

Géochimie et diagenèse. Exemple du trias et du lias de l'Ardèche

Michel STEINBERG⁽¹⁾, Jean-François SUREAU⁽²⁾
et le Groupe de Projet «Ardèche»⁽³⁾

1. Unité CNRS 723, Processus et Archives Sédimentaires, Université Paris-Sud, Bâtiment 504, 91405 ORSAY cedex.

2. I2G Service Géologique National, BRGM, BP 6009, 45060 ORLÉANS cedex.

3. Le Projet Ardèche a été mené dans le cadre du Programme Géologie Profonde de la France, soutenu par le BRGM, le CNRS (INSU) et le Ministère de l'Enseignement Supérieur. Outre M. Steinberg et J.F. Sureau, le groupe comprenait D. Bonijoly; L. Courel, M. Degouy, S. Elmi, B. Fritz, D. Giot, D. Jeannette, J. Perrin et F. Roure.

- 1. INTRODUCTION**
- 2. SÉRIE GÉOLOGIQUE ET PÉTROGRAPHIE**
- 3. ORIGINE DES FLUIDES : QUE DISENT LES ISOTOPES DU SOUFRE DES SULFATES ?**
 - 3.1 Les sulfates stratiformes
 - 3.2 Les anhydrites fissurales
- 4. TEMPÉRATURES D'ENFOUISSEMENT ET PALÉOGRADIENT GÉOTHERMIQUE**
 - 4.1 Les inclusions fluides
 - 4.1.a Quartz
 - 4.1.b Dolomite
 - 4.2 Maturité de la matière organique
 - 4.3 Les argiles
- 5. QUELQUES ÉLÉMENTS DE DATATION**
 - 5.1 Les traces de fission
 - 5.2 Datations K/Ar
- 6. EN GUISE DE SYNTHÈSE**
- BIBLIOGRAPHIE**

Géochimie et diagenèse

Exemple du trias et du lias de l'Ardèche

Michel STEINBERG, Jean-François SUREAU
et le Groupe de Projet « Ardèche »

I. INTRODUCTION

La diagenèse correspond à l'ensemble des processus qui se produisent après le dépôt d'un sédiment et sont responsables de sa transformation progressive en une roche. La formation, la migration et l'accumulation des hydrocarbures dépendent des conditions ayant présidé à la diagenèse. Il en est de même de la formation des réservoirs que ceux-ci renferment de l'eau, des hydrocarbures, des minerais stratiformes ou qu'ils soient susceptibles d'être utilisés pour des stockages souterrains (hydrocarbures, eau, substances nocives).

Plusieurs paramètres gouvernent la diagenèse :

- La pression et la température, qui augmentent au fur et à mesure de l'enfouissement des séries sédimentaires mais qui sont également influencées par la tectonique (taux de subsidence, gradients géothermiques anormaux).
- Les fluides, dont la composition chimique ainsi que l'hydrodynamique jouent un rôle essentiel. Il peut s'agir de fluides expulsés au cours de la compaction des sédiments, d'eau météorique pénétrant dans les séries à partir de la surface ou de fluides d'origine plus lointaine et/ou plus profonde.

Ces paramètres agissent sur la stabilité des minéraux des sédiments, la constitution originelle de ces derniers doit donc aussi être prise en considération. Au cours de la diagenèse, certains minéraux sont dissous (la porosité augmente), d'autres précipitent (la porosité diminue). Comme beaucoup de processus géologiques, la diagenèse est souvent polyphasée : à des stades de dissolution de certains minéraux succèdent des phases de cristallisation, des mêmes minéraux ou d'autres espèces ; tel minéral peut croître tandis qu'un autre est dissous etc. La composition chimique des fluides circulant dans l'espace poreux et/ou dans les fractures varie dans l'espace et au cours du temps, il en est de même des gradients thermiques ou des gradients hydrauliques. Bref, l'état actuel du système résulte d'une histoire généralement longue, complexe et toutes les disciplines des géosciences doivent être mises à contribution pour essayer de comprendre, de quantifier, puis de modéliser la diagenèse.

