. *Référentiel Géologique du site de Meuse/Haute-Marne*, Tome **4**, Le Callovo-Oxfordien, Identification: A RP ADS 99-005/B.

Andra, 2005. Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. *Dossier 2005 Argile*. Référence 266B, 240 pp.

Andra, 2008. Suivi géologique des forages de la zone de transposition FZT 2007-2008. Log composite au 1/200 du forage EST433. D.RP.0GRS08.0006.A.

Andra, 2009a. Log thermométrique du forage EST433. Andra report n_ D. PL. ALS.09-0264 / A.

Andra, 2009b. Campagne sismique 2D et activités connexes. Interprétations et inversion des données sismiques 2D : Rapport Final, C.RP.0BEI.08.001.

André, G., 2003. Caractérisation des déformations méso-cénozoïques et des circulations de fluides dans l'Est du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Nancy*, 311 pp.

André, G., Proudhon, B., Rebours, H., Wileveau, Y., 2006. Paramètres contrôlant la distribution de la fracturation : exemple dans une série marno-calcaire du Jurassique supérieur (Est du Bassin de Paris). *Comptes Rendus Geoscience* **338**, 931 – 941.

André G., Hibsich C., Fourcade S., Cathelineau M., Buschaert S., 2010. Chronology of fracture sealing under a meteoric fluid environment: Microtectonic and isotopic evidence of major Cainozoic events in the eastern Paris Basin (France). *Tectonophysics* **490**, 214 – 228.

Arne, D, Zentilli, M., 1994. Apatite fission track thermochemistry integrated with vitrinite reflectance, in Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Eds.), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter*, *ACS Symposium Series* **570**, pp. 249 – 268.

Aubourg, C., Pozzi, J.P., Janots, D., Sahraoui, L., 2008. Imprinting chemical remanent magnetization in claystones at 95°C. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 172 – 180.

Aubourg, C., Pozzi, J.P., 2010. Toward a new < 250°C pyrrhotite-magnetite geothermometer for claystones. *Earth and Planetary Science Letters* **294**, 47 – 57.

Aubourg, C., Pozzi, J-P., Kars, M., 2012. Burial, claystones remagnetization and some consequences for magnetostratigraphy, in Elmore, R.D., Muxworthy A.R., Aldana, M.M. & Mena, M. (Eds.), *Remagnetization and chemical alteration of sedimentary rocks*, *Geological Society of London, Special Publications*, **371**, doi: 10.1144/SP371.4.

Averbuch, O., Piromallo, C., 2012. Is there a remnant subducted slab in the mantle beneath the Paris Basin? Implications for the late Vaiscan lithospheric delamination process and the Paris Basin formation. *Tectonophysics* **558-559**, 70 – 83.

Awwiller, D.N., 1994. Geochronology and mass transfer in Gulf Coast mudrocks (south-central Texas, U.S.A.): Rb-Sr, Sm-Nd and REE systematic. *Chemical Geology* **116**, 61 – 84.

de Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985a. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1943 – 1959.

de Baar, H.J.W., Brewer, P.G., Bacon, M.P., 1985b. Anomalies in rare earth distribution in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1961 – 1969.

de Baar, H.J.W., German, C.R., Elderfield, H., van Gaans, P., 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52** 1203 – 1219.

Banner, J.L., Hanson, G.N., Meyers, W.J., 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *Journal of Sedimentary Petrology* **58**, 415 – 432.

Barker, C.E., Goldstein, R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology* **18**, 1003 – 1006.

Barbarand, J., Hurford, A.J., Carter, A., 2003. Variation in apatite fission-track length measurement: implications for thermal history modeling. *Chemical Geology* **198**, 77 – 106.

Barrat, J.A., Boulègue, J., Tiercelin, J.J., Lesourd, M., 2000. Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 287 – 298.

Battani, A., Smith, T., Robinet, J.C., Brulhet, J., Lavielle, B., Coelho, D., 2011. Contribution of logging tools to understanding helium porewater data across the Mesozoic sequence of the East of the Paris Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 7566 – 7584.

Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* **93**, 219 – 230.

Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* **79**, 37 – 55.

Baur, F., Di Benedetto, M., Fuchs, T., Lampe, C., Sciamanna, S., 2009. Integrating structural geology and petroleum systems modeling – A pilot project from Bolivia's fold and thrust belt. *Marine and Petroleum Geology* **26**, 573 – 579.

Baur, F., Littke, R., Wielens, H., Lampe, C., Fuchs, T., 2010. Basin modeling meets rift analysis : A numerical modeling study from the Jeanne d'Arc basin, offshore Newfoundland, Canada. *Marine and Petroleum Geology* **27**, 585 – 599.

Baker, P.A., Bloomer, S.H., 1988. The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 335 – 339.

Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of Aeolian flux in regulation of oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 477 – 492.

Beaufort, D., Baronnet, A., Lanson, B., Meunier, A., 1997. Corrensite; a single phase or a mixed-layer phyllosilicate in saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). *American Mineralogist* **82**, 109 – 124.

Beaufort, D., Cassagnabere, A., Petit, S., Lanson, B., Berger, G., Lacharpagne, J. C., Johansen, H., 1998. Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Minerals* **33**, 297 – 316.

Beccaletto, L., Hanot, F., Serrano, O., Marc, S., 2011. Overview of the subsurface structural pattern of the Paris Basin (France): Insights from the reprocessing and interpretation of regional seismic lines. *Marine and Petroleum Geology* **28**, 861 – 879.

Behar, F., Vandenbrouke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed system: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* **26**, 321 – 339.

Behar, F., Beaumont, V., Penteadó, H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 technology : performance and developments. Oil & Gas Science and Technology, *Revue de l'institut français du pétrole* **56**, 111 – 134.

Bellanca, A., Masetti, D., Neri, R., 1997. Rare earth elements in limestone / marlstone couplets from the Albian – Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chemical Geology* **141**, 141 – 152.

Bengtsson, A., Lindegren, M., Sjöberg, S., Persson, P., 2007. Dissolution, adsorption and phase transformation in the fluorapatite-goethite system. *Applied Geochemistry* **22**, 2016 – 2028.

Bensenouci, F., Michelot, J.L., Matray, J.M., Savoye, S., Tremosa, J., Gaboreau, S., 2011. Profiles of chlorine and stable isotopes in pore-water obtained from a 2000 m-deep borehole through the Mesozoic sedimentary series in the eastern Paris Basin. *Physics and Chemistry of the Earth*, in press.

Blaise, T., Izart, A., Michels, R., Suarez-Ruiz, I., Cathelineau, M., Landrein, P., 2011. Vertical and lateral changes in organic matter from the Mesozoic, eastern Paris Basin (France): Variability of sources and burial history. *International Journal of Coal Geology* **88**, 163 – 178.

Blaise, T., Barbarand, J., Kars, M., Aubourg, C., Izart, A., Pagel, M., Gautheron, C., Ploquin, F., El Albani, A., Michels, R., Cathelineau, M., Pozzi, J.P., Janots, D., Brigaud, B., Landrein, P. Reconstruction of low burial (< 100 °C) in sedimentary basins : a comparison of geothermometers sensibility in the intracontinental Paris Basin. In preparation.

Blaise, T., Cathelineau, M., Boiron, M.C., Clauer, N. Extensive mineral authigenesis in Triassic sandstones from the eastern Paris Basin: which thermal and fluid history? Submitted to *Clays and Clay Minerals*.

Blanc P.L., Guillemin Y., 1974. Nouvel indice de Maastrichtien dans l'Est du bassin de Paris. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* **273**, 465 – 467.

Bless, M.J.M., Demoulin, A., Felder, P.J., Jagt, J.W.M., Reynders, J.P.H., 1991. The Hautes Fagnes area (NE Belgium) as a monadnock during the Late Cretaceous. *Annales de la Société géologique de Belgique* **113**, 75 – 101.

Blyth, A. ; Frapé, S., Blomqvist, R., Nissinen, P., 2000. Assessing the past thermal and chemical history of fluids in crystalline rock by combining fluid inclusion and isotopic investigations of fracture calcite. *Applied Geochemistry* **15**, 1417 – 1437.

Boiron, M.C., Cathelineau, M., Richard, A., 2010. Fluid flows and metal deposition near basement / cover unconformity: Lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* **10**, 270 – 292.

Bonhomme, M., Thuizat, R., Pinault, T., Clauer, N., Wendling, R., Winkler, R., 1975. Méthode de datation potassium-argon. Appareillage et technique: Technical report of the Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur Strasbourg, 53 pp.

Bonhomme, M.G., Baubron, J.C., Jebrak, M., 1987. Minéralogie, géochimie, terres rares et âge K-Ar des argiles associées aux minéralisations filoniennes. (Mineralogy, geochemistry, rare earths and K-Ar age of clays associated with vein-type mineralizations). *Chemical Geology* **65**, 321 – 339.

Bonté, D., Guillou-Frottier, L., Garibaldi, C., Bourguine, B., Lopez, S., Bouchot, V., Lucazeau, F., 2010. Subsurface temperature maps in French sedimentary basins : new data compilation and interpolation. *Bulletin de la Société Géologique de France* **181**, 377 – 390.

Bouch, J.E., Hole, J.H., Trewin, N.H., Morton, A.C., 1995. Low-temperature aqueous mobility of the rare-earth elements during sandstone diagenesis. *Journal of the Geological Society*, London **152**, 895 – 898.

Bouchet, A., 2009. Analyses minéralogiques et géochimiques, forages de la zone de transposition, échantillons du forage EST 433. Rapport de mesures finales (RDM) Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute Marne. Rapport ANDRA DRP 0ERM 09 0001, volume 1, 292 pp.

Bourgeois, O., Ford, M., Giraison, M., Le Carlier de Veslud, C., Gerbault, M., Pik, R., Ruby, N., Bonnet, S., 2007. Separation of rifting and lithospheric folding signatures in the NW-Alpine foreland. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)* **96**, 1003 – 1031.

Bourquin, S., 1991. Analyse facio-sequentielle par diagraphies du Trias du centre-ouest du Bassin de Paris : apports à la reconstitution de l'environnement de dépôt. *Thèse de l'Université de Nancy*, 230 pp.

Bourquin, S., Guillocheau, F., 1996. Keuper stratigraphic cycles in the Paris Basin and comparison with cycles in other Peritethyan Basins (German Basin and Bresse-Jura Basin). *Sedimentary Geology* **105**, 159 – 182.

Bourquin, S., Robin, C., Guillocheau, F., Gaullier, J.M., 2002. Three-dimensional accommodation analysis of the Keuper of the Paris Basin: discrimination between tectonics, eustasy and sediment supply in the stratigraphic record. *Marine and Petroleum Geology* **19**, 469 – 498.

Bourquin, S., Peron, S., Durand, M., 2006. Lower Triassic sequence stratigraphy of the western part of the Germanic Basin (west of Black Forest): Fluvial system evolution through time and space. *Sedimentary Geology* **186**, 187 – 211.

Bourquin, S., Guillocheau, F., Peron, S., 2009. Braided river within an arid alluvial plain (example from the Lower Triassic, western German Basin): recognition criteria and expression of stratigraphical cycles). *Sedimentology* **56**, 2235 – 2264.

Boyce, A.J., Fallick, A.E., Hamilton, P.J., Elorza, J., 1990. Diagenesis of celestite in quartz geodes from the Basque-Cantabric Basin, northern Spain: evidence from sulphur and strontium isotopes. *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation 2nd international symposium*, July, 2 – 8, Aix-en-Provence, France.

Brand, U., 1991. Strontium isotope diagenesis of biogenic aragonite to low-Mg calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 505 – 513.

Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system. 1: Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology* **50**, 1219 – 1236.

Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J-F., Vincent, B., Thierry, J., Trouiller, A., 2009a. The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology* **222**, 161 – 180.

Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J-F., Vincent, B., Pucéat, E., Thierry, J., Trouiller, A., 2009b. Facies and climate/environmental changes recorded on a carbonate ramp: A sedimentological and geochemical approach on Middle Jurassic carbonates (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology* **222**, 181 – 206.

Brigaud, B., 2009. Influence du contexte sédimentaire et de la diagenèse sur les propriétés pétrophysiques du Dogger calcaire de l'Est du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, 342 pp.

Brigaud, B., Vincent, B., Durllet, C., Deconinck, J.F., Blanc, P., Trouiller, A., 2010. Acoustic properties of ancient shallow-marine carbonates : effects of depositional environments and diagenetic processes (Middle Jurassic, Paris Basin, France). *Journal of sedimentary Research* **80**, 791 – 807.

Brindley, G., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society*, London, Monograph 5, 495 pp.

Brindley, G. W., Kao, C. C., Harrison, J. L., Lipsicas, M., Raythatha, R., 1986. Relation between structural disordered and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals* **34**, 239 – 249.

Brockamp, O., Clauer, N., 2005. A km-scale illite alteration zone in sedimentary wall rocks adjacent to a hydrothermal fluorite vein deposit. *Clay Minerals* **40**, 245 – 260.

Brockamp, O., Schlegel, A., Clauer, N., 2011. Mesozoic hydrothermal impact on Rotliegende and Bunter immature sandstones of the High Rhine trough and its adjacent eastern area (southern Black Forest, Germany). *Sedimentary Geology* **234**, 76 – 88.

Brorkum, P.A., Gjelsvik, N., 1988. An isochemical model for formation of authigenic kaolinite, K-feldspar and illite in sediments. *Journal of Sedimentary Petrology* **58**, 506 – 511.

Brunet, M.-F., 1980. Effet des variations eustatiques sur la subsidence dans le Bassin de Paris. *Bulletin de la Société Géologique de France* **7**, 631 – 637.

Brunet, M.F., Le Pichon, X., 1982. Subsidence of the Paris Basin. *Journal of Geophysical Research* **87**, 8547 – 8560.

Buatier, M., Trave, A., Labaume, P., Potdevin, J. L., 1997. Dickite related to fluid-sediment interaction and deformation in Pyrenean thrust-fault zones. *European Journal of Mineralogy* **9**, 875 – 888.

Burley, S.D., Worden, R., 2003. Sandstone diagenesis : recent and ancient. Reprint series volume 4 of the International Association of Sedimentologists, John Wiley & Sons 656 pp.

Burnham, A. K., Braun, R. L., Gregg, H. R., 1987. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Energy & Fuels* **1**, 452 – 458.

Burnham, A. K., 1989. A simple kinetic model of petroleum formation and cracking, Lawrence Livermore Laboratory Report UCID-21665 (Lawrence Livermore National Laboratory).

Burnham, A.K., Braun, R.L., 1990. Development of a detailed model of petroleum formation, and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Organic Geochemistry* **16**, 27 – 39.

Burrus, J., 1997. Contribution à l'étude du fonctionnement des systèmes pétroliers: apport d'une modélisation bidimensionnelle. Thèse, Ecole des Mines de Paris, 382 pp.

Burtner, R.L., Nigrini, A., Donelick, R.A., 1994. Thermochronology of Lower Cretaceous source rocks in the Idaho-Wyoming thrust belt. *American Association Petroleum Geologists Bulletin* **78**, 1613 – 1636. .

Buschaert, S., 2001. Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures : Exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard, Est). *Thèse de l'Université de Nancy*, 259 pp.

Buschaert, S., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A., 2004. Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements. *Applied Geochemistry* **19**, 1201 – 1215.

Buschaert, S., Giannesini, S., Lavastre, V., Benedetti, L., Gaucher, E., Lacroix, M., Lavielle, B., Michelot, J.L., France-Lanord, C., Bourles, D., Lancelot, J., Benabderrahmane H., Dewonck S., Vinsot, A., 2007. The contribution of water geochemistry to the understanding of the regional hydrogeological system. *Mémoire de la Société Géologique de France* **178**, 91 – 114.

Byrne, R.H., Kim, K-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2645 – 2656.

Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M., 1982. *Minéralogie des argiles*. Masson, 373 pp.

Cairanne, G., Aubourg, C., Pozzi, J.P., Moreau, M.G., Decamps, T., Marolleau, G., 2004. Laboratory chemical remanent magnetization in a natural claystones: a record of two polarities. *Geophysical Journal International* **159**, 909–916.

Carlson, W.D., Donelick, R.A., Ketcham, R.A., 1999. Variability of apatite fission-track annealing kinetics I: Experimental results. *American Mineralogist* **9**, 1213 – 1223.

Carpentier, C., 2004. Géométries et environnements de dépôt de l'Oxfordien de l'Est du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Nancy*, 474 pp.

Carpentier, C., Lathuilière, B., Ferry, S., 2004. La plate-forme carbonatée oxfordienne de Lorraine : arguments pour une ouverture vers la mer Germanique. *Comptes Rendus Geoscience* **336**, 59 – 66.

Carpentier, C., Lathuilière, B., Ferry, S., Sausse, J., 2007. Sequence stratigraphy and tectonosedimentary history of the Upper Jurassic of the Eastern Paris Basin (Lower and Middle Oxfordian, Northeastern France). *Sedimentary Geology* **197**, 235 – 266.

Carpentier, C., 2008. Horizons poreux oxfordiens du site de l'Est. Origine et architecture de la nanoporosité secondaire. *Rapport post-doctoral*, 95 pp.

Carpentier, C., Lathuilière, B., Ferry, S., 2010. Sequential and climatic framework of the growth and demise of a carbonate platform: implications for the peritidal cycles (Late Jurassic, North-eastern France). *Sedimentology* **57**, 985 – 1020.

Cassagnabère, A., Iden, I. K., Johansen, H., Lacharpagne, J.-C., Beaufort, D., 1999. Kaolinite and dickite in Frøy and Rind sandstone hydrocarbon reservoirs of the Brent Formation (Norwegian Continental Shelf), in Kodama, H.E.A.E. (Ed.), *Clays for our Future*, Proceedings of the 11th International Clay Conference, ICC97 Organizing Committee, Ottawa, pp. 97 – 102.

Cathelineau, M., Ayt Ougougdal, M., Elie, M., Ruck, R., 1997. Mise en évidence d'une diagenèse de basse température dans les séries mésozoïques du site Est : une étude des inclusions fluides, des argiles et de la matière organique, Journées scientifiques Andra, Bar-le-Duc, 13 – 28.

Cathelineau, M., Fourcade, S., Clauer, N., Buschaert, S., Rousset, D., Boiron, M.C., Meunier, A., Lavastre, V., Javoy, M., 2004. Dating multistage paleofluid percolations: A K-Ar and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ study of fracture illites from altered Hercynian plutonites at the basement/cover interface (Poitou High, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2529 – 2542.

Cathelineau, M., Boiron, M.C., Fourcade, S., Ruffet, Clauer, N., G., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., Guillocheau, F., 2012. A major Late Jurassic fluid event at the

basin/basement unconformity in western France: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chemical Geology* **322 – 323**, 99 – 120.

Caumon, M.C., Dubessy, J., Robert, P., Tarantola, A. Fused silica capillary capsules (FSCC) as synthetic aqueous fluid inclusions to determine chlorinity by Raman spectroscopy. Submitted to *European Journal of Mineralogy*.

Cavanagh, A.J., di Primio, R., Scheck-Wenderoth, M., Horsfield, B., 2006. Severity and timing of Cenozoic exhumation in the southwestern Barents Sea. *Journal of the Geological Society*, London, 163, 761 – 774.

Chaïrat, C., Schott, J., Oelkers, E.H., Lartigue, J.E., Harouiya, N., 2007. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25 °C and pH from 3 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5901 – 5912.

Chang, H. K., Mackenzie, F. T., Schoonmaker, J., 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore bassins. *Clays and Clay Minerals* **34**, 407 – 423.

Chen, L., Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Zong, K., Chen, H., 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology* **284**, 283 – 295.

Choo, C. O., Kim, S. J., 2004. Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich clay deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea. *Clays and Clay Minerals* **52**, 749 – 759.

Chowns, T.M., Elkins, J.E., 1974. The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silicification of anhydrite nodules. *Journal of Sedimentary Petrology* **44**, 885 – 903.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse / Haute-Marne underground laboratory (France) : possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals* **52**, 515 – 532.

Clauer, N., Chaudhuri, S., 1995. *Clays and in crustal environments, isotope dating and tracing*: Heidelberg, Springer-Verlag, 359 pp.

Clauer, N., O'Neil, J.R. Furlan, S., 1995. Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris Basin, France. *Clay Minerals* **30**, 1 – 13.

Clauer, N., Zwingmann, H., Chaudhuri, S., 1996. Isotopic (K-Ar and oxygen) constraints on the extent and importance of the Liassic hydrothermal activity in Western Europe. *Clay Minerals* **31**, 301 – 318.

Clauer, N., Srodon, J., Francu, J., Sucha, V., 1997. K – Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. *Clay Minerals* **32**, 181 – 196.

Clauer, N., Rinckenbach, T., Weber, F., Sommer, F., Chaudhuri, S., O'Neil, J.R., 1999. Diagenetic evolution of clay minerals in oil-bearing Neogene sandstones and associated shales from Mahakam Delta Basin (Kalimantan, Indonesia). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **83**, 62 – 87.

Clauer, N., Chaudhuri, S., 2001. Extracting K-Ar ages from shales: the analytical evidence. *Clay Minerals* **36**, 227 – 235.

Clauer, N., 2006. Towards an isotopic modeling of the illitization process based on data of illite-type fundamental particles from mixed-layer illite-smectite. *Clays and Clay Minerals* **54**, 116 – 127.

Clauer, N., Fourcade, S., Cathelineau, M., Girard, J.-P., Vincent, B., Elie, M., Buschaert, S., Rousset, D., 2007. A review of studies on the diagenetic evolution of the Dogger to Tithonian sedimentary sequence in the eastern Paris Basin - impact on the physical and chemical rock properties. *Mémoire de la Société géologique de France* **178**, 59 – 71.