C'est effectivement dans un cadre pluridisciplinaire qu'est mené le projet « Ardèche » du Programme Géologie Profonde de la France (GPF) qui servira

d'exemple dans ce chapitre. La région étudiée constitue une portion de la marge NW du Bassin du sud-est de la France (figure 1). Elle fut choisie pour quatre raisons :

- à l'échelle régionale on y connaît des réservoirs gréseux dans le Trias et un réservoir fracturé dans le Lias inférieur,
- les transferts de fluides dans ces réservoirs sont avérés, au moins pour l'un d'entre eux, puisque les grès inférieurs du Trias de Largentière constituent la couche porteuse d'un important gisement stratiforme de Pb-Zn,
- de nombreux travaux géologiques ont été effectués dans le secteur, y compris des forages miniers et quelques ouvrages pétroliers,
- enfin, les profils sismiques réalisés pour préparer l'implantation des forages GPF ont permis de préciser la structure de la zone explorée (Giot *et al.*, 1989).

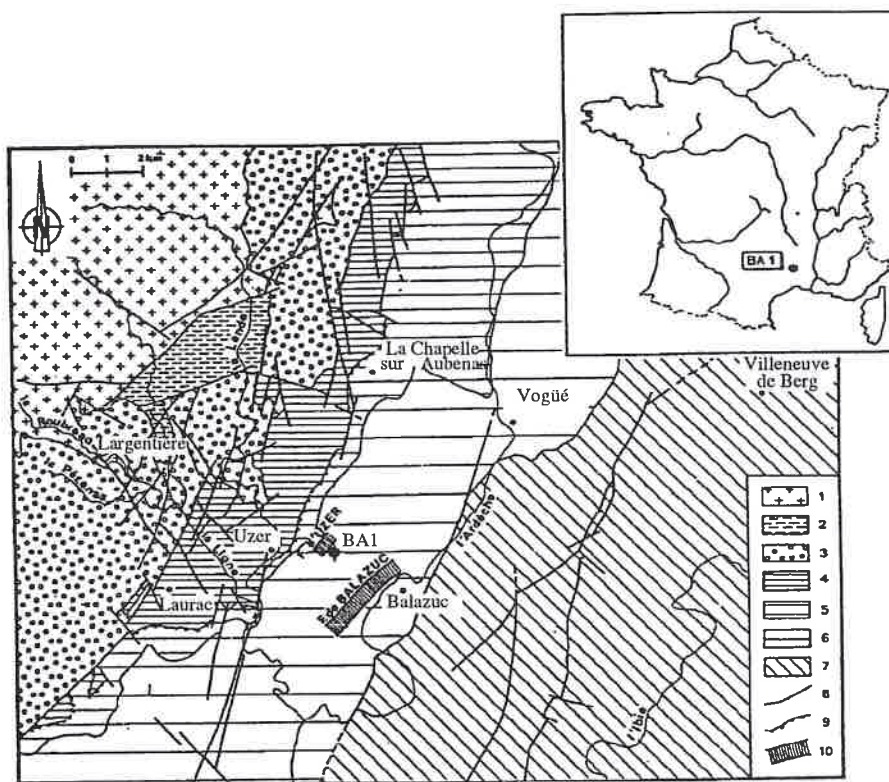


Figure 1 : Carte de situation de la portion de marge ardéchoise du projet GPF.

- 1 : Socle.
- 2 : Permo-Carbonifère.
- 3 : Trias.
- 4 : Lias.
- 5 : Dogger.
- 6 : Malm.
- 7 : Crétacé.
- 8 : Principales failles.
- 9 : Paléosurface associée à la faille d'Uzer.
- 10 : Projection en surface des failles d'Uzer et de Balazuc

Il aurait été vain d'espérer mettre en évidence des gradients horizontaux de paléo-circulations à l'aide d'un seul forage et c'est pourquoi deux ouvrages ont été réalisés. Le premier dit de Balazuc (BA1) a été fait en 1989 (Giot et Steinberg, 1990 ; Steinberg *et al.*, 1991) et le second, dit de Morte-Mérie (MM1) en 1993 (Sureau, 1993 ; Le Strat *et al.*, 1994). Ils sont situés de part et d'autre de la faille d'Uzer (figures 1 et 2) découverte grâce à la sismique et dont le rejeu vertical est voisin de 1000 m. Ils sont espacés de 1200 m environ.

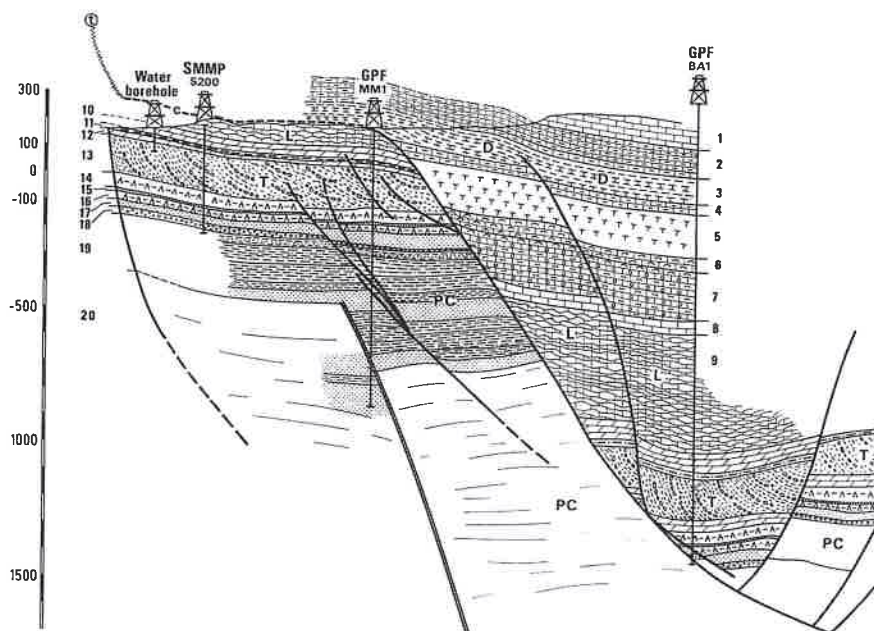


Figure 2 : Coupe passant par les deux forages GPF (BA1 = Balazuc et MM1 = Morte-Mérie) par un forage minier SMMP 2000 et un forage eau. La coupe est fondée sur les profils sismiques réinterprétés à la suite de la réalisation des forages GPF.

- 1 : Calcaires kimméridgiens,
- 2 : Calcaires argileux de l'Oxfordien moyen à supérieur,
- 3 : Marnes argileuses et silteuses du Callovien au Bathonien supérieur,
- 4 : Alternances marnes - calcaires du Bathonien supérieur,
- 5 : Alternance calcaires - marnes du Bajocien - Bathonien moyen,
- 6 : Calcaire argileux du Toarcien supérieur - Aalénien,
- 7 : Calcarénite plus ou moins sableuse du Domérien - Toarcien,
- 8 : Calcarénite sparitique carixienne,
- 9 : Alternances de biocalcarénites à calcaires argileux du Sinémurien à l'Hettangien inférieur,
- 10-11 et 12 : Dolomies et marnes de l'Hettangien inférieur,
- 13 : Grès conglomératiques plus ou moins argileux noriens,
- 14 : Argiles sulfatées supérieures carniennes,
- 15 : Barre Carbonatée Médiane,
- 16 : Argiles sulfatées inférieures carniennes,
- 17 : Grès et argiles,
- 18 : Grès de base ladino - anisiens.
- 19 : Permo- Carbonifère,
- PC : Permo-Carbonifère,
- T : Trias,
- L : Lias,
- D : Dogger.

Dans les deux ouvrages, l'ensemble des niveaux réservoirs a été intégralement carotté. De plus, un dispositif nouveau a été mis en place afin de suivre la composition des fluides de forage (boue) (Aquilina *et al.*, 1993a, 1993b). Les mesures avaient également été prises pour échantillonner d'éventuels fluides de formations et les fluides interstitiels des roches (Aquilina *et al.*, 1994). Les résultats présentés ici concernent presque exclusivement le premier forage.

2. SÉRIE GÉOLOGIQUE ET PÉTROGRAPHIE

Les principaux termes de la série géologique du forage **BA1** sont les suivants (figure 2) :