Clauer, N., Liewig, N., Ledesert, B., Zwingmann, H., 2008. Thermal history of Triassic sandstones from the Vosges mountains-Rhine Graben rifting area, NE-France, based on K-Ar illite dating. *Clay Minerals* **43**, 363 – 379.

Clauer, N., Liewig, N., Zwingmann, H., 2012. Time constrained illitization in gas-bearing Rotliegend (Permian) sandstones from Northern Germany by illite K-Ar dating. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **96**, 519 – 543.

Clauer, N., Lerman, A., 2012. Thermal history analysis of sedimentary basins : An isotopic approach to illitization. In : Harris N.D. and Peters K. (eds), Thermal History Analysis of Sedimentary Basins : Methods and Case Histories. *SEPM, Special Publication* **11**, 125 – 146.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **27**, 43 – 52.

Clayton, R.N., Friedman, I., Graf, D.L., Mayeda, T.K., Meents W.F., Shimp, N.F., 1966. The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. *Journal of Geophysical Research* **71**, 3882 – 3969.

Cojan, I., Brulhet, J., Corbonnois, J., Devos, A., Gargani, J., Harmand, D., Jaillet, S., Jouve, A., Laurain, M., Lejeune, O., Le Roux, J., Losson, B., Marre, A., Moreau, M.G., Ricordel, C., Simon-Coinçon, R., Stab, O., Thiry, M., Voinchet, P., 2006. Morphologic evolution of eastern

Paris basin : « anvient surfaces » and Quaternary incisions. *Mémoire de la Société Géologique de France* **178**, 135 – 155.

Collin, P.Y., Courville, P., 2006. Sedimentation and palaeogeography of the eastern part of the Paris Basin (France) at the Middle–Upper Jurassic boundary. *Comptes Rendus Geoscience* **338**, 824 – 833.

Copard, Y., Disnar, J.R., Becq-Giraudon, J.F., 2002. Erroneous maturity assessment given by T_{max} and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals. *International Journal of Coal Geology* **49**, 57 – 65.

Condie, K.T., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2527 – 2531.

Corrado, S., Invernizzi, C., Aldega, L., D’Errico, M., Di Leo, P., Mazzoli, S., Zattin, M., 2010. Testing the validity of organic and inorganic thermal indicators in different tectonic settings from continental subduction to collision: the case history of the Calabria-Lucania border (southern Apennines, Italy). *Journal of the Geological Society, London* **167**, 985 – 999.

Coulon M., 1992. La distension oligocène dans le nord-est du bassin de Paris (perturbation des directions d’extension et distribution des stylolites). *Bulletin de la Société Géologique de France* **163**, 531 – 540.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702 – 1703.

Curnelle, R., Dubois, P., 1986. Evolution mésozoïque des grands bassins sédimentaires français; bassin de Paris, d’Aquitaine et du Sud-Est. *Bulletin de la Société géologique de France* **8**, 529 – 546.

Davies, G., Smith L., 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **90**, 1641 – 1690.

Debeglia, N., 2005. Réinterprétations géophysiques dans le centre du bassin de Paris pour l’évaluation du potentiel géothermique (COPGEN 2005). BRGM/RP-54248-FR, 55 pp.

Demars, C., Pagel, M., 1994. Paleotemperatures and paleosalinities in the Keuper sandstones of the Paris Basin: fluid inclusions in authigenic minerals. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences de Paris* **319**, 427 – 434.

Debrabant, P., Chamley, H., Deconinck, J.F., Recourt, P., Trouiller, A., 1992. Clay sedimentation, mineralogy and chemistry of the sediments drilled in the Northern Paris Basin. *Scientific Drilling* **3**, 138 – 152.

- De Haller, A., Tarantola, A., Mazurek, M., Spangenberg, J., 2011. Fluid flow through the sedimentary cover in northern Switzerland recorded by calcite-celestite veins (Oftringen borehole, Olten). *Swiss Journal of Geosciences* **104**, 493 – 506.
- Dekkers, M., 1989. Magnetic properties of natural goethite. II. TRM behaviour during thermal and alternating field demagnetization and lowtemperature treatment. *Geophysical Journal International* **97**, 341 – 355.
- Delay, J., Trouiller, A., Lavanchy, J.M., 2006. Propriétés hydrodynamiques du Callovo-Oxfordien dans l'Est du bassin de Paris : comparaison des résultats obtenus selon différentes approches. *Comptes Rendus Geoscience* **338**, 892 – 907.
- Delay, J., Rebours, H., Vinsot, A., Robin, P., 2007. Scientific investigation in deep wells for nuclear waste disposal studies at the Meuse/Haute Marne underground research laboratory, Northeastern France. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**, 42 – 57.
- Demars, C., 1994. Evolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du Bassin de Paris. *Thèse de l'institut national polytechnique de Lorraine*, 412 pp.
- Demars, C., Pagel, M., 1994. Paléotempératures et paléosalinités dans les grès du Keuper du Bassin de Paris : inclusions fluides dans les minéraux authigènes. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences Paris* **319**, 427 – 434.
- DeMaster, D.J., 2004. The diagenesis of biogenic silica: Chemical transformations occurring in the water column, seabed, and crust. In: *Treatise of Geochemistry, Volume 7* (Ed. F.T. Mackenzie), pp. 87 – 98.
- 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.
- Denniston, R.F., Shearer, C.K., Layne, G.D., Vaniman, D.T., 1997. SIMS analyses of minor and trace element distributions in fracture calcite from Yucca Mountain, Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1803 – 1818.
- Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., Dommergues, J.-L., 2009. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **271**, 39 – 51.
- Dera, G., Brigaud, B., Monna, F., Laffont, R., Pucéat, E., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Joachimski, M.M., Durlet, C., 2011. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. *Geology* **39**, 215 – 218.

Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielink, B., Biju-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin-Soleau, S., Sandulescu, M., 2000. Palaeogeographical maps. In: *Peri-Tethys Palaeogeographical Atlas* (J. Dercourt et al., Eds.) CCGM and CGMW.

Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T., Banks, D.A., 2005. Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at the McArthur River, Saskatchewan, Canada. A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology* **100**, 1529 – 1545.

Deutrich, T., 1993. Illitbildung in Rotliegend Sandsteinen des Nord-deutschen Beckens. Unpublished PhD Dissertation, University of Mainz.

Dia, A., Gruau, G., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 4131 – 4151.

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.

Doligez, B., Bessis, F., Burrus, J., Ungerer, P., Chénet, P.Y., 1986. Integrated numerical simulation of the sedimentation heat transfer, hydrocarbon formation and fluid migration in a sedimentary basin: the Themis model. In: *Thermal modeling in sedimentary basins*, (Ed. by J. Burrus), Editions Technip., 173 – 195.

Donsimoni, M., 1981. Le bassin houiller Lorrain synthèse géologique. *Mémoire BRGM* 117, 99 pp.

Drake, H., Tullborg, E.L., Hogmalm, K.J., Aström, M.E., 2012. Trace metal distribution and isotope variations in low-temperature calcite and groundwater in granitoid fractures down to 1 km depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **84**, 217 – 238.

Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M.C., Rull, F., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy* **56**, 99 – 106.

Dublyansky, Y., 2004. Aspects minéralogiques et géochimiques dans la formation hôte. In: rapport IEER. Examen critique du programme de recherche de l'ANDRA pour déterminer l'aptitude du site de Bure au confinement géologique des déchets à haute activité et à vie longue. Rapport final, 308 pp.

Dublyansky, Y.V., Spötl, C., 2009. Hydrogen and oxygen isotopes of water from inclusions in minerals: design of a new crushing system and on-line continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis. *Rapid Communications in Mass Spectroscopy* **23**, 2605 – 2613.

Dublyansky, Y., Spötl, C., 2010. Evidence for a hypogene paleohydrogeological event at the prospective nuclear waste disposal site Yucca Mountain, Nevada, USA, revealed by the isotope composition of fluid-inclusion water. *Earth and Planetary Science Letters* **289**, 583 – 594.

Durand, M., 1978. Paléocourants et reconstitution paléogéographique. L'exemple du Buntsandstein (Trias inférieur et moyen continental) des Vosges méridionales. *Thèse de l'Université de Nancy*, 90 pp.

Durand, M., Meyer, R., 1982. Silicifications (silcrètes) et évaporites dans la zone-limite violette du Trias inférieur lorrain. Comparaison avec le Buntsandstein de Provence et le Permien des Vosges. *Sciences Géologiques Bulletin*, Strasbourg, **35**, 1-2, 17 – 39.

Durand, B., Alpern, B., Pittion, J.L., Pradier, B., 1986. Reflectance of vitrinite as a control of thermal history of sediments. In: Burrus, J. (Ed.), *Thermal modelling in sedimentary basins*. Editions Technip, Paris, pp. 441 – 474.

Duringer, P., 1984. Tempêtes et tsunamis : des dépôts de vagues de haute énergie intermittente dans le Muschelkalk supérieur (Trias germanique) de l'Est de la France. *Bulletin de la Société Géologique de France* **26**, 1177 – 1185.

Duringer, P., Vecsei, A., 1998. Middle Triassic shallow-water limestones from the Upper Muschelkalk of eastern France: the origin and depositional environment of some early Mesozoic fine-grained limestones. *Sedimentary Geology* **121**, 57 – 70.

Durlet, C., Thierry, J., 2000. Modalités séquentielles de la transgression aalénobajocienne sur le sud-est du Bassin parisien. *Bulletin de la Société géologique de France* **171**, 327 – 339.

Eberl, D.D., Srodon, J., 1988. Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *American Mineralogist* **73**, 1335 – 1345.

Eberl, D.D., 1993. Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays and Clay Minerals* **41**, 26 – 37.

Edel, J.B., 1997. Les réaimantations post-permiennes dans les bassins dévono-dinantien des Vosges méridionales : existence d'une phase de réaimantation au Lias, contemporaine de minéralisations d'ampleur régionale. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **324**, 617 – 624.

- Ehrenberg, S. N., Aagaard, P., Wilson, M. J., Fraser, A. R., Duthie, D. M. L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental-shelf. *Clay Minerals* **28**, 325 – 352.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J., Calvert, S.E., 1981. Rare-earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 513 – 528.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore water of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **82**, 280 – 288.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 971 – 991.
- El-Ghali, M.A.K., Morad, S., Mansurbeg, H., Caja, M.A., Sirat, M., Ogle, N., 2009. Diagenetic alterations related to marine transgression and regression in fluvial and shallow marine sandstones of the Triassic Buntsandstein and Keuper sequence, the Paris Basin, France. *Marine and Petroleum Geology* **26**, 289 – 309.
- Elie, M., Mazurek, M., 2008. Biomarker transformations as constraints for the depositional environment and for maximum temperatures during burial of Opalinus Clay and Posidonia Shale in northern Switzerland. *Applied Geochemistry* **23**, 3337 – 3354.
- Elion, P., Trouiller, A., Guillemot, D., Buschaert, S., Yven, B., Vigneron, G., 2005. Modèle géologique du secteur d'étude. In: Collectif (Ed), *Dossier 2005 Référentiel du site Meuse/Haute-Marne* Tome 1. Volume 1. Andra.C.RP.ADS.04.0022, 713 pp.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Oil & Gas Science and Technology, *Revue de l'institut français du pétrole* **40**, 563 – 579.
- Espitalié, J., 1986. Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. In: Burrus, J. (Ed.), *Thermal modelling in sedimentary basins*. Editions Technip, Paris, pp. 475 – 496.
- Espitalié, J., Maxwell, J.R., Chenet, Y., Marquis, F., 1987a. Aspects of hydrocarbon migration in the Paris Basin as deduced from organic geochemical surveys. In: Matavelli, L., Novelli, I. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry*. *Organic Geochemistry* **13**, pp. 467 – 481.
- Espitalié, J., Marquis, F., Sage, L., Barsony, I., 1987b. Géochimie organique du Bassin de Paris. Oil & Gas Science and Technology, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **42**, 271 – 302.

- Fanlo, I., Ayora, C., 1998. The evolution of the Lorraine evaporate basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean. *Chemical Geology* **146**, 135 – 154.
- Fauconnier, D., 1995. Jurassic palynology from a borehole in the Champagne area, France – correlation of the Lower Callovian - Middle Oxfordian using sequence stratigraphy. *Review of Paleobotany and Palynology* **87**, 15 – 26.
- Faure, P., Landais, P., Griffault, L., 1999. Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel* **78**, 1515 – 1525.
- Ferry, S., Pellenard, P., Collin, P.Y., Thierry, J., Marchand, D., Deconinck, J.F., Robin, C., Carpentier, C., Durllet, C., Curial, A., 2007. Synthesis of recent stratigraphic data on Bathonian to Oxfordian deposits of the eastern Paris Basin. *Mémoire de la Société Géologique de France* **178**, 37 – 57.
- Finch, A.A., Allison, N., 2003. Strontium in coral aragonite: 2. Sr coordination and the long-term stability of coral environment records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4519 – 4527.
- Finkelstein, D. B., Pratt, M. P., Curtin, T. M., Brassel S. C., 2005. Wildfires and seasonal aridity recorded in Late Cretaceous strata from south-eastern Arizona, USA. *Sedimentology* **52**, 587 – 599.
- Fleck, S., 2001. Corrélations entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements. Thèse de l'Université de Nancy, 387 pp.
- Fleck, S., Michels, R., Izart, A., Elie, M., Landais, P., 2001. Palaeoenvironmental assesment 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, D., 2002. Organic facies and depositional palaeoenvironment of lignites from Rio Maior Basin (Portugal). *International Journal of Coal Geology* **48**, 181 – 195.
- Folk, R.L., Pittman, J.S., 1971. Length-slow chalcedony: a new testament for vanished evaporites. *Journal of Sedimentary Petrology* **41**, 1045 – 1058.
- Fontes, J.C., Matray, J.M., 1993a. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. I. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology* **109**, 149 – 175.
- Fontes, J.C., Matray, J.M., 1993b. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. II. Saline solutions associated with oil fields. *Chemical Geology* **109**, 177 – 200.

Fourré, E., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Lavielle, B., Smith, T., Thomas, B., Vinsot, A., 2011. Dissolved helium distribution in the Oxfordian and Middle Jurassic deep aquifers of the Meuse/Haute-Marne area. *Physics and Chemistry of the Earth* **36**, 1511 – 1520.

Galbraith, R.F., Laslett, G.M., 1993. Statistical models for mixed fission track ages. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* **21**, 459 – 470.

Gallagher, K., Brown, R., Johnson, C., 1998. Fission Track Analysis and Its Applications to Geological Problems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **26**, 519 – 572.

Garcia-Gutierrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Alonso, U., Samper, J., Yang, Q., Yi, S., 2008. Diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay from the Meuse/Haute-Marne YRL, France. Experimental setup and data analyses. *Physics and Chemistry of the Earth* **33**, 125 – 130.

Gaupp, R., Matter, A., Platt, J., Ramseyer, K., Walzerbruck, J., 1993. Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegend) gas reservoirs, Northwest Germany. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **77**, 1111 – 1128.

Gautheron, C., Barbarand, J., Ketcham, R., Tassan-Got, L., van der Beek, P., Pagel, M., Pinna, R., Couffignal, F. (submitted). Chemical influence on a-recoil damage annealing in apatite: Insight from Paris basin sedimentary sample (France). Submitted to *Chemical Geology*.

Geeslin, J.H., Chafetz, H.S., 1982. Ordovician aleman ribbon cherts: an example of silicification prior to carbonate lithification. *Journal of Sedimentary Petrology* **52**, 1283 – 1293.

Giannesini, S., 2006. Géochimie isotopique couplée des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute-Marne. *Thèse de l'Université d'Aix-Marseille*, 291 pp.

Gibson, J. J., Edwards, T.W.D., Bursey, G.G., 1993. Estimating evaporation using stable isotopes. *Nordic hydrology* **24**, 79 – 94.

Göb, S., Wenzel, T., Bau, M., Jacob, D., Loges, A., Markl, G., 2011. The redistribution of rare-earth elements in secondary minerals of hydrothermal veins, Schwarzwald, southwestern Germany. *The Canadian Mineralogist* **49**, 1305 – 133.

Goggin, V., Jacquin, T., Gaulier, J.M., 1997. Three-dimensional accommodation analysis of the Triassic in the Paris Basin : a new approach in unravelling the basin evolution with time. *Tectonophysics* **282**, 205 – 222.

Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Chapter 6: Fluid inclusion petrography. *SEPM Short Course Notes* **31**, 69 – 85.

Goldstein, R.H., 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos* **55**, 159 – 193.

Gomez-Alday, J., Garcia-Garmilla, F., Elorza, J., 2002. Origin of quartz geodes from Lano and Tubilla del Agua sections (middle-upper Campanian, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain): isotopic differences during diagenetic processes. *Geological Journal* **37**, 117 – 134.

Gonçalves, J., Violette, S., Robin, C., Pagel, M., Guillocheau, F., de Marsilly, G., Bruel, D., Ledoux, E., 2003. 3-D modelling of salt and heat transport during the 248 m.y. evolution of the Paris basin: diagenetic implications. *Bulletin de la Société Géologique de France* **174**, 429 – 439.

Gonçalves, J., Pagel, M., Violette, S., Guillocheau, F., Robin, C., 2010. Fluid inclusions as constraints in a three-dimensional hydro-thermo-mechanical model of the Paris Basin, France. *Basin Research* **22**, 699 – 716.

Gonfiantini, R., 1986. Isotopes in lake studies, in Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (P. Fritz and J-Ch. Fontes, Eds.), Vol. 2, pp.113 – 168.

Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* **18** (Special Issue), 1 – 158.

de Graciansky, P.C., Jacquin, T., 2003. Evolution des structures et de la paléogéographie au passage Lias-Dogger dans le bassin de Paris d'après les données de la subsurface. *Bulletin de la Société Géologique de France* **174**, 3 – 17.

Granier, B., Staffelbach, C., 2009. Quick look cathodoluminescence analyses and their impact on the interpretation of carbonate reservoirs. Case study of mid-Jurassic oolitic reservoirs in the Paris Basin. *Carnets de Géologie*, Article 2009/07, 14 pp hdl.handle.net/2042/28795.

Grasset, L., Brevet, J., Schäfer, T., Claret, F., Gaucher, E., Albrecht, A., Amblès, A., 2010. Sequential extraction and spectroscopic characterisation of organic matter from the Callovo-Oxfordian formation. *Organic Geochemistry* **41**, 221 – 233.

Green, P.F., Duddy, I.R., Gleadow, A.J.W., Tingate, P.R., Laslett, G.M., 1986. Thermal annealing of fission tracks in apatite : 1. A qualitative description. *Chemical Geology* **59**, 237 – 253.

Green, P.F., Duddy, I.R., Laslett, G.M., Hegarty, K.A., Gleadow, A.J.W., Lovering, J.F., 1989. Thermal annealing of fission tracks in apatite : 4. Quantative modelling techniques and extension to geological timescales. *Chemical Geology* **79**, 155 – 182.

Guilhaumou, N., Gaulier, J.-M., 1991. Détermination de paléotempératures dans les roches-mères du bassin de Paris : étude d'inclusions fluides et implications pour l'histoire thermique du bassin. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, Paris* 313, série II, 773 – 780.

Guilhaumou, N., 1993. Paleotemperatures inferred from fluid inclusions in diagenetic cements: implications for the thermal history of the Paris Basin. *European Journal of Mineralogy* 5, 1217 – 1226.

Guillocheau, F., 1991. Mise en évidence des grands cycles transgression-régression d'origine tectonique dans les sédiments mésozoïques du Bassin de Paris. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 312, 1587 – 1593.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenber, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.- M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinamica Acta* 13, 189 – 246.

Guo Y., Bustin R.M., 1998. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. *International Journal of Coal Geology* 37, 29 – 53.

Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore water of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265 – 1279.

Hanor, J.S., 1994. Origin of saline fluids in sedimentary basins. In Parnell, J., (ed.), *Geofluids: Origin and migration of fluids in sedimentary basins. Geological Society of London Special Publication* 78, 151 – 174.

Hanor, J.S., 2000. Barite-Célestine geochemistry and environment of formation. In C. Alpers, J. Jambor, and K. Norstrom (Eds), *Sulfate minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 193 – 275.

Hanor, J.S., 2004. A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted célestine (SrSO₄) deposits. *Journal of Sedimentary Research* 74, 168 – 175.

Haszeldine, R.S., Cavanagh, A.J., England, G.L., 2003. Effects of oil charge dates and stopping quartz cement: calibration of basin models. *Journal of Geochemical Exploration* 78-79, 373 – 376.

Hautevelle, Y., 2005. Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du Bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. *Thèse de l'Université de Nancy*, 382pp.

Hautevelle Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* **37**, 610 – 625.

Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Elie, M., Trouiller, A., 2007. Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France). *Applied Geochemistry* **22**, 736-759.

Hay, R.L., Lee, M., Kolata, D., Matthews, J.C., Morton, J.P., 1988. Episodic potassic diagenesis of Ordovician tuffs in the Mississippi Valley area. *Geology* **16**, 743 – 747.

Hendry, J.P., 1993. Geological control on regional subsurface carbonate cementation: an isotopic paleohydrologic investigation of middle Jurassic limestones in Central England. In: Horbury, A.D., Robinson, A.G. (Eds.), *Diagenesis and Basin Development*. AAPG Studies in Geology. *American Association of Petroleum Geologists* **36**, 231 – 260.

Hendry, J.P., 1993. Calcite cementation during bacterial manganese, iron and sulphate reduction in Jurassic shallow marine carbonates. *Sedimentology* **40**, 87 – 106.

Hendry, J.P., Trewin, N.H., 1995. Authigenic quartz microfabrics in Cretaceous turbidites: evidence for silica transformation processes in sandstones. *Journal of Sedimentary Research* **65**, 380 – 392.

Henk, A., 1993. Late orogenic basin evolution in the Variscan Internides ; the Saar-Nahe Basin, Southwest Germany. *Tectonophysics* **223**, 273 – 290.

Hertle, M., Littke, R., 2000. Coalification pattern and thermal modeling of the Permian-Carboniferous Saar Basin (SW-Germany). *International Journal of Coal Geology* **42**, 273 – 296.

Hibsch, C., Jarrige, J.-J., Cushing, E.M., Mercier, J., 1995. Palaeostress analysis, a contribution to the understanding of basin tectonics and geodynamic evolution. Example of the Permian/Cenozoic tectonics of Great Britain and geodynamic implications in Western Europe. *Tectonophysics* **252**, 103 – 136.

Hibsch, C., Siebenaller, L., Vennin, E., Cathelineau, M., Techer, I., Fourcade, S., Lavastre, V., Agrinier, P., 2005. Reconstitution des paléo-circulations de fluides et caractérisation des eaux porales actuelles dans le Dogger dans l'environnement du site Andra de Meuse/Haute-Marne par analyses isotopiques couplées (C, O, Sr, Cl) et minéralogiques. Minéralogie, Géochimie Isotopique du Sr, du C et de l'O, Géochimie isotopique du Cl. *Rapport Final Action de Recherche 2004-1*, GdR ForPro, 82 pp.

Hillier, S., 1993. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian basin, Scotland. *Clays and Clay Minerals* **41**, 240 – 259.

Hoareau, G., Monnin, C., Odonne, F., 2010. A study of célestine equilibrium in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater data base. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 3925 – 3937.

Honty, M., Clauer, N., Sucha, V., 2008. Rare-earth elemental systematic of mixed-layered illite-smectite from sedimentary and hydrothermal environments of the Western Carpathians (Slovakia). *Chemical Geology* **249**, 167 – 190.

Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E., Perry, E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments, 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin* **87**, 725 – 737.

Hu, L., Fuhrmann, A., Poelchau, H.S., Horsfield, B., Zhang, Z., Wu, T., Chen, Y., Li, J., 2005. Numerical simulation of petroleum generation and migration in the Qingshui sag, western depression of the Liaohe basin, northeast China. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **89**, 1629 – 1649.

Huault, V., Merzeraud, G., Rauscher, R., Schuler, M., 1995. Palynological variations and sedimentary cycles in the Jurassic from the Paris basin. *Review of Paleobotany and Palynology* **87**, 27 – 41.

Huault, V., Elie, M., Ruck-Mosser, R., 2003. Variabilité spatiale du signal palynologique dans le bassin de Paris à la limite Dogger-Malm. *Comptes Rendus Geoscience* **335**, 401 – 409.

Huc, A. Y., 1976. Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien de l'Est du bassin de Paris. *Revue de l'institut Français du Pétrole* **31**, 933 – 951.

Hunt, J.M., Lewan, M.D., Hennet, R.J.C., 1991. Modeling oil generation with time temperature index graphs based on the Arrhenius equation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **75**, 795 – 807.

Hurford, A.J., Green, P.F., 1983. The zeta age calibration of fission-track dating. *Isotopic Geoscience* **1**, 285 – 317.

Hurford, A.J., 1990. Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the Fission Track Working Group of the I.U.G.S. Subcommittee on Geochronology. *Chemical Geology* **80**, 171 – 178.

IAEA, 2000. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications Ed. Mook, W.G., Volume 2: Atmospheric Water.

IAEA, 2000. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications Ed. Mook, W.G., Volume 4: Groundwater.

ICCP, 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* **77**, 349 – 358.

ICCP, 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* **80**, 459 – 471.

Inoue, A., Kohyama, N., Kitagawa, R., Watanabe, T., 1987. Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. *Clays and Clay Minerals* **35**, 111 – 120.

ISO 7404-2, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals — Part 2: Methods of preparing coal samples. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, 12 pp.

ISO 7404-5, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals — Part 5: Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, 14 pp.

Izart, A., Le Roux, J., Durand, M., Clermonté, J., 1998. Evolution géodynamique et thermique des bassins permien et carbonifères de Lorraine occidentale. Rapport ANDRA, D RP 0GES 98-001, 51 pp.

Izart, A., Palain, C., Malartre, F., Fleck, S., Michels, R., 2005. Paléoenvironnements, paléoclimates et séquences de Westphalien des dépôts de la Lorraine carbonifère (Carbonifère, NE France). *Bulletin de la Société Géologique de France* **176**, 301 – 315.

Jeannette, D., Mertz, J.-D., 1987. Episodes tectoniques et hydrothermaux successifs dans la région de Plombières-les-Bains (Vosges, France). *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 379 – 385.

Jébrak, M., 1984. Histoire naturelle des minéralisations filoniennes à fluorine-barytine, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 400 pp.

Jochum, K.P., Scholtz, D., Stoll, B., Weis, U., Wilson, S.A., Yang, Q., Schwalb, A., Börner, N., Jacob, D., Andreae, M., 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology* **318-319**, 31 – 44.

Johannesson, K. H., 2005. Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Springer, Water Science and Technology Library, Dordrecht.

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., Hesselbo, S.P., 1994a. Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3061 – 3074.

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., 1994b. Strontium isotopes in Early Jurassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1285 – 1301.

Joseph, D., Leghu, J., Touray, J.C., 1973. Un témoin d'une activité géothermique au Lias dans le Morvan: le filon René-Bis (La Petite-Verrière, Saône-et-Loire). *Bulletin du Bureau de Recherche Géologique et Minière* **2**, 389 – 401.

Joseph, C., Torres, M.E., Martin, R.A., Haley, B.A., Pohlman, J.W., Riedel, M., Rose, K., 2012. Using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of modern and paleoseep carbonates from northern Cascadia to link modern fluid flow to the past. *Chemical Geology*, in press.

Kaplan, I. R., Galperin, Y., Lu, S-T., Lee, R-P., 1997. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. *Organic Geochemistry* **27**, 289 – 317.

Kars, M., Aubourg, C., Pozzi, J.P., 2011. Low temperature magnetic behaviour near 35 K in unmetamorphosed claystones. *Geophysical Journal International* **186**, 1029 – 1035.

Kars, M., 2012. Calibration and Application of the MagEval geothermometer in sedimentary rocks. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 374 pp.

Kars, M., Aubourg, C., Pozzi, J-P., Janots, D., 2012. Continuous production of nanosized magnetite through low grade burial, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**, Q08Z48, doi:10.1029/2012GC004104.

Ketcham, R.A., Donelick, R.A., Donelick, M.B., 2000. AFTSolve: A program for multi-kinetic modeling of apatite fission-track data. *Geological Materials Research* **2**, 1 – 32.

Ketcham, R.A., Donelick, R.A., Carlson, W. D., 1999. Variability of apatite fission-track annealing kinetics: III. Extrapolation to geological time scales. *American Mineralogist* **84**, 1235 – 1255.

Ketcham, R.A., 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Review in Mineralogy and Geochemistry* **58**, 275 – 314.

Ketcham R.A., Carter A., Donelick R.A., Barbarand J., Hurford A.J., 2007. Improved modeling of fission-track annealing in apatite. *American Mineralogist* **92**, 799 – 810.

Kharaka, Y.K., Carothers, W.W., 1986. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, eds J. C. Fritz and P. Fontes, volume 2, pp. 305-360. Elsevier, Amsterdam.

- Kharaka, Y.K., Maest, A.S., Carothers, W.W., Law, L.M., Lamothe, P.J., Fries, T.L., 1987. Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi salt dome basin, U.S.A. *Applied Geochemistry* **2**, 543 – 561.
- Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., 1992. Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins, in Clauer, N. and Chaudouri, S., eds., *Isotope signatures and sedimentary records: Germany*, Springer-Verlag, p. 441 – 466.
- Kim, J.H., Torres, M.E., Haley, B.A., Kastner, M., Pohlman, J.W., Riedel, M., Lee, Y.J., 2012. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the Northern Cascadia accretionary margin. *Chemical Geology* **291**, 152 – 165.
- Kita, I., Taguchi, S. and Matsubaya, O., 1985. Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34 – 93 °C. *Nature* **314**, 83 – 84.
- Knauth, L.P., Beeunas, M.A., 1986. Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 419 – 433.
- Korsch, R.J., Schafer, A., 1995. The Permo-Carboniferous Saar-Nahe Basin, South-West Germany and North-East France, basin formation and deformation in a strike slip regime. *Geologische Rundschau* **84**, 293 – 318.
- Kostov, I., 1968. *Mineralogy* (Oliver and Boyd, Edinburgh and London), 587 pp.
- Kroeger, K.F., Ondrak, R., di Primio, R., Horsfield, B., 2008. A three-dimensional insight into the MacKenzie Basin (Canada): Implications for the thermal history and hydrocarbon generation potential of Tertiary deltaic sequences. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **92**, 225 – 247.
- Krüger, Y., Stoller, P., Ricka, J., Frenz, M., 2007. Femtosecond lasers in fluid-inclusion analysis: overcoming metastable phase states. *European Journal of Mineralogy* **19**, 693 – 706.
- Krüger, Y., Marti, D., Hidalgo Staub, R., Fleitmann, D., Frenz, D., 2011. Liquid-vapour homogenisation of fluid inclusions in stalagmites: Evaluation of a new thermometer for paleoclimate research. *Chemical Geology* **289**, 39 – 47.
- Kübler, B., Jaboyedoff, M., 2000. Illite Crystallinity. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **331**, 75 – 89.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'institut français du pétrole* **53**, 421 – 437.

Lampe, C., Person, M., Nöth, S., Ricken, W., 2001. Episodic fluid flow within continental rift basins: Some insights from field data and mathematical models of the Rhinegraben. *Geofluids* **1**, 42 – 52.

Lampe, C., Person, M., 2002. Advective cooling within sedimentary rift basins: application to the Upper Rhinegraben (Germany). *Marine and Petroleum Geology* **19**, 361 – 375.

Lancelot, J., Vella, V., 1989. Datation U-Pb liasique de la pechblende de Rabejac. Mise en évidence d'une préconcentration uranifère permienne dans le bassin de Lodève (Hérault). *Bulletin de la Société Géologique de France* **8**, 309 – 315.

Lancelot, J.R., De Saint André, B., De la Boisse, H., 1984. Systématique U-Pb et évolution du gisement d'Uranium de Lodève (France). *Mineralium Deposita* **19**, 44 – 53.

Landais, P., Elie, M., 1997. Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. In : EDPSciences (Ed.), Etude de l'est du bassin Parisien. *Actes des Journées Scientifiques CNRS/Andra, Bar-le-Duc*, 35 – 61.

Lander, R.H., Bonnell, L.M., 2010. A model for fibrous illite nucleation and growth in sandstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **94**, 1161 – 1187.

Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M. Lithologie, hydrodynamisme et thermicité dans le système sédimentaire multicouche recoupé par les forages Andra de Montiers-sur-Saulx (Meuse). *Bulletin de la Société Géologique de France*, accepté.

Landström, O., Tullborg, E., 1990. The influence of fracture mineral/groundwater interaction on the mobility of U, Th, REE and other trace elements. SKB Technical Report, TR 90-37, SKB, Stockholm, Sweden.

Langford, F., Blanc-Valleron, M., 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **74**, 799 – 804.

Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Baradat, J., Lacharpagne, J.C., 1996. Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series: late-stage diagenesis of the lower Permian Rotligend sandstone reservoir, offshore of the Netherlands. *Journal of Sedimentary Petrology* **66**, 501 – 518.

Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabere, A., Meunier, A., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Minerals* **37**, 1 – 22.

Laslett, G.M., Green, P.F., Duddy, I.R., Gleadow, A.J.W., 1987. Thermal annealing of fission tracks in apatite : 2. A quantitative analysis. *Chemical Geology* **65**, 1 – 13.

- Lasseur, E., 2007. La craie du Bassin de Paris (Cénomaniens-Campaniens, Crétacé supérieur). Sédimentologie de faciès, stratigraphie séquentielle et géométrie 3D. *Thèse de l'Université de Rennes 1*, 435 pp.
- Lathuilière, B., 2000a. Reef building corals of Lower Bajocian of France. Part I. *Geobios* **33**, 51 – 72.
- Lathuilière, B., 2000b. Reef building corals of Lower Bajocian of France. Part I. *Geobios* **33**, 153 – 181.
- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4949 – 4961.
- Lavastre, V., Le Gal La Salle, C., Michelot, J.L., Giannesini, S., Benedetti, L., Lancelot, J., Lavielle, B., Massault, M., Thomas, B., Gilabert, E., Bourlès, D., Clauer, N., Agrinier, P., 2010. Establishing constraints on groundwater ages with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France. *Applied Geochemistry* **25**, 123 – 142.
- Lavastre, V., Ader, M., Buschaert, S., Petit, E., Javoy, M., 2011. Water circulation control on carbonate- $\delta^{18}\text{O}$ records in a low permeability clay formation and surrounding limestones: The Upper Middle Jurassic–Oxfordian sequence from the eastern Paris basin, France. *Applied Geochemistry* **26**, 818 – 827.
- Laverret, E., Patrier, P., Beaufort, D., Kister, P., Bruneton, P., Clauer, N., 2006. Mineralogy and geochemistry of the host-rock alterations associated with the Shea-Creek unconformity-type uranium deposit (Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada). Part 1 : Spatial variation of illite properties. *Clays and Clay Minerals* **54**, 275 – 294.
- Lecocq, D., 2002. Signature géochimique de paléocirculations aqueuses dans la calcite de remplissage de fractures de massifs argileux peu perméables et de leurs encaissants. Exemples pris sur les sites de Bure, Tournemire et Suisse du Nord. *Thèse de l'Ecole des Mines de Paris*, 196 pp.
- Lécuyer, C., Reynard, B., Grandjean, P., 2004. Rare earth element evolution in Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatite. *Chemical Geology* **204**, 63 – 102.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 295 – 302.
- Lee, J.Y., Marti, K., Severinghaus, J.P., Kawamura, K., Yoo, H.S., Lee, J.B., Kim, J.S., 2006. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4507 – 4512.

Lefort, A., Lathuilière, B., Carpentier, C., Huault, V., 2011. Microfossil assemblages and relative sea-level fluctuations in a lagoon at the Oxfordian/Kimmeridgian boundary (Upper Jurassic) in the eastern part of the Paris Basin. *Facies* **57**, 649 – 662.

Lewis, A.J., Koninou, A., Yardley, B.W.D., Palmer, M.R., 1998. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 657 – 663.

Ling, H.F., Chen, X., Li, D., Wang, D., Shields-Zhou, G.A., Zhu, M., 2012. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Georges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater. *Precambrian Research*, in press.

Lerouge, C., Grangeon S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier P., Guerrot, C., Widory D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., Buschaert, S., 2011. Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian-Oxfordian clayey formation of Bure (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2633 – 2963.

Le Roux, J., 1980. La tectonique de l'aurole orientale du Bassin de Paris. Ses relations avec la sédimentation. *Bulletin de la Société géologique de France* **4**, 655 – 662.

Le Roux, J., Harmand, D., 1998. Contrôle morphostructural de l'histoire d'un réseau hydrographique : le site de capture de la Moselle. *Geodinamica Acta* **11**, 149 – 162.

Le Roux, J., 2000. Structuration du Nord-est du Bassin e Paris. *Bulletin d'information des géologues du Bassin de Paris* **37**, 13 – 34.

Le Roux, J., Harmand, D., 2003. Origin of the hydrographic network in the Eastern Paris Basin and its border massifs. Hypothesis, structural, morphologic and hydrographic consequences. *Géologie de la France* **1**, 105 – 110.

Le Solleuz, A., 2003. Modélisation thermo-mécanique et stratigraphie de la genèse et de l'évolution d'un bassin sédimentaire intraplaque. Exemple du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Rennes 1*, 237 pp.

Le Solleuz, A., Doin, M.P., Robin, C., Guillocheau, F., 2004. From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. *Tectonophysics* **386**, 1 – 27.

Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., Fleck, S., Faure, P., 1998. Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction – application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel* **81**, 747 – 755.

Liewig, N., Clauer, N., Sommer, F., 1987. Rb-Sr and K-Ar dating of clay diagenesis in Jurassic sandstone reservoirs, North Sea. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **71**, 1467 – 1474.

Liewig, N., Clauer, N., 2000. K-Ar dating of varied microtextural illite in Permian gas reservoirs, northern Germany. *Clay Minerals* **35**, 271 – 281.

Littke, R., Büker, C., Hertle, M., Karg, H., Stroetmann-Heinen, V., Oncken, O.L., 2000. Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe. In: Orogenic processes: quantification and modeling in the Variscan Belt (Franke, W., Haak, V., Oncken, O., Tanner, D., Eds.), *Geological Society, London, Special publications* **179**, 231 – 255.

Linard, Y., Vinsot, A., Vincent, B., Delay, J., Wechner, S., De La Vaissière, R., Scholz, E., Garry, B., Lundy, M., Cruchaudet, M., Dewonck, S., Vigneron, G., 2011. Water flow in the Oxfordian and Middle Jurassic limestone around the Meuse/Haute-Marne Underground Research Laboratory. *Physics and chemistry of the Earth* **36**, 1450 – 1468.

Longerich, H.P., Jackson, S.E., Günther, D., 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 899 – 904.

Lucazeau, F., Le Douaran, S., 1985. The blanketing effect of sediments in basins formed by extension : a numerical model. Application to the Gulf of Lion and Viking graben. *Earth and Planetary Science Letters* **74**, 92 – 102.

Lucazeau, F., Vasseur, G., 1989. Heat flow density data from France and surrounding margins. *Tectonophysics* **164**, 251 – 258.

Lynn Ingram, B., Conrad, M.E., Ingle, J.C., 1996. Stable isotope and salinity systematics in estuarine waters and carbonates: San Francisco Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 455 – 467.

Macchi, L., 1987. A review of sandstone illite cements and aspects of their significance to hydrocarbon exploration and development. *Journal of Geology* **22**, 333 – 345.

MacKenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, sterane and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1709 – 1721.

MacKenzie, A. S., Lewis, C. A., Maxwell, J. R., 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. IV. Laboratory thermal alteration studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2369 – 2376.

- MacKenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* **217**, 491 – 504.
- MacKenzie, A. S., McKenzie, D., 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geological Magazine* **120**, 417 – 528.
- MacKenzie, A.S., Beaumont, C., McKenzie, D.P., 1984. Estimation of the kinetics of geochemical reactions with geophysical models of sedimentary basins and applications. *Organic Geochemistry* **6**, 875 – 884.
- Madsen, H.B., Stemmerik, L., Surlyk, F., 2010. Diagenesis of silica-rich mound-bedded chalk, the Coniacian Arnager Limestone, Denmark. *Sedimentary Geology* **223**, 51 – 60.
- MacRae, N.D., Nesbitt, H.W., Krongerg, B.I., 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science letters* **109**, 585 – 591.
- Maes, P., 2002. Circulations de fluides et interactions eau/roche passées et actuelles dans la pile sédimentaire du site de Meuse/Haute-Marne: apport des isotopes du Sr et conséquences. *Thèse de l'Université de Montpellier*, 308 pp.
- Marchal, C., 1983. Le gîte salifère keupérien de Lorraine-Champagne et les formations associées. Etude géométrique. Implications génétiques. *Thèse de l'Université de Nancy, Sciences de la Terre*, mémoire n°44.
- Marty, B., Dewonck, S., France-Lanord, C., 2003. Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes. *Nature* **425**, 55 – 58.
- Marzi, R., Rullkötter, J., Perriman, W.S., 1990. Application of the change of sterane isomer ratios to the reconstruction of geothermal histories: implications of the results of hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry* **16**, 91 – 102.
- Matray, J.M., Fontes, J.C., 1990. Origin of the oil-field brines in the Paris Basin. *Geology* **18**, 501 – 504.
- Matray, J.M., Lambert, M., Fontes, J.C., 1994. Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Middle Jurassic aquifer of the Paris Basin, France. *Applied Geochemistry* **9**, 297 – 309.
- Masclé, A., 1990. Géologie pétrolière des bassins permien français. Comparaison avec les bassins permien du Nord de la France. *Chroniques de la recherche minière* **499**, 69 – 86.
- Mazurek, M., 1999. Evolution of gas and aqueous fluid in low-permeability argillaceous rocks during uplift and exhumation of the central Swiss Alps. *Applied Geochemistry* **15**, 211 – 234.

Mazurek, M., Hurford, A.J., Leu, W., 2006. Unravelling the multi-stage burial history of the Swiss Molasse Basin: integration of apatite fission track, vitrinite reflectance and biomarker isomerization analysis. *Basin Research* **18**, 27 – 50.

Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T., Waber, N., Buschaert, S., De Cannière, P., De Craen, M., Gautschi, A., Savoye, S., Vinsot, A., Wemaere, I., Wouters, L., 2011. Natural tracer profiles across argillaceous formations. *Applied Geochemistry* **26**, 1035 – 1064.

McGarry, S., Bar-Matthews, M., Matthews, A., Vaks, A., Schilman, B., Ayalon, A., 2004. Constraints on hydrological and paleotemperatures variations in the Eastern Mediterranean region in the last 140 ka given by the δD values of speleothem fluid inclusions. *Quaternary Science Reviews* **23**, 919 – 934.

Mégnién, C., 1980. Tectogenèse du Bassin de Paris : étapes de l'évolution du bassin. *Bulletin de la Société géologique de France* **4**, 669 – 680.

Mégnién, C., Mégnién, F., Debrand-Passard, S., 1980. Synthèse Géologique du Bassin de Paris. *Mémoires du B.R.G.M.*, **101**, **102**, **103**, Orléans, 460 pp.

Ménétrier, C., 2005. Modélisation thermique appliqué aux bassins sédimentaires. Bassins de Paris (France) et Bassin de Sabinas (Mexique). *Thèse de l'Université de Nancy*, 274 pp.