- depuis la surface jusqu'à 904 m de profondeur, on trouve des calcaires du Jurassique supérieur, des marnes du Jurassique moyen puis du Lias dont la partie supérieure (Sinémurien à Aalénien) est constituée de biocalcarénites,
- on parvient ensuite dans l'Hettangien qui a été carotté à partir de 1 200 m et qui comporte successivement des alternances de calcaire et de marne silteuse (1 200 à 1 280 m), des alternances de dolomie sombre et de marne noduleuse (1 280-1 336 m) puis, des calcarénites dolomitiques correspondant à ce qui est connu régionalement sous le nom de Complexe Carbonaté de Base (1 336 à 1 351 m),
- le restant de la série qui est triasique peut être divisé en trois termes :
 - l'ensemble gréseux supérieur (1 351-1 567 m) qui comprend du sommet vers la base :
 - . le Rhétien (1 351 à 1 378 m) représenté par des grès et silts gris alternant avec des dolomicrites argileuses noires,
 - . la **Formation bariolée d'Ucel** (1 378 à 1 525 m) constituée de séquences métriques de conglomérats, grès, silts et argilites affectés par une intense dolomitisation,
 - . l'ensemble grésodolomitique gris (1 525 à 1 567 m) formé de grès grossiers conglomératiques à intercalations dolomitiques sombres et concentrations sulfatées.
 - l'ensemble argilo-sulfaté (1 567 à 1 628 m) comportant trois termes :
 - . les argiles sulfatées supérieures (1 567-1 610 m) où alternent argilites noires et anhydrite,
 - . la barre carbonatée médiane (1 610-1 620 m) dolomitique surmontée par 1 m de halite,
 - . les argiles sulfatées inférieures (1 620-1 626 m) tronquées à leur base par une faille avec brèche grésodolomitique (1 626-1 628 m).
 - l'ensemble gréseux inférieur (1 628-1 669 m) où l'on peut distinguer :
 - . les grès et argiles vertes (1 628 à 1 642 m)
 - . les grès du Roubreau (1 642 à 1 669 m) dont la base est tronquée par une faille mettant en contact le Trias avec du Carbonifère. Ce dernier est formé d'une alternance de grès fins et de schistes noirs carbonés et pyriteux.

La porosité résiduelle (actuelle) des roches est très faible, elle est le plus souvent comprise entre 1 et 3%. Ceci montre que l'intensité de la compaction et des cimen-

tations diagénétiques est particulièrement élevée. Aucune arrivée d'eau n'a été détectée dans l'Hettangien et le Trias. **Les niveaux réservoirs sont intégralement colmatés.**

Grâce à l'examen pétrographique (Vinchon *et al.*, 1996) des divers faciès du Lias inférieur et du Trias, les étapes successives de la diagenèse ont été reconstituées. Cette démarche fournit un calendrier relatif des événements et permet de guider l'échantillonnage géochimique. Trois étapes diagénétiques ont pu être distinguées.

- La diagenèse précoce qui est fortement influencée par la nature des sédiments originels. Dans le Trias lagunaire ou marin, il y a cristallisation de gypse, de sidérite, de magnésite et de dolomite. Dans les faciès triasiques continentaux, la pédogenèse a induit la formation de dolomite. Dans les carbonates hettangiens déposés dans un environnement de plate-forme, on a formation de pyrite.
- Au cours de l'enfouissement, le gypse est remplacé par de l'anhydrite et/ou de la dolomite. Dans les grès, les feldspaths potassiques sont altérés tandis que les quartz sont nourris. Les faciès carbonatés de l'Hettangien sont dolomités.
- Lors d'une dernière phase diagénétique, on a cristallisation de dolomite baroque, de quartz et d'anhydrite aciculaire. De la barite se forme dans les niveaux les plus gréseux de la formation d'Ucel. Enfin, une seconde génération de dolomite baroque et un peu de calcite cristallisent.

La pétrographie fournit, en déterminant les phases minérales dissoutes et/ou cristallisées, des indications sur la nature des fluides ayant circulé. Néanmoins, ce sont généralement des approches géochimiques qui permettent de préciser la composition des fluides, les températures et gradients thermiques auxquels les séries ont été soumises, la datation des phénomènes. Certains de ces aspects vont être examinés dans ce qui suit.

3. ORIGINE DES FLUIDES : QUE DISENT LES ISOTOPES DU SOUFRE DES SULFATES ?

Les sulfates, avec la dolomite, constituent une des principales phases minérales ayant colmaté la porosité des dépôts triasiques. On en trouve également dans de nombreuses fractures. Il était donc intéressant de doser les isotopes du soufre de ces minéraux afin d'en préciser l'origine. Des échantillons ont été prélevés aussi bien dans des dépôts stratiformes (sulfates matriciels) que dans des fissures des dépôts carbonifères, triasiques et hettangiens (Mossmann et Fouillac, 1993).

3.1 Les sulfates stratiformes

Les résultats sont reportés sur la figure 3.