Ménétrier, C., Elie, M., Martinez, L., Le Solleuz, A., Disnar, J.R., Robin, C., Guillocheau, F., Rigollet, C., 2005. Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques. *Comptes Rendus Geoscience* **337**, 1323 – 1330.

Michard, A., Albarède, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **55**, 51 – 60.

Michard, A., 1989. Rare earth element systematic in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 745 – 750.

Milliken, K.L., 1979. The silicified evaporite syndrome – two aspects of silicification history of former evaporite nodules from southern Kentucky and northern Tennessee. *Journal of Sedimentary Petrology* **49**, 245 – 256.

Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Négrel, P., Sanjuan, B., 2011. Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology* **283**, 226 – 241.

Monnier, G., Turc, L., Jeanson-Luusinang, C., 1962. Une méthode de fractionnement densimétrique par centrifugation des matières organiques du sol. *Annales Agronomiques* **13**, 55 – 63.

- Moore, C.H., 1989. Carbonate diagenesis and porosity. Elsevier, Amsterdam, 338 pp.
- Moreau, M.G., Ader, M., Enkin, R., 2005. The remagnetization of clay-rich rocks in sedimentary basins : low-temperature experimental formation of magnetic carriers in natural sample. *Earth and Planetary Science Letters* **230**, 193 – 210.
- Mosser, C., Gall, J.-C., Tardy, Y., 1972. Géochimie des illites du grès à Voltzia du (Buntsandstein supérieur) des Vosges du Nord, France. *Chemical Geology* **9**, 157 – 177.
- Mossman, J.R., Clauer, N., Liewig, N., 1992. Dating thermal anomalies in sedimentary basins: the diagenesis history of clay minerals in the Triassic sandstones of the Paris Basin, France. *Clay Minerals* **27**, 211 – 226.
- Mukhopadhyay, P.K., 1992. Maturation of organic matter as revealed by microscopic methods: Applications and limitations of vitrinite reflectance, and continuous spectral and pulsed laser fluorescence spectroscopy. In: Wolf, K.H., Chilingar, G.V. (Eds.), Diagenesis III. *Developments in sedimentology* **47**, Elsevier, 435 – 674.
- Mukhopadhyay, P. K., 1994. Vitrinite reflectance as maturity parameter - applications and limitations: a review, in Mukhopadhyay, P. K. , Dow , W.G. (Eds.), American Chemical Society Symposium Series Book.Vitrinite Reflectance as Maturity Parameters: Applications and Limitations, *American Chemical Society Publication*, Symposium Series Volume 570, Washington D. C., pp. 1 – 24.
- Müller, A.B., Strauss, H., Hartkopf-Fröder, C., Littke, R., 2006. Reconstructing the evolution of the latest Pennsylvanian-earliest Permian lake Odernheim based on stable isotope geochemistry and palynofacies: A case study from the Saar-Nahe Basin, Germany. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**, 204 – 224.
- Muxworthy, A.R., McClelland, E., 2000. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. *Geophysical Journal International* **140**, 101 – 114.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., Tait, J.M., 1984. Interstratified clays as fundamental particles. *Science* **225**, 923 – 925.
- Négre, P., Casanova, J., Brulhet, J., 2006. REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *Journal of Sedimentary Research* **76**, 605 – 617.
- Northdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 263 – 283.

- Nzoussi-Mbassani, P., Copard, Y., Disnar, J.R., 2005. Vitrinite recycling: diagnostic and reflectance changes during weathering and reburial. *International Journal of Coal Geology* **61**, 223 – 239.
- Odin, G.S. and 35 collaborators, 1982. Interlaboratory standards for dating purposes, in Odin, G. S. (Ed.), *Numerical Dating in Stratigraphy*, Part 1, John Wiley and Sons, Chichester, 123 – 148.
- Olivarez A.M., Owen R.M., 1991. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal inputs to the oceans. *Chemical Geology* **92**, 317 – 328.
- Olivier, N., Boyet, M., 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge- microbialite reefs. *Chemical Geology* **230**, 105 – 123.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 709 – 729.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry: from molecular fossils to prokaryotic membranes. *Trends in Biological Sciences* **7**, 236 – 239.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American* **251**, 44 – 51.
- Ourisson, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: A Novel Class of Bacterial Lipids. *Accounts of Chemical Research* **25**, 403 – 408.
- Pagel, M., Braun, J.J., Disnar, J.R., Martinez, L., Renac, C., Vasseur, G., 1997. Thermal history constraints from studies of organic matter, clay minerals, fluid inclusions, and apatite fission tracks at the Ardèche paleo-margin (BA1 drill hole, GPF program), France. *Journal of Sedimentary Research* **67**, 235 – 245.
- Palmer, M.R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 285 – 298.
- Papoulis, D., Tsolis-Katagas, P., 2008. Formation of alteration zones and kaolin genesis, Limnos Island, northeast Aegean Sea, Greece. *Clay Minerals* **43**, 631 – 646.
- Parnell, J., Watt, G., Chen, H., Wycherley, H., Boyce, A., Elmore, D., Blumstein, R., Engel, M., Gree, P., 2004. Kaolin polytype evidence for a hot-fluid pulse along Caledonian thrusts during rifting of the European Margin. *Mineralogical Magazine* **68**, 419 – 432.
- Pattan, J.N., Pearce, N.J.G., Mislankar, P.G., 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology* **221**, 260 – 278.

- Patrier, P., Beaufort, D., Bril, H., Bonhomme, M., Fouillac, A.M., Aumaitre, R., 1997. Alteration-mineralization at the Bernardan U deposit (Western Marche, France); the contribution of alteration petrology and crystal chemistry of secondary phases to a new genetic model. *Economic Geology* **92**, 448 – 467.
- Pellenard, P., Deconinck, J.F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., Vigneron, G., 1999. Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du Bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **328**, 807 – 813.
- Pellenard, P., Deconinck, J.F., Huff, W.D., Thierry, J., Marchand, D., Trouiller, A., 2003. Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits of the Paris Basin and the South-Eastern Basin of France. *Sedimentology* **50**, 1035 – 1060.
- Pellenard, P., Deconinck, J.F., 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *Comptes Rendus Geoscience* **338**, 854 – 866.
- 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., Zabek, J., 1991. Paris Basin, (interior intracratonic basins). *American Association of Petroleum Geologists Memoir* **51**, 633 – 679.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **70**, 318 – 329.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker guide, volume 2: Biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and earth history, Cambridge University Press, 2nd Edition, 1155 pp.
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chemical Geology* **14**, 285 – 304.
- Pin, C., Joannon, S., Bosq, C., Le Fèvre, B., Gauthier, P.-J., 2003. Precise determination of Rb, Sr, Ba, and Pb in geological materials by Isotope Dilution and ICP-Quadrupole Mass Spectrometry following selective separation of the analytes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 135 – 141.
- Pingitore, N.E., 1982. The role of diffusion during carbonate diagenesis. *Journal of Sedimentary Research* **52**, 27 – 39.
- Pinti, D.L., Marty, B., Andrews, J.N., 1997. Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology* **25**, 111 – 114.

Pisapia, C., Deschamps, P., Hamelin, B., Battani, A., Buschaert, S., David, J., 2011. U/Pb dating of geodic calcites: A tool for paleohydrological reconstructions. *Goldschmidt abstract, international conference*.

Pollastro, R.M., Barker, C.E., 1986. Application of clay-minerals, vitrinite reflectance, and fluid inclusions studies to the thermal and burial history of the Pinedale anticline, Green River Basin, Wyoming. In Gautier, D.L. (Ed.): Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis: SEPM, Special Publication **32**, 73 – 83.

Poulet, M., Espitalié, J., 1987. Hydrocarbon migration in the Paris Basin. In: Doligez, B. (Ed.), Migration of hydrocarbons in sedimentary basins. *2nd IFP Exploration Research Conference*, Paris, 1987, Editions Technip, 131 – 171.

Prijac, C., Doin, M.P., Gaulier, J.M., Guillocheau, F., 2000. Subsidence of the Paris Basin and its bearing on the late Variscan lithosphere evolution: a comparison between Plate and Chablis models. *Tectonophysics* **323**, 1 – 38.

Prinzhofer, A., Girard, J. P., Buschaert, S., Huiban, Y., Noirez, S., 2009. Chemical and isotopic characterization of hydrocarbon gas traces in porewater of very low permeability rocks: The example of the Callovo-Oxfordian argillites of the eastern part of the Paris Basin. *Chemical Geology* **260**, 269 – 277.

Prokoph, A., Shields, G.A., Veizer, J., 2008. Compilation and time-series analysis of a marine carbonate $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ database through Earth history. *Earth-Science Reviews* **87**, 113 – 133.

Quesnel, F., 2003. Paleoweathering and paleosurfaces from northern and eastern France to Belgium and Luxembourg: geometry, dating and geodynamic implications. *Géologie de la France* **1**, 95 – 104.

Rebeix, R., Le Gal La Salle, C., Michelot, J.L., Verdoux, P., Noret, A., Monvoisin, G., Ganesinni, S., Lancelot, J., Simler, R., 2011. Tracing the origin of water and solute transfers in deep groundwater from Oxfordian, Dogger and Trias formations in the east of the Paris Basin – France. *Physics and chemistry of the Earth* **36**, 1496 – 1510.

Respaut, J.P., Cathelineau, M., Lancelot, J.R., 1991. Multistage evolution of the Pierres plantées uranium ore deposit (Margeride, France): Evidence from mineralogy and U-Pb systematic. *European Journal of Mineralogy* **3**, 85 – 103.

Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* **155**, 233 – 241.

Reynolds, R. C., 1985. NEWMOD — A computer program for the calculation of one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. 8 Brook Rd, Hanover, NH, USA.

Robert, P., 1985. Histoire géothermique et diagénèse organique. *Bulletin des centres de recherches exploration-production elf-aquitaine*, Editions Technip, mémoire **8**, 345 pp.

Robin, C., 1997. Mesure stratigraphique de la déformation : Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Rennes 1*, 293 pp.

Robin, C., Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Dromart, G., Gaulier, J.-M., Prijac, C., 2000. Echelles de temps et d'espace du contrôle tectonique d'un bassin flexural intracratonique : le Bassin de Paris. *Bulletin de la Société géologique de France* **171**, 181 – 196.

Rousset, D., 2002. Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 281 pp.

Rousset, D., Clauer, N., 2003. Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K-Ar and Rb-Sr) study. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **145**, 182 – 198.

Rowan, C.J., Roberts, A.P., Broadbent, T., 2009. Reductive diagenesis, magnetite dissolution, greigite growth and paleomagnetic smoothing in marine sediments: a new view. *Earth and Planetary Science Letters* **277**, 223 – 235.

Rude, P.D., Aller, R.C., 1991. Fluorine mobility during early diagenesis of carbonate sediment: An indicator of mineral transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2491 – 2509.

Sakata, S., Akiyama, M., 1989. Steroid and hopanoid hydrocarbons in the Miocene formations from the MITI-Hamaynchi borehole in northern Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal* **23**, 237 – 244.

Samuel, J., Rouault, R., Besnus, Y., 1985. Analyse multi-élémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analysis* **13**, 312 – 317.

Sandström, B., Tullborg, E.L., 2009. Episodic fluid migration in the Fennoscandian Shield recorded by stable isotopes, rare earth elements and fluid inclusions in fracture minerals at Forsmark, Sweden. *Chemical Geology* **266**, 126 – 142.

Sano, Y., Terada, K., Fukuoka, T., 2002. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: lack of matrix dependency. *Chemical Geology* **184**, 217 – 230.

Sant'Anna, L.G., Clauer, N., Cordani, U.G., Riccomini, C., Velazquez, V.F., Liewig, N., 2006. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Parana Basin, South America. *Chemical Geology* **230**, 1 – 21.

Savin, S.M., 1967. Oxygen and hydrogen isotope ratios in sedimentary rocks and minerals. PhD thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, 213 pp.

Savin, S.M., Lee, M., 1988. Isotopic studies of phyllosilicates. In Bailey S.W. (Ed.): Hydrous phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy* **19**, 189 – 223.

Schegg, R., Comford, C., Leu, W., 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.

Scherer, M., Seitz, H., 1980. Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis. *Chemical Geology* **28**, 279 – 289.

Schieber, J., 1988. Redistribution of rare-earth elements during diagenesis of carbonate rocks from the mid-Proterozoic Newland formation, Montana, U.S.A.. *Chemical Geology* **69**, 111 – 126.

Schlegel, A., Brockamp, O., Clauer, N., 2007. Response of clastic sediments to episodic hydrothermal fluid flows in intramontane troughs: a case study from Black Forest, Germany. *European Journal of Mineralogy* **19**, 833 – 848.

Scott, A.C., 1989. Observations on the nature and origin of fusain. *International Journal of Coal Geology* **12**, 443 – 475.

Scott, A. C., Glasspool, I. J., 2007. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. *International Journal of Coal Geology* **70**, 53 – 66.

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. (Ed.), *Advances In Organic Geochemistry* 1979, Pergamon Press, Oxford, pp. 229-237.

Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* **A32**, 751 – 767.

- Shepherd, T.J., Naden, J., Chenery, S.R., Milodowski, A.E., Gillespie, M.R., 2000. Chemical analysis of paleogroundwaters: a new frontier for fluid inclusion research. *Journal of Geochemical Exploration* **69-70**, 415 – 418.
- Sheppard, S.M.F., 1986. Characterization and Isotopic Variations in Natural Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **16**, 165 – 183.
- Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* **175**, 29 – 48.
- Small, J.S., Hamilton, D.L., Habesch, S., 1992. Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones 2: mechanism of illite formation and controls on morphology. *Journal of Sedimentary Petrology* **62**, 520 – 529.
- Spötl, C., Matter, A., Brévar, O., 1993. Diagenesis and pore water evolution in the Keuper reservoir, Paris Basin (France). *Journal of Sedimentary Petrology* **63**, 909 – 928.
- Stchépinsky, V., Lemoine, M., Goguel, J., 1959. Carte géologique de la France au 1/50 000^e. Feuille de Saint-Dizier, n° 226.
- Steiger, R.H., Jager, E., 1977. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* **36**, 359 – 362.
- Stollhofen, H., Stannistreet, I.G., 1994. Interaction between bimodal volcanism, fluvial sedimentation and basin development in the Permo-Carboniferous Saar-Nahe Basin (South-West Germany). *Basin Research* **6**, 245 – 267.
- Sucha, V., Kraus, I., Gerthofferova, H., Petes, J., Serekova, M., 1993. Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. *Clay Minerals* **28**, 43 – 53.
- Sunagawa, I., 1994. Nucleation, growth and dissolution of crystals during sedimentogenesis and diagenesis, in K. H. Wolf and G. V. Chilingarian, eds., *Diagenesis IV: Developments in Sedimentology* **51**, chapter 2, 19 – 47.
- Suzuki, N., 1984. Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters: epimerization of sterane and hopane. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2273 – 2282.
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **74**, 1559 – 1570.

Sykorova, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite-ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* **62**, 85 – 106.

Tanaka, K., Takahashi, Y., Shimizu, H., 2007. Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: An examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* **583**, 303 – 309.

Tarantola, A., Mullis, J., Vennemann, T., Dubessy, J., de Capitani, C., 2007. Oxidation of methane at the CH₄/H₂O – (CO₂) transition zone in the external part of the Central Alps, Switzerland: Evidence from stable isotope investigations. *Chemical Geology* **237**, 329 – 357.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell (Oxford), 312pp.

Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Bonnot, A., 2010. Complément au rapport sur la détermination des ammonites du Callovien-Oxfordien (Jurassique moyen-supérieur) et calibrage biochronostratigraphique des unités lithologiques traversées par les forages Andra 2007-2008 - Synthèse bio-chronostratigraphique - Zone de transposition - Secteur Meuse - Haute-Marne - Est du Bassin de Paris. Document Andra n° D.RP.FSMG.10.0001, 43 pp.

Thiry, M., Quesnel, F., Yans, J., Wyns, R., Vergari, A., Theveniaut, H., Simon-Coinçon, R., Ricordel, C., Moreau, M.G., Giot, D., Dupuis, C., Bruxelles, L., Barbarand, J., Baele, J.M., 2006. Continental France and Belgium during the early Cretaceous : paleoweathering and paleolandforms. *Bulletin de la Société Géologique de France* **177**, 155 – 175.

Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzel, A., Dressman, H., 2004. The impact of the Jurassic hydrothermal activity on zircon fission track data from the southern Upper Rhine Graben area. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **84**, 257 – 269.

Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G., Oudin, J.L., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early toarcian shales, Paris Basin, France. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **55**, 2177 – 2193.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, New York, 699 pp.

Tissot, B.P., Pelet, R., Ungerer, Ph., 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices and kinetics of oil and gas generation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **71**, 1445 – 1466.

Tobin, R.C., Claxton, B.L., 2000. Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: A new calibration of old techniques. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **84**, 1647 – 1665.

Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Lane, M., MacKenzie, F.T., 1995. Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems. *Sedimentary Geology* **95**, 11 – 37.

Trouiller, A., 2006. Le Callovo-Oxfordien du bassin de Paris : du contexte géologique à la modélisation de ses propriétés. *Comptes Rendus Géoscience* **338**, 815 – 823.

Ulmer-Scholle, D.S., Scholle, P.A., Brady, P.V., 1993. Silicification of evaporites in Permian (Guadalupian) back-reef carbonates of the Delaware Basin, West Texas and New Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology* **63**, 955 – 965.

Ungerer, P., Espitalié, J., Marquis, F., Durand, B., 1986. Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures. Application to the case of the Gironville well (France), in Burrus, J. (Ed.), *Thermal modeling in sedimentary basins*, Editions Technip, Paris, pp. 531 – 546.

Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry* **16**, 1 – 25.

Uysal, I.T., Golding, S.D., 2003. Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia: implications for physico-chemical environments of fluids during illitization. *Chemical Geology* **193**, 167 – 179.

Uysal, I.T., Zhao, J.X., Golding, S.D., Lawrence, M.G., Glikson, M., Collerson, K.D., 2007. Sm-Nd dating and rare-earth element tracing of calcite: Implications for fluid-flow events in the Bowen Basin, Australia. *Chemical Geology* **238**, 63 – 71.

Van Duin, A.C.T., Sinnunghe Damsté, J.S., Koopmans, M.P., Van De Graaf, B., De Leeuw, J.W., 1997. A kinetic calculation method of homohopane maturation: Application in the reconstruction of burial histories of sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2409 – 2429.

Van Graas, G., Baas, J.M.A., van de Graaf, B., Leeuw, J.W., 1982. Theoretical organic geochemistry I. The thermodynamic stability of several cholestane isomers calculated by molecular mechanics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2399 – 2402.

Varma, A.K., 1996. Facies control on the petrographic composition of inertinite coals. *International Journal of Coal Geology* **30**, 327 – 335.

Vecsei, A., Düringer, P., 2003. Sequence stratigraphy of Middle Triassic carbonates and terrigenous deposits (Muschelkalk and Lower Keuper) in the SW Germanic Basin: maximum flooding versus maximum depth in intracratonic basins. *Sedimentary Geology* **160**, 81 – 105.

Velde, B., Renac, C., 1996. Smectite to illite conversion and K-Ar ages. *Clay Minerals* **31**, 25 – 32.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* **161**, 59 – 88.

Vincent, B., 2001. Sédimentologie et Géochimie de la diagenèse des carbonates : Application au Malm de la bordure Est du Bassin de Paris. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, 323 pp.

Vincent, B., Rambeau, C., Emmanuel, L., Loreau, J.P., 2006. Sedimentology and trace element geochemistry of shallow-marine carbonates: an approach to paleoenvironmental analysis along the Pagny-sur-Meuse Section (Upper Jurassic, France). *Facies* **52**, 69 – 84.

Vincent, B., Emmanuel, L., Houel, P., Loreau, J.-P., 2007. Geodynamic control on carbonate diagenesis: Petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). *Sedimentary Geology* **197**, 267 – 289.

Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W., 1994. Aromatized Arborane/Fernane hydrocarbons as molecular indicator of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, South West Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4689 – 4702.

Wangen, M., 1995. The blanketing effect in sedimentary basins. *Basin Research* **7**, 283 – 298.

Waples, D.W., Machihara, T.M., 1991. Biomarkers for geologists: A practical guide to the application of sterane and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration* **9**, 91 pp.

Waples, D.W., Kamata, H., Suizu, M., 1992a. The art of maturity modeling. Part 1: Finding a satisfactory geological model. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **76**, 31 – 46.

Waples, D.W., Kamata, H., Suizu, M., 1992b. The art of maturity modeling. Part 2: Alternative models and sensitivity analysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **76**, 47 – 66.

Waples, D.W., 1994a. Maturity modeling: thermal indicators, hydrocarbon generation, and oil cracking, in Maggon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The petroleum system – from source to trap*. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* **60**, 285 – 306.

Waples, D.W., 1994b. Modeling of sedimentary basins and petroleum systems, in Maggon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), The petroleum system – from source to trap. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* **60**, 307 – 322.

Webb, G.E., Kamber, B.S., 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1557 – 1565.

Webb, G.E., Nothdurft, L.D., Kamber, B.S., Kloprogge, J.T., Zhao, J.X., 2009. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite. *Sedimentology* **56**, 1433 – 1463.

Wei, H., Bloroy, M., Roaldset, E., 1994. Paleoheat flux reconstruction from thermal indicators, in Mukhopadhyay, P. K., Dow, W.G. (Eds.), American Chemical Society Symposium Series Book. Vitrinite Reflectance as Maturity Parameters: Applications and Limitations, *American Chemical Society Publication*, Symposium Series Volume 570, Washington D. C., pp. 1 – 24.

Whitehead, E. V., 1982. Geochemistry of natural products in petroleum prospecting, in Grump, G. B. (Ed.), *Petroanalysis* 81, John Wiley and Sons, Chichester, pp. 31 – 76.

Williams, L.A., Parks, G.A., Crerar, D.A., 1985. Silica diagenesis, I. solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology* **55**, 301 – 311.

Willis, S.S., Johannesson, K.H., 2011. Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwaters of the Aquia aquifer, Maryland, USA. *Chemical Geology* **285**, 32 – 49.

Wojdyr, M., 2010. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography* **43**, 1126 – 1128.

Wood, S.A., 1990a. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation in natural waters. *Chemical Geology* **82**, 159 – 186.

Wood, S.A., 1990b. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. Part 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology* **88**, 99 – 125.

Worden, R.H., Matray, J.-M., 1995. Cross formational flow in the Paris Basin. *Basin Research* **7**, 53 – 66.

Worden, R.H., Coleman, M.L., Matray, J.M., 1999. Basin scale evolution of formation waters: a diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2513 – 2528.

- Worden, R.H., Morad, S., 2000. Quartz cementation in sandstones. *International Association of Sedimentologists Special publication* 29. Blackwell, 349 pp.
- Worden, R.H., Morad, S., 2003. Clay mineral cements in sandstones. *International Association of Sedimentologists Special publication* 34. Blackwell, 509 pp.
- Wygrala, B.P., 1988. Integrated computer-aided basin modeling applied to analysis of hydrocarbon generation history in a Northern Italian oil field. *Organic Geochemistry* **13**, 187 – 197.
- Wygrala, B.P., 1989. Integrated study of an oil field in the southern Po basin, northern Italy. PhD thesis, University of Köln, 217pp.
- Wyndham, T., McCulloch, M., Fallon, S., Alibert, C., 2004. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2067 – 2080.
- Wyns, R., Quesnel, F., Simon-Coinçon, R., Guillocheau, F., Lacquement, F., 2003. Major weathering in France related to lithospheric deformation. *Géologie de la France* **1**, 79 – 87.
- Zhang, R., Schwarcz, H.P., Ford, D.C., Schroeder, F.S., Beddows, P.A., 2008. An absolute paleotemperature record from 10 to 6 Ka inferred from fluid inclusion D/H ratios of a stalagmite from Vancouver Island, British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1014 – 1026.
- Zhao, Y.Y., Zheng, Y.F., 2012. Geochemical constraints on the origin of post-depositional fluids in sedimentary carbonates of the Ediacaran system in South China. *Precambrian Research*, in press.
- Zheng, Y.F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1079 – 1091.
- Zheng, Y.F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 247 – 263.
- Zheng, Y.F., 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal* **33**, 109 – 126.
- Zhong, S., Mucci, A., 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 443 – 453.

Zhu, Y., Zhang, X., Chen, Y., Xie, Q., Lan, J., Qian, M., He, N., 2009. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25 °C and 45 °C. *Chemical Geology* **268**, 89 – 96.

Ziegler, P.A., 1990. Geological Atlas of Western and Central Europe. Shell International Petroleum Meeting, The Hague. Distributed by Geological Society Publication House, Bath, 239 pp.

Zwingmann, H., Clauer, N., Gaupp, R., 1998. Timing of fluid flow in a sandstone reservoir of the North-German Rotliegend (Permian) by K-Ar dating of related hydrothermal illite. In: Parnell J (ed): Dating and duration of fluid flow events. *Geological Society of London, Special Publication* **144**, 91 – 106.

Zwingmann, H., Clauer, N., Gaupp, R., 1999. Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, $\delta^{18}\text{O}$) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2805 – 2823.

Annexes

Annexe 1

Données d'entrée utilisées pour les modèles thermiques 1D et 2D

Les données renseignées pour toutes les unités sédimentaires créés dans les modèles thermiques sont présentées dans la série de tableaux ci-après.

Abréviations : VR : réflectance de la vitrinite; TOC : carbone organique total; HI : indice d'hydrogène; OM type: type de matière organique (kérogène); P type: système pétrolier; RE : roche réservoir; SE : roche couverture; SR : Roche mère.

Lithologies : Ma : marne; Ch : craie; Gr : grainstone; Cl : argile; Sa : grès; Mu : mudstone; Do : dolomie; An : anhydrite; Ha : halite; Li : Lignite; Co : conglomérat.

EST433	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age from (Ma)	to (Ma)	Erosion age from (Ma)	to (Ma)	Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.50	30.00	Ma (14)+Ch (86)				III		
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	30.00	10.00	Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)				III		
TITHO	0	112	112	40	150.80	145.50	10.00	0.00	Cl (4)+Ma (1)+Mu (94)+Gr (1)				III		
KIM	112	258	146		155.60	150.80			Cl (12)+Ma (40)+Mu (48)				III		
UOX	258	482	224		158.80	155.60			Ma (7)+Mu (37)+Gr (42)+Sa (14)				III	RE	
MOX	482	544	62		159.70	158.80			Cl (3)+Ma (2)+Mu (26)+Gr (69)				III		
LOXUCAL	544	691	147		164.10	159.70			Cl (78)+Ma (16)+Mu (6)	0.35-0.4	0.63	149.00	III	SE	
LCAL	691	699	8		164.70	164.10			Mu (36)+Gr (64)				III	RE	
UMBATHO	699	792	93		166.57	164.70			Mu (47)+Gr (53)	0.4	0.05	188.00	III	RE	
LBATHO	792	849	57		167.70	166.57			Mu (17)+Gr (83)				III	RE	
UBAJO	849	879	30		169.10	167.70			Ma (80)+Mu (10)+Gr (10)			0.21	117.00	III	RE
MLBAJO	879	932	53		171.60	169.10			Ma (2)+Mu (65)+Gr (33)			0.05	III	RE	
AA	932	937	5		175.60	171.60			Cl (29)+Ma (71)				III		
UTO	937	1022	85		182.00	175.60			Cl (93)+Ma (4)+Mu (3)	0.5	1.25	240.00	III	SR	
LTO	1022	1037	15		183.00	182.00			Cl (98)+Mu (2)		0.5	10.20	643.00	II	SR
UDO	1037	1062	25		184.10	183.00			Cl (32)+Ma (44)+Sa (24)	0.55	0.46	110.00	III	SR	
MLDO	1062	1171	109		188.75	184.10			Cl (96)+Mu (2)+Sa (2)	0.55			III	SR	
CA	1171	1190	19		189.60	188.75			Cl (78)+Mu (22)	0.55	0.70	124.00	III	SR	
USI	1190	1231	41		196.50	189.60			Cl (85)+Ma (13)+Mu (2)				III	SR	
LSIHE	1231	1262	31		199.60	196.50			Ma (58)+Mu (42)	0.6	0.45	67.00	III	SR	
URH	1262	1267	5		202.70	200.00			Cl (100)				III	RE	
LRH	1267	1272	5		203.60	202.70			Cl (77)+Sa (23)	0.6	0.71	80.00	III	RE	
Up KEU	1272	1380	108		216.50	203.60			Cl (59)+Ma (1)+Mu (1)+Sa (1)+Do (16)+An (22)		0.04	165.00	III	SE	
MKE1	1380	1390	10		216.90	216.50			Do (95)+An (5)				III	SE	
MKE2	1390	1406	16		217.50	216.90			Sa (74)+Ha (2)+An (9)+Li (2)				III	SE	
LKE	1406	1689	283		228.70	217.50			Cl (28)+Ha (62)+An (6)	0.65	0.05		III	SE	
LET	1689	1707	18		230.75	228.70			Cl (50)+Do (50)	0.65			III		
UMU	1707	1758	51		237.00	230.75			Cl (55)+Do (41)+An (4)	0.7-0.8	0.05		III		
MLMU	1758	1859	101		242.20	237.00			Cl (93)+Sa (5)+An (2)			0.05	III		
GVO	1859	1902	43		244.40	242.20			Cl (14)+Sa (82)+Li (4)	0.75	0.05		III	RE	
CI	1902	1932	30		245.90	244.40			Cl (21)+Sa (79)				III	RE	
CGP	1932	1944	12		246.90	245.90			Cl (5)+Sa (32)+Co (63)				III	RE	
GV	1944	1971	27		248.80	246.90			Cl (48)+Sa (51)+Li (1)		0.05		III	RE	
CGB	1971	1980	9		249.50	248.80			Sa (33)+Co (67)		0.05		III	RE	
Permian	1980	6980	5000 (?)		307.00	249.50			Sa (100)		1.00	100.00			
Basement	6980	8980	2000		400.00	307.00			Gr (100)						

GIRONVILLE 101	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age from (Ma)	to (Ma)	Erosion age from (Ma)	to (Ma)	Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50	Ma (14)+Ch (86)					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	45	Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	45	40	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)					
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	40	35	Mu (45)+Ma (55)					
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	35	30	Gr (68)+Mu (32)					
Callovian+Oxfordian	0	75	75	80	164.7	159.7	30	0	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)		1	50	III	SR
Bathonian+Bajocian	75	227	152		171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)					RE
Aalenian+Lias	227	573	346		199.6	171.6			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)		5	300	II	SR
Rhetian+Keuper	573	810	237		228.7	199.6			Cl (51)+Sa (3)+Do (3)+An (7)+Ha (36)					SE
Muschelkalk	810	945	135		242.2	228.7			Cl (63)+Sa (12)+Do (25)					RE
Buntsandstein	945	1121	176		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)	0.6				RE
Permian	1121	1121	0	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)					RE
Stephanian	1121	1450	329	100	305	300	300	284.5	Sa (21)+Cl (73)+Coal (6)		4	100	III	SR
Westphalian D	1450	1450	0	300	308	306	306	305	Sa (21)+Cl (73)+Coal (6)		1	150	III	SR
Westphalian C	1450	1885	435		311.7	308			Sa (19)+Cl (58)+Coal (23)	0.7-0.8	4	150	III	SR
Westphalian B	1885	3470	1585		313	311.7			Sa (26)+Cl (60)+Coal (15)	1-1.8	1	150	III	SR
Namurian+Westphalian A	3470	5675	2205		328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)	1.9-4.4	1	150	III	SR
Basement	5675	7675	2000		400	328.3			Basement					

CULEY 1	Top	Base	Present	Eroded	Deposition age	Erosion age	Lithology (%)	VR	TOC	HI	OM	P	
	(m)	(m)	thickness	thickness	from to	from to		(%)	(%)	(mg HC g ⁻¹ TOC)	Type	Type	
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	30					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	30	0					
Kimmeridgian	0	165	165		155.6	150.8							
Oxfordian	165	337	172		159.7	155.6							
Callovian+Oxfordian	337	501	164		164.7	159.7			1	50	III	SR	
Bathonian+Bajocian	501	714	213		171.6	164.7					II	SR	
Aalenian+Lias	714	1115	401		199.6	171.6			5	300	II	SR	
Rhetian+Keuper	1115	1434	319		228.7	199.6						SE	
Muschelkalk	1434	1643	209		242.2	228.7						RE	
Buntsandstein	1643	1735	92		249.5	242.2			0.6			RE	
Permian	1735	1735	0	200	284.5	270	270	249.5				RE	
Stephanian	1735	1789	54	250	305	300	300	284.5		4	100	III	SR
Westphalian D	1789	1789	0	300	308	306	306	305		1	100	III	SR
Westphalian C	1789	2906	1117		311.7	308			0.8-0.9	4	100	III	SR
Westphalian B	2906	4250	1344		313	311.7			0.9-1.6	2	100	III	SR
Namurian+Westphalian A	4250	5000	750		328.3	313				1	100	III	SR
Basement	5000	7000	2000		400	328.3							

FRANCHEVILLE 1	Top	Base	Present	Eroded	Deposition age	Erosion age	Lithology (%)	VR	TOC	HI	OM	P	
	(m)	(m)	thickness	thickness	from to	from to		(%)	(%)	(mg HC g ⁻¹ TOC)	Type	Type	
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	45					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	45	40					
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	40	30					
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	30	20					
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	20	10					
Bathonian+Bajocian	0	33	33	118	171.6	164.7	10	0				RE	
Aalenian+Lias	33	433	400		199.6	171.6						SR	
Rhetian+Keuper	433	738	305		228.7	199.6						SE	
Muschelkalk	738	890	152		242.2	228.7						RE	
Buntsandstein	890	1151	261		249.5	242.2						RE	
Permian	1151	1333	182	200	284.5	270	270	249.5				RE	
Stephanian	1333	2582	1249	250	305	300	300	284.5	0.9	3	100	III	SR
Westphalian D	2582	3055	473	300	308	306	306	305	1.4	12	100	III	SR
Westphalian C	3055	3465	410		311.7	308			1.4-1.6	6	100	III	SR
Westphalian B	3465	5050	1585		313	311.7			1.7-1.9	12	100	III	SR
Namurian+Westphalian A	5050	7255	2205		328.3	313				1	100	III	SR

CHEVRAUMONT 1	Top	Base	Present	Eroded	Deposition age	Erosion age	Lithology (%)	VR	TOC	HI	OM	P	
	(m)	(m)	thickness	thickness	from to	from to		(%)	(%)	(mg HC g ⁻¹ TOC)	Type	Type	
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	45					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	45	40					
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	40	30					
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	30	20					
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	20	10					
Bathonian+Bajocian	0	156	156		171.6	164.7	10	0				RE	
Aalenian+Lias	156	383	227		199.6	171.6						SR	
Rhetian+Keuper	383	656	273		228.7	199.6						SE	
Muschelkalk	656	791	135		242.2	228.7						RE	
Buntsandstein	791	996	205		249.5	242.2						RE	
Permian Rhyolite	996	1251	255		271	270							
Permian sedi	1251	1341	90		284.5	271							
Stephanian sedi	1341	2139	798		304	300			1.4-3	6	100	III	SR
Stephanian Rhyolite	2139	2500	361		305	304							
Basement	2500	4500	2000		400	305							

CHAUMONT 001	Top	Base	Present	Eroded	Deposition age	Erosion age	Lithology (%)	VR	TOC	HI	OM	P	
	(m)	(m)	thickness	thickness	from to	from to		(%)	(%)	(mg HC g ⁻¹ TOC)	Type	Type	
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	30					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	30	0					
Kimmeridgian	0	0	0	165	155.6	150.8							
Oxfordian	0	0	0	172	159.7	155.6							
Callovian+Oxfordian	0	0	0	164	164.7	159.7							
Bathonian+Bajocian	0	98	98	115	171.6	164.7							
Aalenian+Lias	98	390.5	292.5		199.6	171.6					II	SR	
Rhetian+Keuper	390.5	623	232.5		228.7	199.6						SE	
Muschelkalk	623	773	150		242.2	228.7						RE	
Buntsandstein	773	998	225		249.5	242.2						RE	
Permian	998	998	0	200	284.5	270	270	249.5				RE	
Stephanian	998	998	54	250	305	300	300	284.5		16	100	III	SR
Westphalian D	998	998	0	300	308	306	306	305		16	100	III	SR
Westphalian C	998	1801	803		311.7	308			0.8-0.9	6	100	III	SR
Westphalian B	1801	4250	1585		313	311.7				5	100	III	SR
Namurian+Westphalian A	4250	5591	2205		328.3	313				1	100	III	SR
Basement	5591	7591	2000		400	328.3							

LORETTE 001	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)							
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	50	Ma (14)+Ch (86)						
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	30	Gr (8)+Ma (8)+Cla (47)+Sa (37)						
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	30	0	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)						
Kimmeridgian	0	0	0	165	155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)						
Oxfordian	0	0	0	172	159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)						
Callovian+Oxfordian	0	0	0	164	164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)						
Bathonian+Bajocian	0	0	0	213	171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Marl (9)						
Aalenian+Lias	0	28	28	373	199.6	171.6			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)				II	SR	
Rhétian+Keuper	28	258	319		228.7	199.6			Cl (51)+Sa (3)+Do (3)+An (7)+Ha (36)					SE	
Muschelkalk	258	428	209		242.2	228.7			Cl (63)+Sa (12)+Do (25)					RE	
Buntsandstein	428	735.5	92		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)					RE	
Permian	735.5	735.5	0	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)					RE	
Stephanian	735.5	735.5	54	250	305	300	300	284.5	Co (6)+Sa (30)+Cl (60)+Coal (4)	4	150		III	SR	
Westphalian D	735.5	735.5	0	300	308	306	306	305	Co (36)+Sa (26)+Cl (37)+Coal (1)	1	150		III	SR	
Westphalian C (PR)	735.5	950	214.5		309	308			Sa (53)+Cl (38)+Coal (9)	9	150		III	SR	
Westphalian C (GE)	950	1107	157		310	309			Sa (12)+Cl (85)+Coal (3)	3	150		III	SR	
Westphalian C (NE)	1107	1208	101		311.7	310			Sa (32)+Cl (58)+Coal (10)	0.7	10	150		III	SR
Westphalian B	1208	2793	1585		313	311.7			Sa (33)+Cl (57)+Coal (10)	0.7-0.8	10	150		III	SR
Namurian+Westphalian A	2793	5000	2207		328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)	1	150		III	SR	
Basement	5000	7000	2000		400	328.3			Basement						

SAULCY 001	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)							
Late Cretaceous	0	0	0	0	99.6	65.5	65.5	50	Ma (14)+Ch (86)						
Early Cretaceous	0	0	0	0	145.5	99.6	50	45	Gr (8)+Ma (8)+Cla (47)+Sa (37)						
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	45	40	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)						
Kimmeridgian	0	0	0	165	155.6	150.8	40	30	Mu (45)+Ma (55)						
Oxfordian	0	0	0	172	159.7	155.6	30	20	Gr (68)+Mu (32)						
Callovian+Oxfordian	0	0	0	164	164.7	159.7	20	15	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)						
Bathonian+Bajocian	0	0	0	213	171.6	164.7	15	10	Gr (51)+Mu (40)+Marl (9)						
Aalenian+Lias	0	0	0	401	199.6	171.6	10	7	Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)					II	
Rhétian+Keuper	0	0	0	319	228.7	199.6	7	5	Cl (51)+Sa (3)+Do (3)+An (7)+Ha (36)					SE	
Muschelkalk	0	161	161	48	242.2	228.7	5	0	Cl (63)+Sa (12)+Do (25)					RE	
Buntsandstein	161	561	400		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)					RE	
Permian	561	589	0	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)					RE	
Stephanian	589	589	0	250	305	300	300	284.5	Co (6)+Sa (30)+Cl (60)+Coal (4)	4	150		III	SR	
Westphalian D	589	589	0	300	308	306	306	305	Co (36)+Sa (26)+Cl (37)+Coal (1)	1	150		III	SR	
Westphalian C (PR)	589	900	311		309	308			Sa (13)+Cl (72)+Coal (15)	15	150		III	SR	
Westphalian C (GE)	900	1107.5	207.5		310	309			Sa (14)+Cl (75)+Coal (11)	11	150		III	SR	
Westphalian C (NE)	1107.5	1872	764.5		311.7	310			Sa (11)+Cl (68)+Coal (21)	0.7	21	150		III	SR
Westphalian B	1872	3457	1585		313	311.7			Sa (12)+Cl (69)+Coal (19)	0.8	19	150		III	SR
Namurian+Westphalian A	3457	5662	1585		328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)	1	150		III	SR	
Basement	5662	7662	2000		400	328.3			Basement						

VAXY	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)							
Late Cretaceous	0	0	0	0	99.6	65.5	65.5	50	Ma (14)+Ch (86)						
Early Cretaceous	0	0	0	0	145.5	99.6	50	40	Gr (8)+Ma (8)+Cla (47)+Sa (37)						
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	40	30	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)						
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	30	20	Mu (45)+Ma (55)						
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	20	15	Gr (68)+Mu (32)						
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	15	10	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)						
Bathonian+Bajocian	0	0	0	213	171.6	164.7	10	7	Gr (51)+Mu (40)+Marl (9)						
Aalenian+Lias	0	0	0	401	199.6	171.6	7	5	Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)					II	
Rhétian+Keuper	0	200	200	119	228.7	199.6	5	0	Cl (51)+Sa (3)+Do (3)+An (7)+Ha (36)					SE	
Muschelkalk	200	413	213		242.2	228.7			Cl (63)+Sa (12)+Do (25)					RE	
Buntsandstein	413	800	387		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)					RE	
Permian	800	833	33	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)					RE	
Stephanian	833	1652	819		305	284.5			Sa (43)+Cl (51)+Coal (6)	6	100		III	SR	
Westphalian D	1652	1652	0	300	308	306	306	305.5	Co (36)+Sa (26)+Cl (37)+Coal (1)	1	100		III	SR	
Westphalian C	1652	2124	473	700	311.7	308	305.5	305	Sa (30)+Cl (50)+Coal (20)	0.7-0.8	20	100		III	SR
Westphalian B	2124	3709	1585		313	311.7			Co (13)+Sa (43)+Cl (43)+Coal (1)	1	100		III	SR	
Namurian+Westphalian A	3709	5909	2200		328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)	1	100		III	SR	
Basement	5909	7909	2000		400	328.3			Basement						

BOUXIERES	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)						
Late Cretaceous	0	0	0	100	99.6	65.5	65.5	55	Ma (14)+Ch (86)					
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	55	45	Gr (8)+Ma (8)+Cla (47)+Sa (37)					
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	145	140	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)					
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	140	134	Mu (45)+Ma (55)					
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	45	30	Gr (68)+Mu (32)					
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	30	15	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)					
Bathonian+Bajocian	0	100	100	110	171.6	164.7	15	0	Gr (51)+Mu (40)+Marl (9)					RE
Aalenian+Lias	100	325	225		199.6	171.6			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)					II
Rhétian+Keuper	325	670	345		228.7	199.6			Cl (53)+Sa (11)+Do (9)+An (12)+Ha (15)	0.3-0.47	10	600		SE
Muschelkalk	670	850	180		242.2	228.7			Cl (56)+Sa (6)+Ha (5)+Mu (20)+Do (8)+An (5)					RE
Buntsandstein	850	1210	360		249.5	242.2			Cl (6)+Sa (82)+Co (12)	0.6		20		RE
Permian	1210	1410	200	200	284.5	270	270	249.5	Sa (50)+Rhyolite (50)					RE
Stephanian	1410	2210	800		305	284.5			Co (6)+Sa (30)+Cl (60)+Coal (4)	4	100		III	SR
Westphalian D	2210	2410	200		308	306			Co (36)+Sa (22)+Cl (37)+Coal (5)	5	100		III	SR
Westphalian C	2410	2910	500		311.7	308			Co (8)+Sa (23)+Cl (64)+Coal (5)	5	100		III	SR
Westphalian B	2910	4510	1600		313	311.7			Co (58)+Sa (13)+Cl (24)+Coal (5)	5	100		III	SR
Namurian+Westphalian A	4510	6710	2200		328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)	1	100		III	SR
Basement	6710	8710	2000		400	328.3			Basement					

FAULQUEMONT	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)										
Late Cretaceous	0	0	0	20	99.6	65.5	65.5	55	Ma (14)+Ch (86)									
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	55	45	Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)									
Tithonian	0	0	0	50	150.8	145.5	145	140	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)									
Kimmeridgian	0	0	0	50	155.6	150.8	140	134	Mu (45)+Ma (55)									
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	45	30	Gr (68)+Mu (32)									
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	30	15	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)									
Bathonian+Bajocian	0	0	0	364	171.6	164.7	15	10	Gr (51)+Mu (40)+Marl (9)									
Aalenian+Lias	0	0	0	300	199.6	171.6	10	5	Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)	0.4	10	600	II					SR
Rhétian+Keuper	0	0	0	225	228.7	199.6	5	0	Cl (53)+Sa (11)+Do (9)+An (12)+Ha (15)									SE
Muschelkalk	0	150	150		242.2	228.7			Cl (56)+Sa (6)+Ha (5)+Mu (20)+Do (8)+An (5)									RE
Buntsandstein	150	775	625		249.5	242.2			Cl (10)+Sa (85)+Co (5)	0.6		20	III					RE
Permian	775	775	0	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)									RE
Stephanian	775	1775	1000		305	284.5			Co (3)+Sa (64)+Cl (29)+Coal (4)		4	200	III					SR
Westphalian D	1775	3125	1350		308	306			Co (47)+Sa (20)+Cl (28)+Coal (5)	0.7-0.8	5	200	III					SR
Westphalian C	3125	4725	1600		311.7	308			Sa (25)+Cl (70)+Coal (5)		0.8-1	5	200	III				SR
Westphalian B	4725	5325	600		313	311.7			Co (14)+Sa (69)+Cl (12)+Coal (5)	1-1.5	5	200	III					SR
Namurian+Westphalian A	5325	6325	1000		328.3	313			Co (15)+Sa (69)+Cl (15)+Coal (1)		5	200	III					SR
Basement	6325	8325	2000		400	328.3			Basement									

DONNEMARIE DOE2	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)										
Tertiary	0	56	56	60	55.8	23	23	0	Sa (50)+Cl (25)+Gr (25)									RE
Late Cretaceous	56	736	680	300	99.6	65.5	65.5	55.8	Ma (14)+Ch (86)									RE
Early Cretaceous	736	1085	349		145.5	99.6			Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)									RE
Tithonian	1085	1270	185		150.8	145.5			Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)									RE
Kimmeridgian	1270	1456	186		155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)									RE
Oxfordian	1456	1746	290		159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)									RE
Callovian+Oxfordian	1746	1863	117		164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)		1	50	III					SR
Bathonian+Bajocian	1863	2127	264		171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)									RE
Aalenian	2127	2150	23		175.6	171.6			Ma (100)									SR
Toarcian	2150	2295	145		183	175.6			Cl (100)	0.7	10	600	II					SR
Plisihe	2295	2454	159		199.6	183			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)	0.75	5	300	II			0.59	0.46	SR
Rhétian	2454	2487	33		203.6	199.6			Cl (50)+Sa (50)									RE
Keuper	2487	2800	313		217.7	203.6			Sa (34)+Cl (66)									RE
Basement	2800	4800	2000		400	217.7			Granite									Oil

MARSANGIS SR	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)										
Tertiary	0	0	0	60	55.8	33.9	33.9	0	Sa (50)+Cl (25)+Gr (25)									RE
Late Cretaceous	0	449	449	500	99.6	65.5	65.5	55.8	Ma (14)+Ch (86)									RE
Early Cretaceous	449	740	291		145.5	99.6			Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)									RE
Tithonian	740	905	165		150.8	145.5			Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)									RE
Kimmeridgian	905	1076	171		155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)									RE
Oxfordian	1076	1382	306		159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)									RE
Callovian+Oxfordian	1382	1477	95		164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)		1	50	III			0.42		SR
Bathonian+Bajocian	1477	1786	309		171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)									RE
Aalenian	1786	1837	51		175.6	171.6			Ma (100)									SR
Toarcian	1837	1986	149		183	175.6			Cl (100)	0.7	10	600	II			0.6	0.5	SR
Plisihe	1986	2295	309		199.6	183			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)	0.8	5	300	II					SR
Rhétian	2295	2332	37		203.6	199.6			Cl (100)									RE
KE1	2332	2470	138		216.5	203.6			Cl (90)+Do (3)+An (7)									SE
KE2	2470	2493	23		217.7	216.5			Cl (40)+Sa (50)+Do (3)+An (7)									RE
KE3	2493	2661	168		224.6	217.7			Cl (50)+An (10)+Ha (40)									SE
Let-Mu	2661	2758	97		242.2	224.6			Cl (70)+Sa (30)									RE
Buntsandstein	2758	2835	77		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)									RE
Permian	2835	2841	6		284.5	270	270	249.5	Sa (100)									RE
Basement	2841	4841	2000		400	284.5			Granite									

LHUITRE LHE1	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)										
Late Cretaceous	0	247	247	600	99.6	65.5	65.5	0	Ma (14)+Ch (86)									RE
Early Cretaceous	247	509	262		145.5	99.6			Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)									RE
Tithonian	509	676	167		150.8	145.5			Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)									RE
Kimmeridgian	676	832	156		155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)									RE
Oxfordian	832	1182	350		159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)									RE
Callovian+Oxfordian	1182	1239	57		164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)		1	50	III			0.4		SR
Bathonian+Bajocian	1239	1522	283		171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)									RE
Aalenian	1522	1562	40		175.6	171.6			Ma (100)									SR
Toarcian	1562	1677	115		183	175.6			Cl (100)		10	600	II			0.58	0.46	SR
Plisihe	1677	1978	301		199.6	183			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)		5	300	II					SR
Rhétian	1978	2015	37		203.6	199.6			Cl (50)+Sa (50)									RE
KE1	2015	2137	122		216.5	203.6			Cl (90)+Do (3)+An (7)									SE
KE2	2137	2159	22		217.7	216.5			Cl (40)+Sa (50)+Do (10)									RE
KE3	2159	2357	198		224.6	217.7			Cl (50)+An (10)+Ha (40)									SE
Let	2357	2455	98		228.7	224.6			Sa (50)+Do (50)									RE
Muschelkalk	2455	2479	24		242.2	228.7			Cl (63)+Do (25)+An (12)									RE
Buntsandstein	2479	2533	54		249.5	242.2			Sa (100)									RE
Permian	2533	2866	333		284.5	270	270	249.5	Sa (100)									RE
Autunian	2866	3712	846		303	284.5			Sa (50)+Cl (50)		5	500	I					SR
Basement	3712	5712	2000		400	303			Granite									

COURDEMANGE CDM2	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas	
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)										
Late Cretaceous	0	53	53	800	99.6	65.5	65.5	0	Ma (14)+Ch (86)									RE
Early Cretaceous	53	257	204		145.5	99.6			Gr (8)+Ma									

TROIS FONTANES TF106	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)									
Late Cretaceous	0	0	0	300	99.6	65.5	65.5	20	Ma (14)+Ch (86)								RE
Early Cretaceous	0	27	27	95	145.5	99.6	20	0	Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)								RE
Tithonian	27	138	111		150.8	145.5			Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)								RE
Kimmeridgian	138	258	120		155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)								RE
Oxfordian	258	446	188		159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)								RE
Callovian+Oxfordian	446	695	249		164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)	1	50		III		0.25		SR
Bathonian+Bajocian	695	944	249		171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)								RE
Aalenian	944	970	26		175.6	171.6			Ma (100)								SR
Toarcian	970	1060	90		183	175.6			Cl (100)	10	600		II		0.52		SR
Plsihe	1060	1338	278		199.6	183			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)	5	300		II				SR
Rhétian	1338	1360	22		203.6	199.6			Cl (50)+Sa (50)								RE
KE1	1360	1434	74		216.5	203.6			Cl (90)+Do (3)+An (7)								SE
KE2	1434	1453	19		217.7	216.5			Sa (50)+Do (50)								RE
KE3	1453	1584	131		224.6	217.7			Cl (20)+An (3)+Ha (77)								SE
Let	1584	1601	17		228.7	224.6			Do (90)+Cl (10)								RE
Muschelkalk	1601	1721	120		242.2	228.7			Cl (62)+Sa (13)+Do (25)								RE
Buntsandstein	1721	1796	75		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)								RE
Permian	1796	1824	28	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)								RE
Basement	1824	3824	2000		400	284.5			Granite								

FORCELLES 9	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)									
Late Cretaceous	0	0	0	100	99.6	65.5	65.5	50	Ma (14)+Ch (86)								RE
Early Cretaceous	0	0	0	20	145.5	99.6	50	40	Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)								RE
Tithonian	0	0	0	111	150.8	145.5	40	35	Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)								RE
Kimmeridgian	0	0	0	147	155.6	150.8	35	30	Mu (45)+Ma (55)								RE
Oxfordian	0	0	0	286	159.7	155.6	30	25	Gr (68)+Mu (32)								RE
Callovian+Oxfordian	0	0	0	155	164.7	159.7	25	20	Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)	1	50		III				SR
Bathonian+Bajocian	0	0	0	110	171.6	164.7	20	16	Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)								RE
Aalenian	0	0	0	2	175.6	171.6	16	15	Ma (100)								SR
Toarcian	0	0	0	24	183	175.6	15	10	Cl (100)	10	600		II				SR
Plsihe	0	9	9	190	199.6	183	10	0	Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)	5	300		II				SR
Rhétian	9	28	19		203.6	199.6			Cl (50)+Sa (50)								RE
KE1	28	68	40		216.5	203.6			Cl (90)+Do (3)+An (7)								SE
KE2	68	103	35		217.7	216.5			Sa (50)+Do (50)								RE
KE3	103	226	123		224.6	217.7			Cl (20)+An (3)+Ha (77)								SE
Let	226	248	22		228.7	224.6			Do (90)+Cl (10)								RE
Muschelkalk	248	378	130		242.2	228.7			Cl (62)+Sa (13)+Do (25)								RE
Buntsandstein	378	583	205		249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)	0.6							RE
Permian	583	783	200	200	284.5	270	270	249.5	Sa (100)								RE
Stephanian	783	2783	2000		307	284.5			Cl (50)+Sa (45)+Coal (5)	5	100		III				SR
Basement	2783	4783	2000		400	307			Granite								

Paris Basin 2D	Top (m)	Base (m)	Present thickness (m)	Eroded thickness (m)	Deposition age		Erosion age		Lithology (%)	VR (%)	TOC (%)	HI (mg HC g ⁻¹ TOC)	OM Type	P Type	RC31H	RC29S	Oil Gas
					from (Ma)	to (Ma)	from (Ma)	to (Ma)									
Late Cretaceous+Tertiary					99.6	23	23	0	Ma (12)+Ch (73)+Sa (7)+Cl (4)+Gr (4)								RE
Early Cretaceous					145.5	99.6			Gr (8)+Ma (8)+Cl (47)+Sa (37)								RE
Tithonian					150.8	145.5			Gr (9)+Mu (87)+Cl (4)								RE
Kimmeridgian					155.6	150.8			Mu (45)+Ma (55)								RE
Oxfordian					159.7	155.6			Gr (68)+Mu (32)								RE
Callovian+Oxfordian					164.7	159.7			Gr (5)+Mu (1)+Ma (40)+Cl (54)					1	50		III
Bathonian+Bajocian					171.6	164.7			Gr (51)+Mu (40)+Ma (9)								SR
Aalenian+Lias					199.6	171.6			Mu (6)+Ma (14)+Cl (80)					5	300		II
Rhaetian					203.6	199.6			Cl (50)+Sa (50)								RE
Keuper+Let					228.7	203.6			Cl (69)+Sa (14)+Do (3)+An (3)+Ha (11)								SE
Muschelkalk					242.2	228.7			Cl (59)+Sa (27)+Do (13)+An (1)								RE
Buntsandstein					249.5	242.2			Cl (12)+Sa (82)+Co (6)								RE
Permian					284.5	249.5			Sa (100)								RE
Autunian					300	284.5			Sa (50)+Cl (50)								SR
Stephanian					305	300			Sa (21)+Cl (73)+Coal (6)					6	100		III
Westphalian D					308	305			Sa (21)+Cl (73)+Coal (6)					6	150		III
Westphalian C					311.7	308			Sa (30)+Cl (60)+Coal (10)					10	150		III
Westphalian B					313	311.7			Sa (30)+Cl (60)+Coal (10)					10	150		III
Namurian+Westphalian A					328.3	313			Co (44)+Sa (19)+Cl (36)+Coal (1)					1	150		III
Basement					400	328.3			Basement								

Annexe 2

Modélisation thermique 2D du Bassin de Paris : résultats complémentaires

Dans cette annexe sont présentés les taux de transformation des matières organiques ainsi que les générations et les réserves en huile et en gaz simulées dans la modélisation des profils Andra 07EST10 et de la coupe 2D du bassin de Paris. Ces résultats viennent en complément du chapitre III.

1. Profil 2D 07EST10

Ce profil correspond à une coupe sismique depuis le forage EST433 à l'Ouest, et traversant le fossé de Gondrecourt à l'Est. Les températures actuelles sont présentées en [figure ii-1](#), et les paléo-températures au maximum d'enfouissement en [figure ii-2](#). Ces résultats issus de la modélisation 2D du profil sont en cohérence avec les estimations de la modélisation 1D présentées en chapitre II.

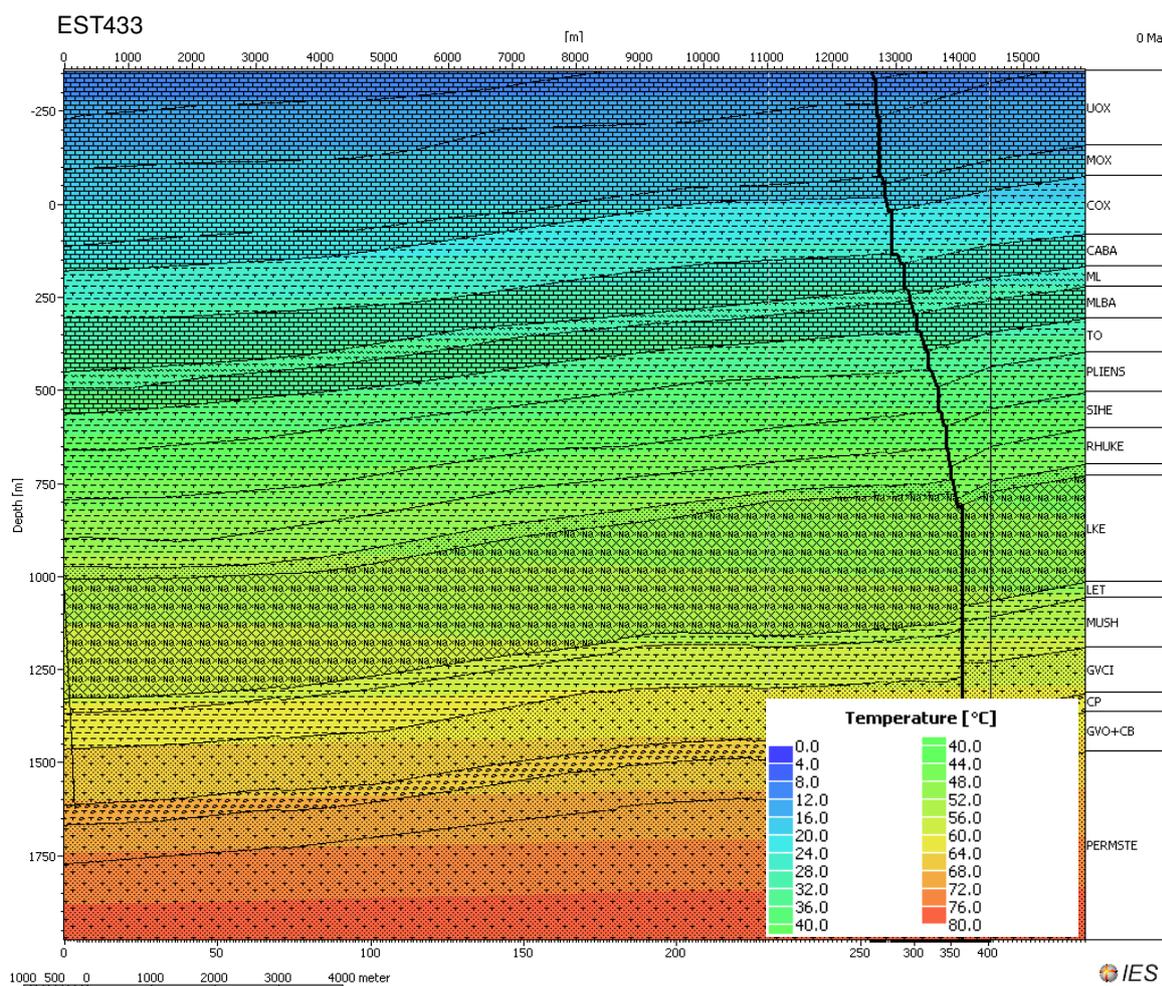


Figure ii-1. Températures actuelles.

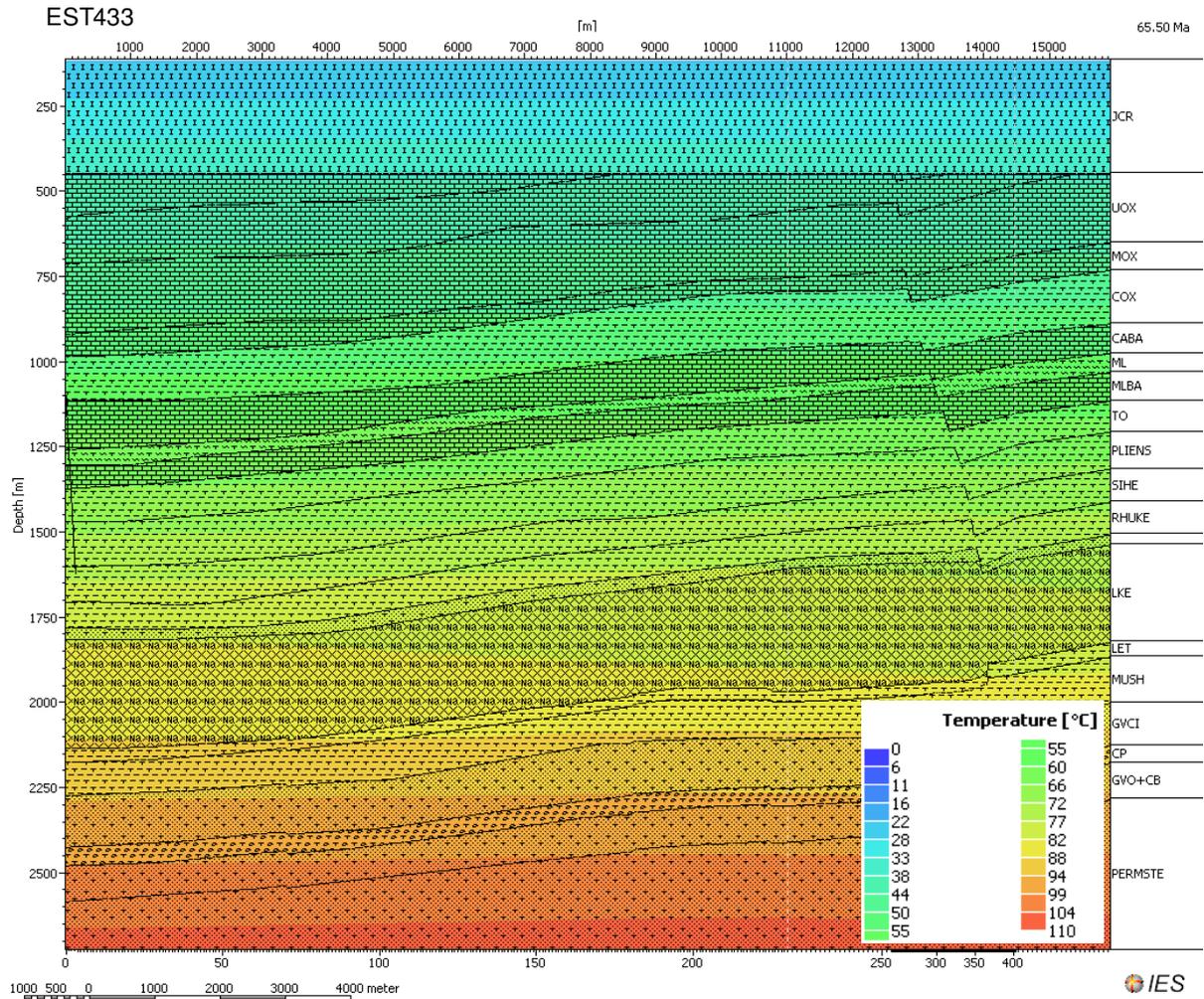


Figure ii-2. Températures au maximum d'enfouissement (Crétacé supérieur).

Les zones de maturité thermique sont illustrées en [figure ii-3](#). La fenêtre à huile (« early oil ») est atteinte au niveau du Keuper à l'Ouest du profil (EST433), et dans le Muschelkalk à l'Est.

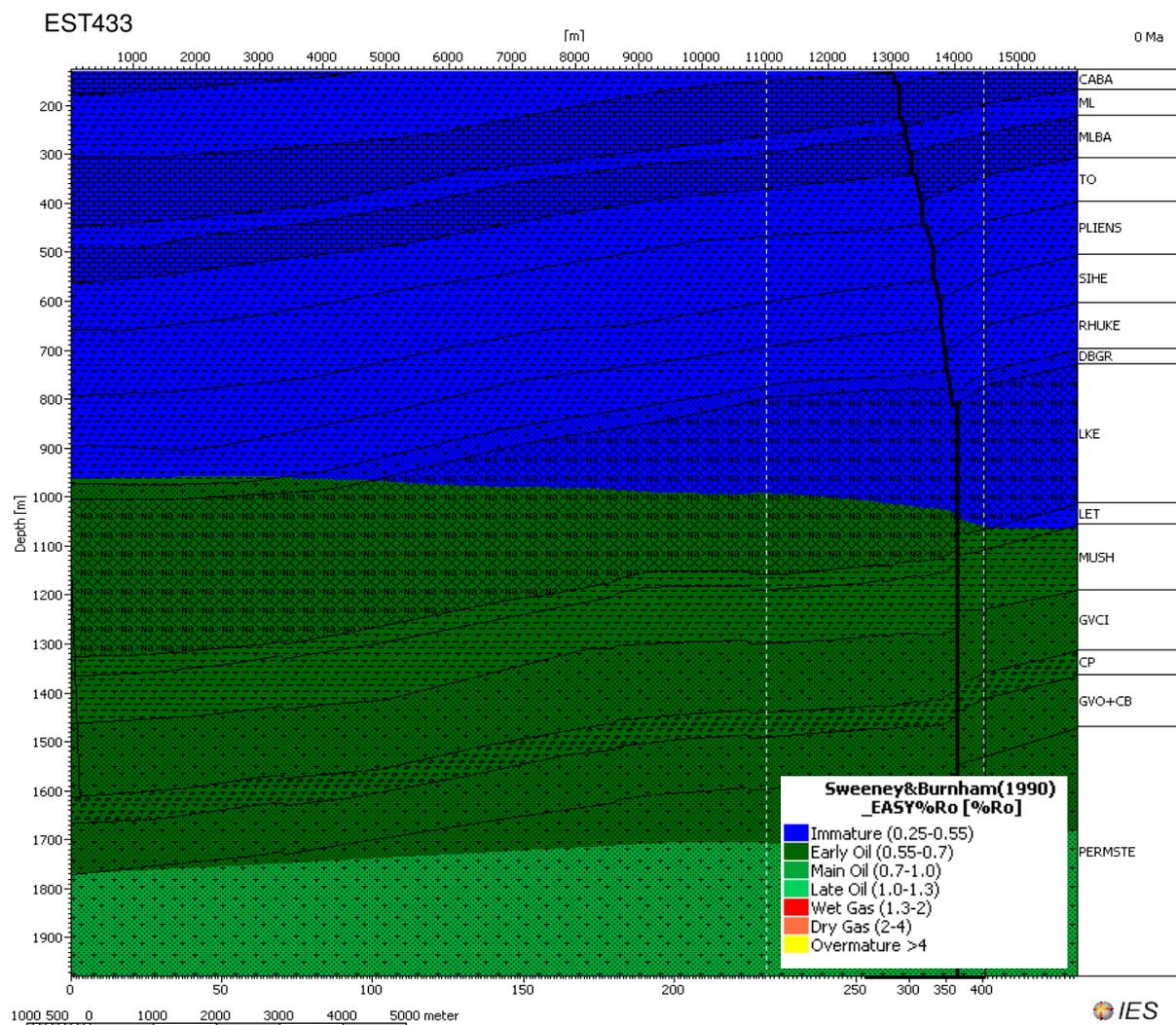


Figure ii-3. Zones de maturité thermique.

2. Coupe 2D du Bassin de Paris

Les taux de transformation (TR) des matières organiques sont présentés en [figure ii-4](#). Le TR n'atteint que 25 % dans le Toarcien du centre du Bassin de Paris, puis décroît vers l'Est. En Lorraine, le TR est de l'ordre de 50-60 % dans le Stéphaniens, 70 % dans le Westphalien D et C, 80 % dans le Westphalien B, 90 % dans le Westphalien A et 100 % dans le Namurien. Les TR du Toarcien dans le centre du bassin sont identiques aux valeurs proposées par [Espitalié et al. \(1987\)](#).

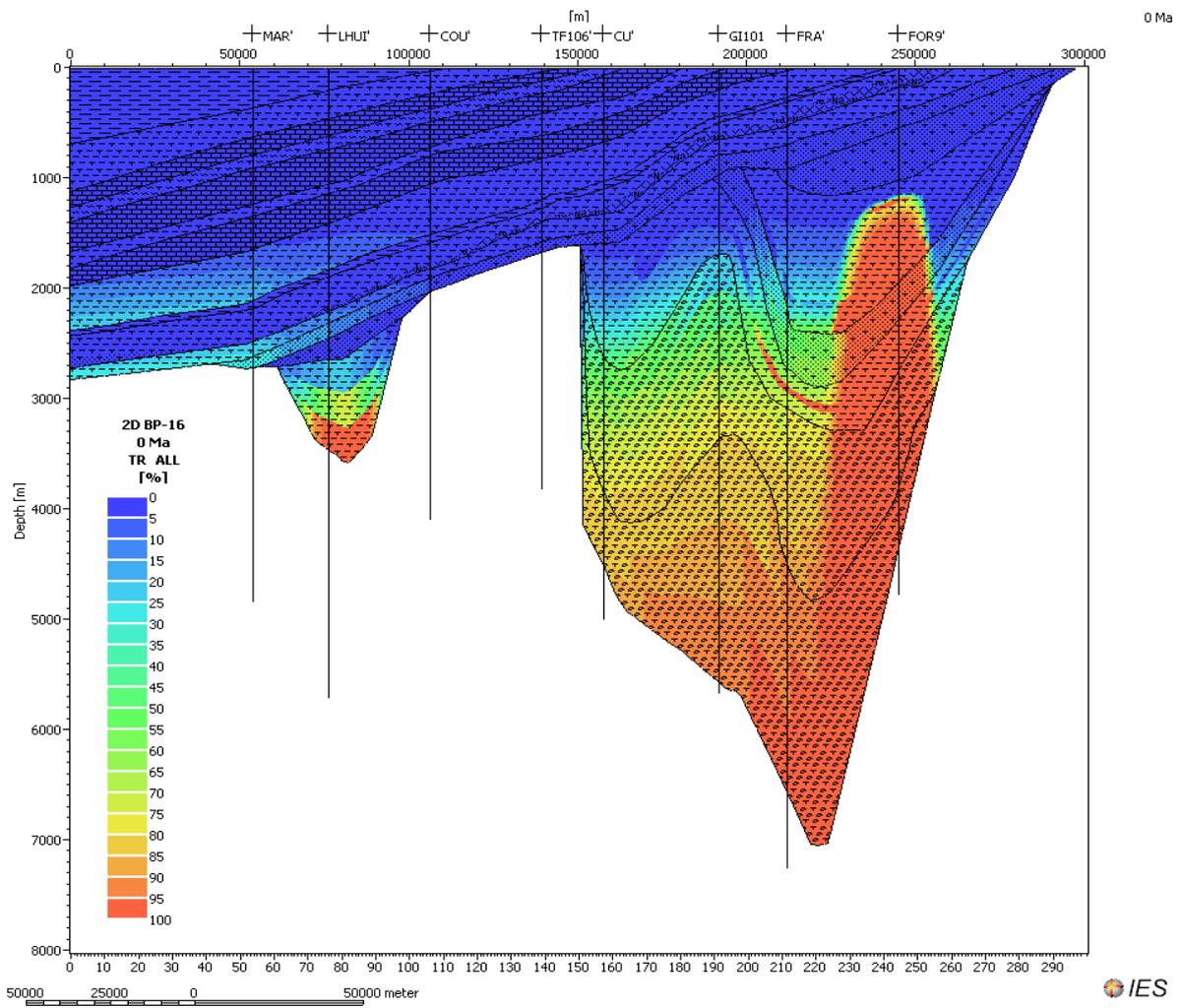


Figure ii-4. Taux de transformation des matières organiques (TR).

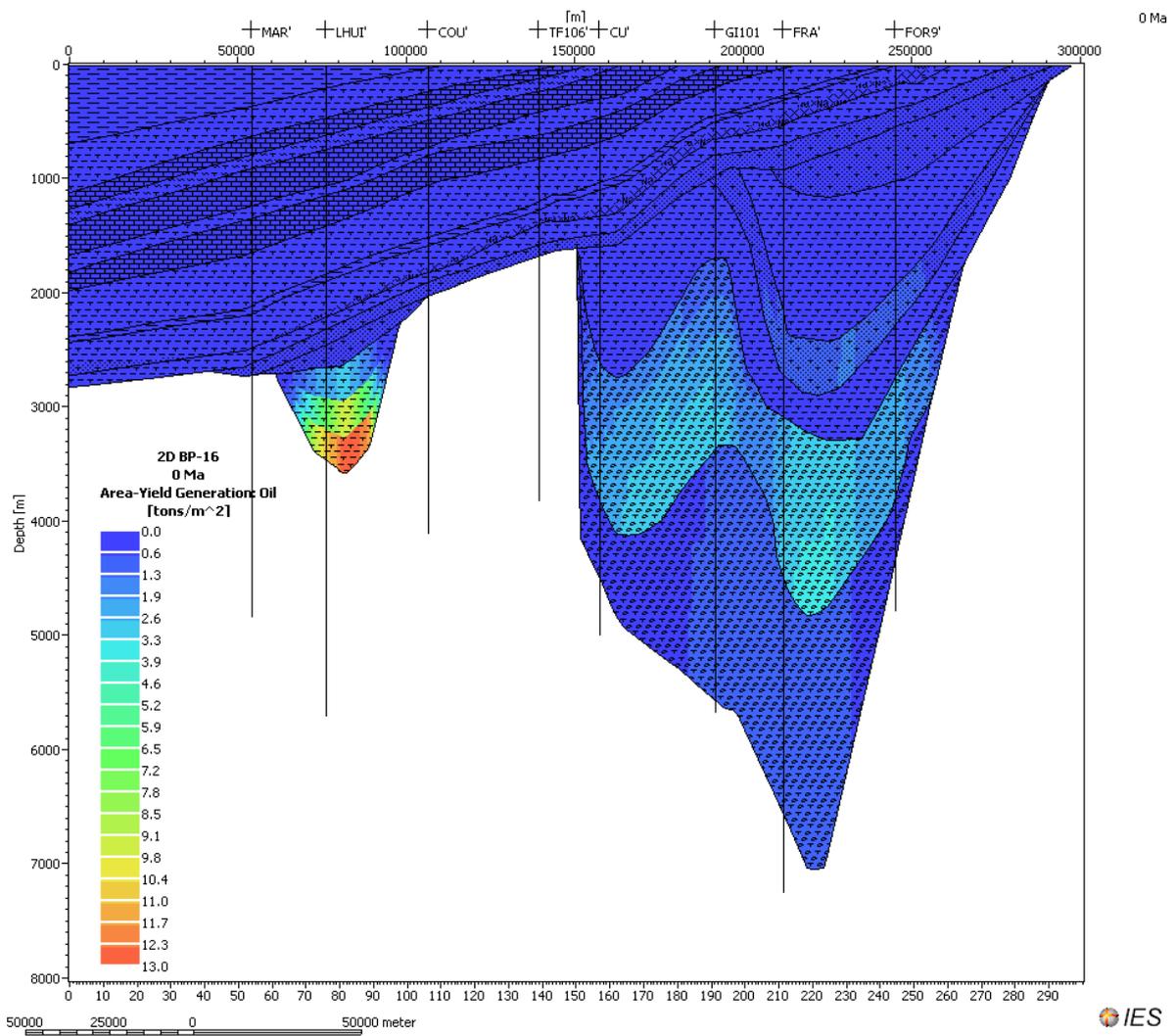


Figure ii-5. Générations cumulées d'huile, échelle 0 – 13 T/m².

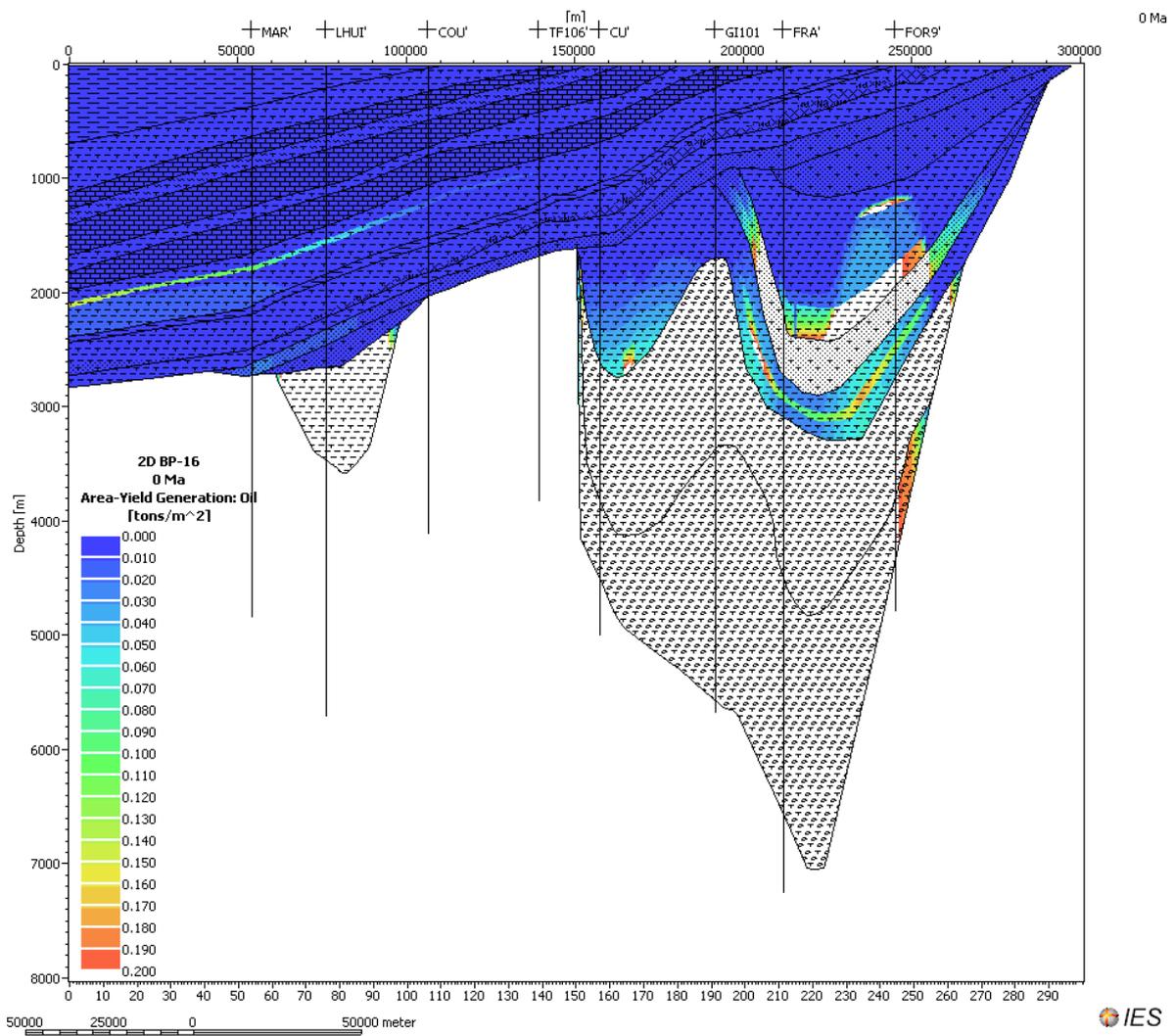


Figure ii-6. Générations cumulées d'huile, échelle 0 – 0.2 T/m². En blanc : supérieur à l'échelle.

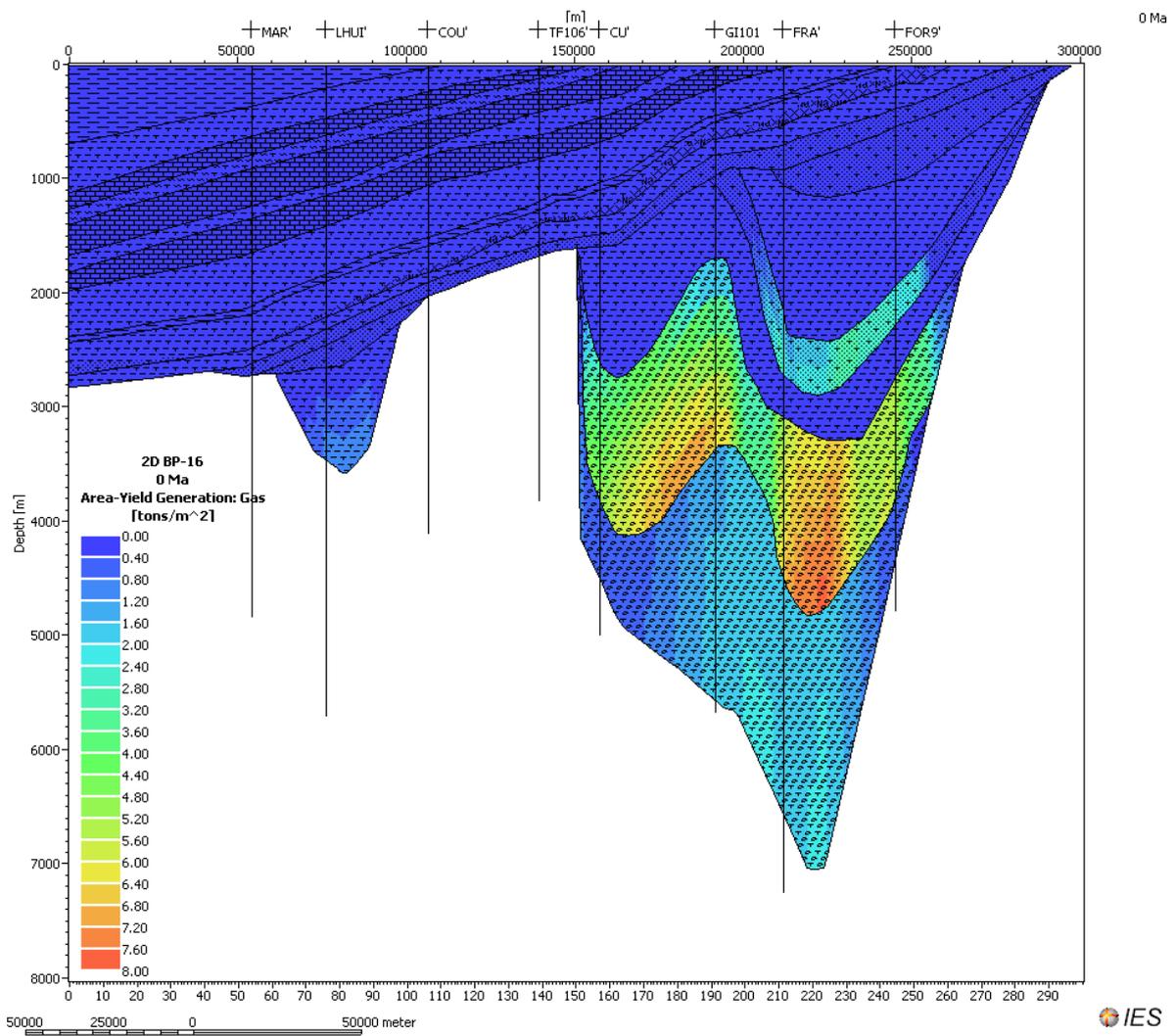


Figure ii-7. Générations cumulées de gaz, échelle : 0 – 8 T/m².

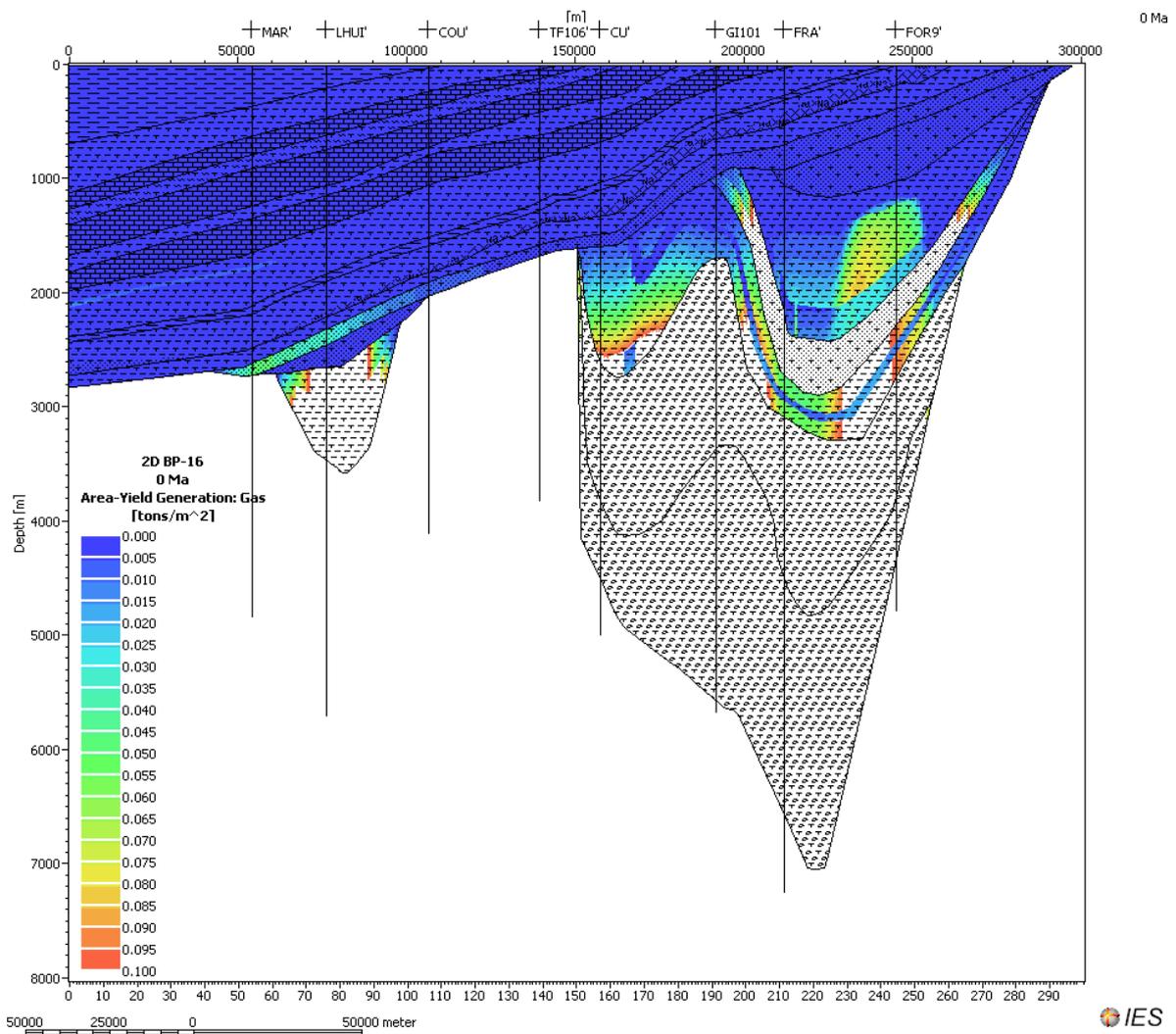


Figure ii-8. Générations cumulées de gaz, échelle : 0 – 0.1 T/m². En blanc : supérieur à l'échelle.

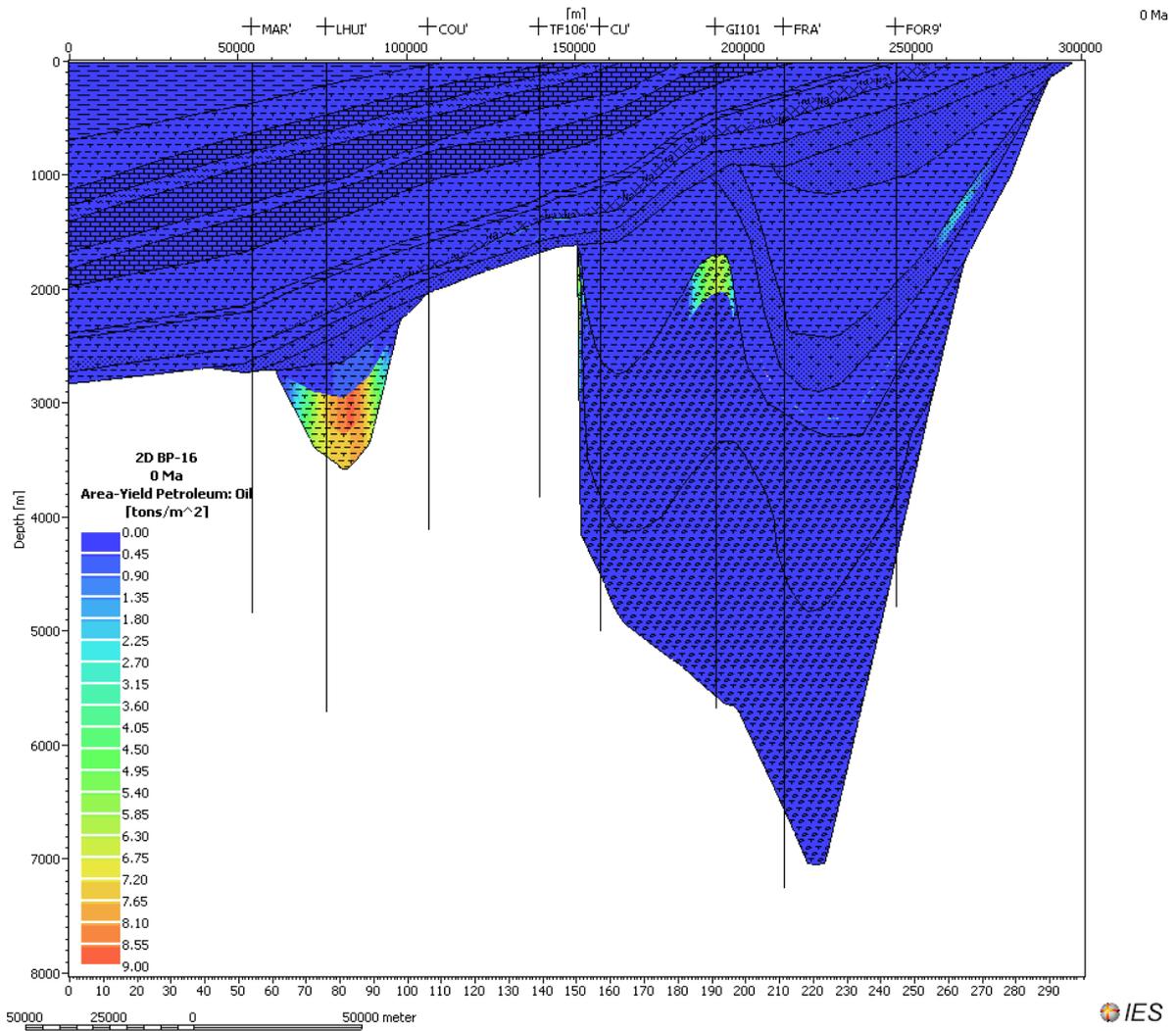


Figure ii-9. Réserves en huile à l'actuel, échelle : 0 – 9 T/m².

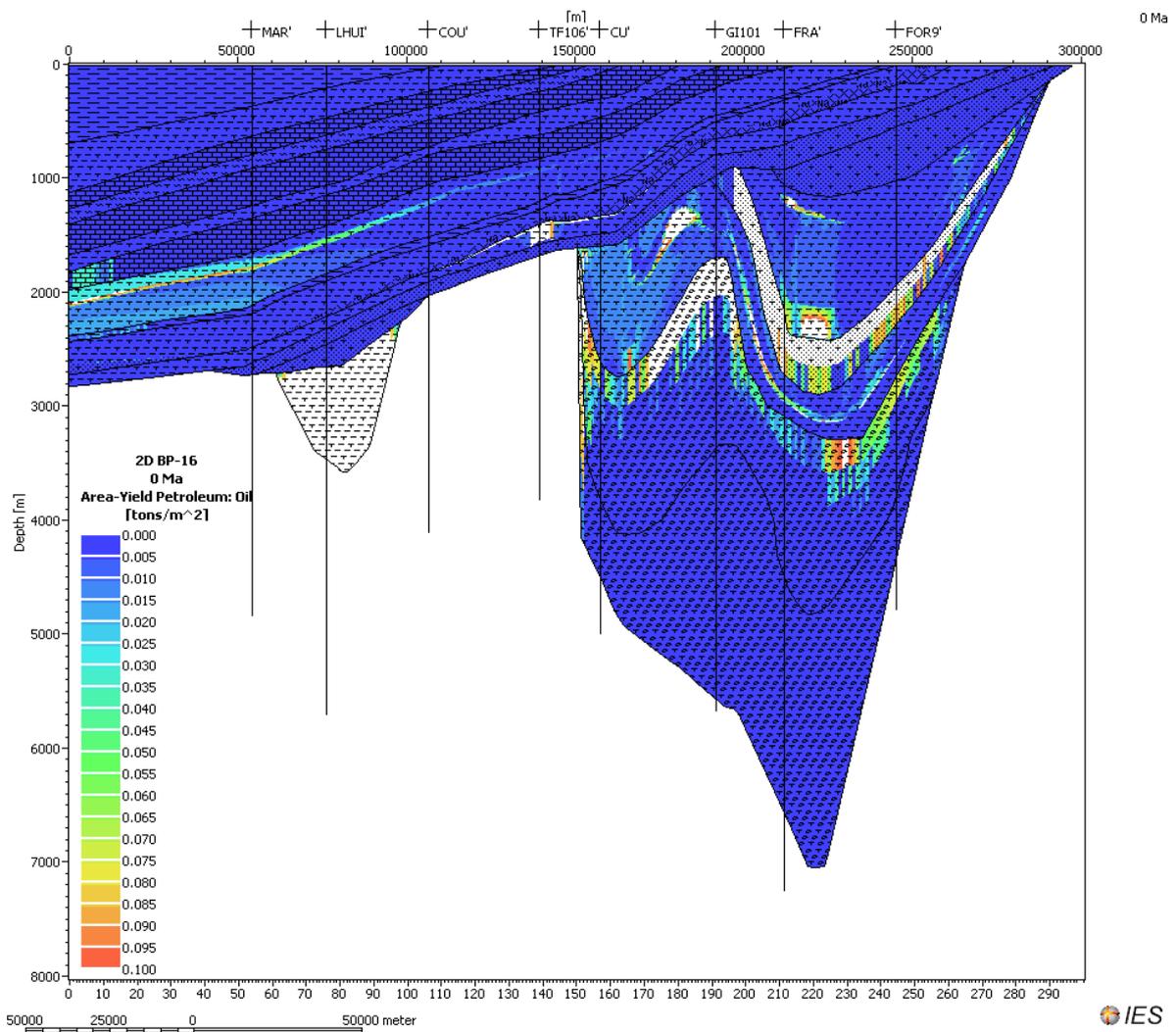


Figure ii-10. Réserves en huile à l'actuel, échelle : 0 – 0.1 T/m². En blanc : supérieur à l'échelle.

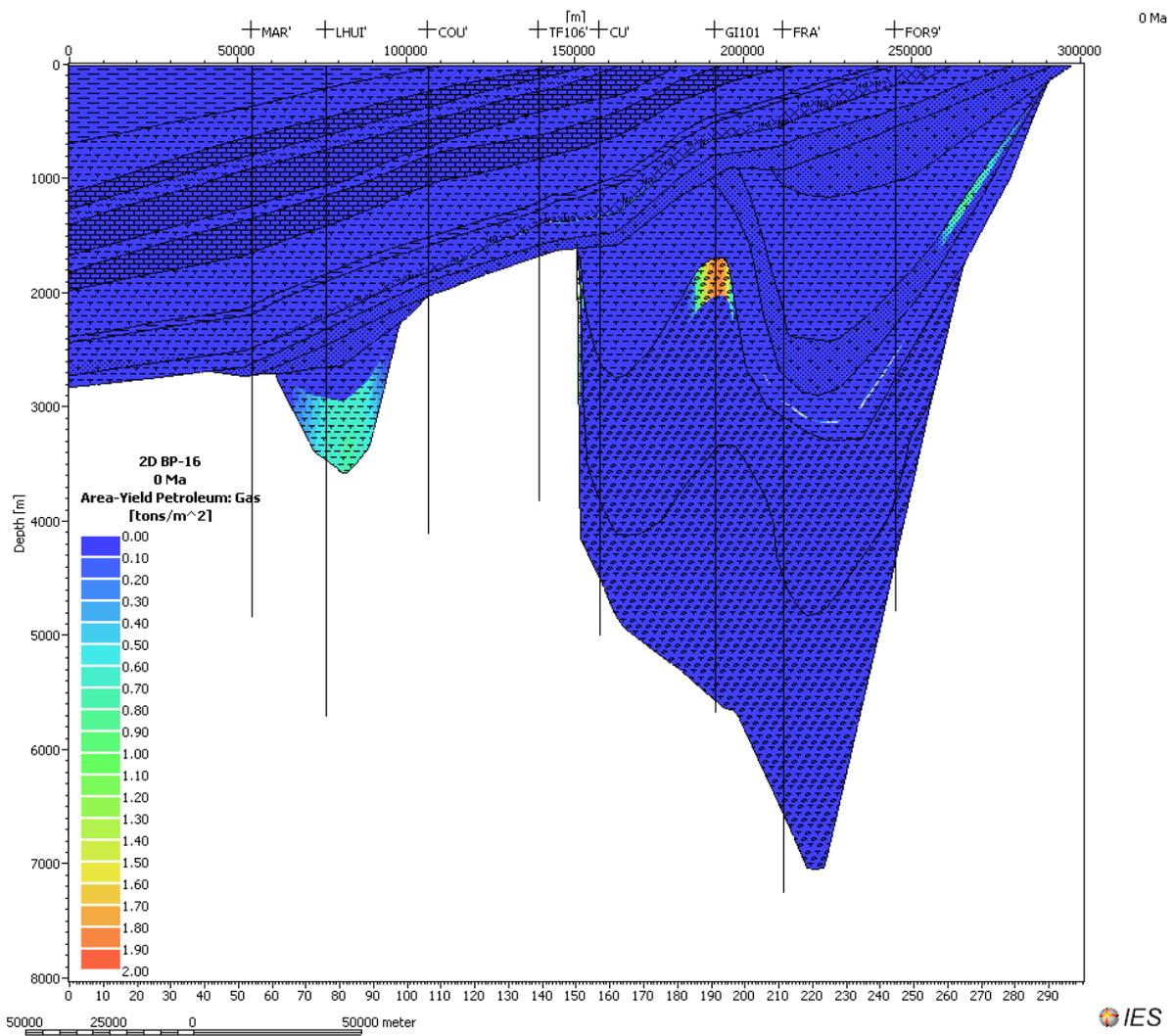


Figure ii-11. Réserves en gaz à l'actuel, échelle : 0 – 2 T/m².

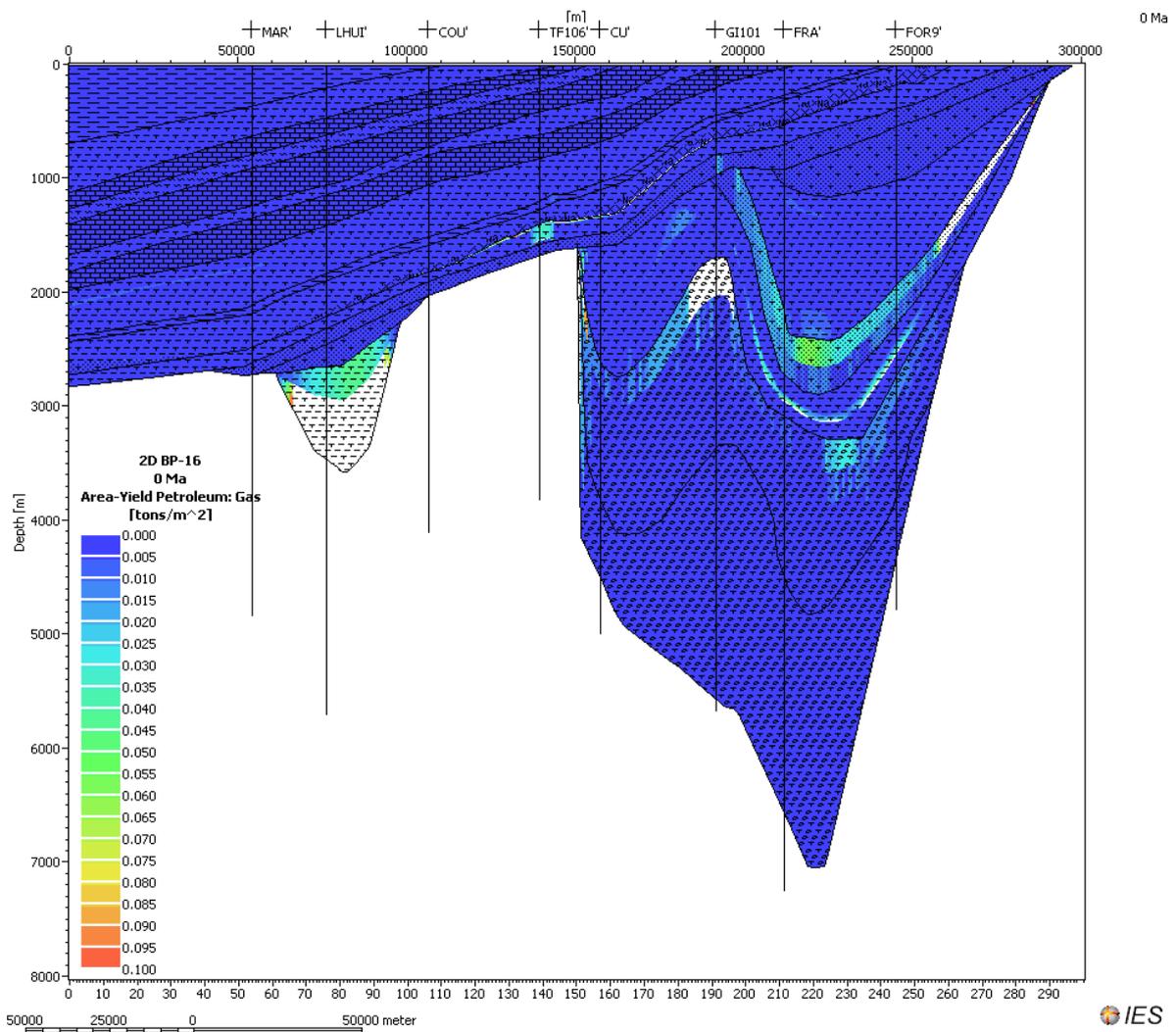


Figure ii-12. Réserves en gaz à l'actuel, échelle : 0 – 0.1 T/m². En blanc : supérieur à l'échelle.

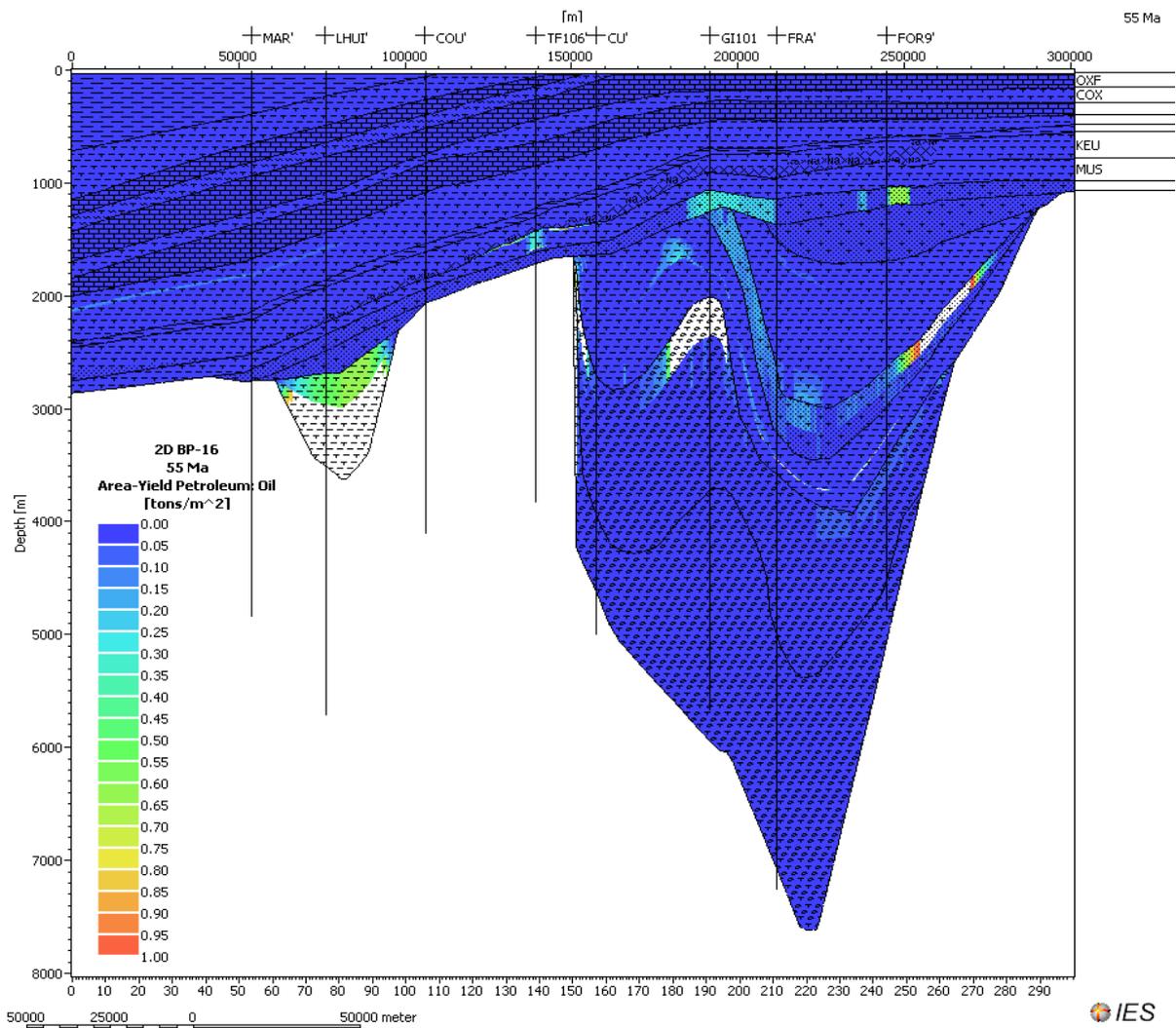


Figure ii-13. Réserves en huile à 55 Ma. Noter la présence d'huile à Forcelles et Trois-Fontaines et au toit de l'anticlinal de Pont-à-Mousson, au niveau du forage de Gironville. Echelle : 0-1 T/m². En blanc : supérieur à l'échelle.