Notons, tout d'abord, que l'on peut dessiner une courbe passant par les divers points représentatifs des échantillons stratiformes. Le premier point ($\delta^{34}\text{S} = +14\text{‰}$) correspond à un échantillon situé dans le substratum permo-carbonifère. Au dessus, le $\delta^{34}\text{S}$ diminue dans les grès inférieurs triasiques (9,1, 9,3 et 9,4) jusqu'à une valeur de 6,4 au sommet de ces grès. La composition isotopique en ^{34}S augmente ensuite progressivement dans les argilites sulfatées (13 et 12,5), passe par un maximum à la base de la formation d'Ucel (20,3) pour se stabiliser à 16,7 dans la partie supérieure de cette formation. Parmi les échantillons analysés dans cette zone figure également une

barytine (17,2). La courbe ainsi obtenue est similaire à celle correspondant à la variation séculaire de la composition isotopique du soufre des sulfates établie à l'échelle globale par Claypool *et al.* (1980). Celle-ci montre en effet, (figure 4) une diminution du $\delta^{34}\text{S}$ au cours du Carbonifère et du Permien puis, une augmentation rapide au cours du Trias et enfin une stabilisation au Jurassique. Ainsi, les différents niveaux de sulfates stratiformes du Trias du forage de Balazuc ont une composition isotopique voisine de celle des sulfates marins contemporains du restant de la planète. On peut donc en déduire que les anhydrites de Balazuc (ou plus probablement le gypse dont elles dérivent) sont pénécotemporaines du dépôt des sédiments gréseux ou argileux qu'elles cimentent. Ce résultat confirme donc les observations des pétrographes pour qui les sulfates stratiformes sont synsédimentaires ou formés très précocement au cours de la diagenèse. En outre, cette stratification des compositions isotopiques indique que les communications verticales entre réservoirs ont été limitées. En effet, si de telles communications avaient été importantes on aurait eu mélange puis homogénéisation des compositions isotopiques du S des sulfates des divers réservoirs.

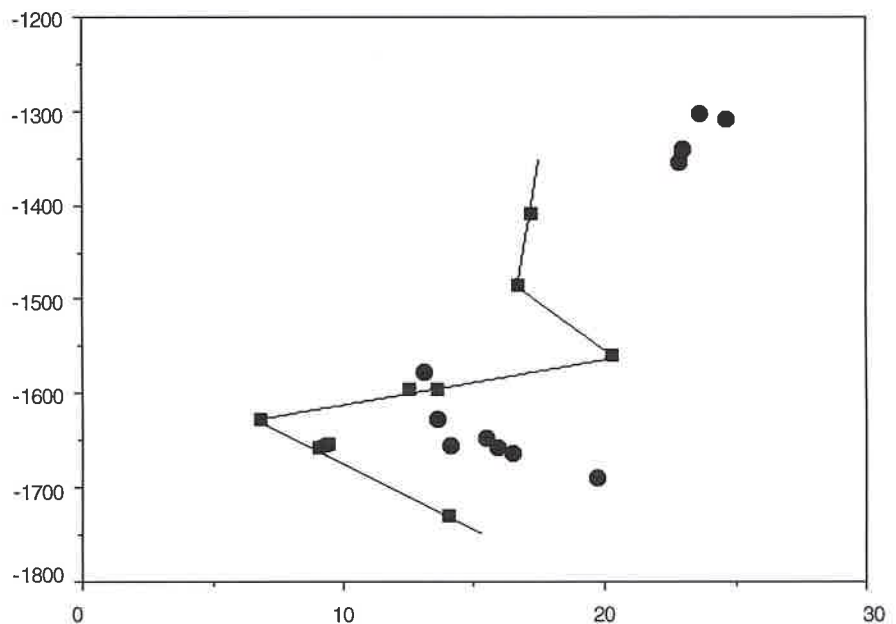


Figure 3 : Composition isotopique des sulfates dans le forage de Balazuc.

- : échantillons de sulfate matriciel,
- : sulfates dans des fissures.

L'échantillon du Paléozoïque nécessite un commentaire supplémentaire. Les éléments de datation de ces sédiments sont peu nombreux. Quelques pollens recueillis vers 1 676 m de profondeur semblent indiquer un âge permien inférieur (autunien, 275-295 Ma) tandis que des zircons d'un niveau de cinérite situé à 1 669 m donnent un âge carbonifère supérieur de 305 ± 13 Ma (stéphanien-westphalien), donc plus ancien. Selon l'outil de datation utilisé, on se trouve donc entre le Permien inférieur

et le Carbonifère supérieur. Si on considère que la composition isotopique en soufre de l'anhydrite analysée peut servir d'indicateur stratigraphique, la valeur de +14‰ correspondrait à un âge permo-carbonifère.

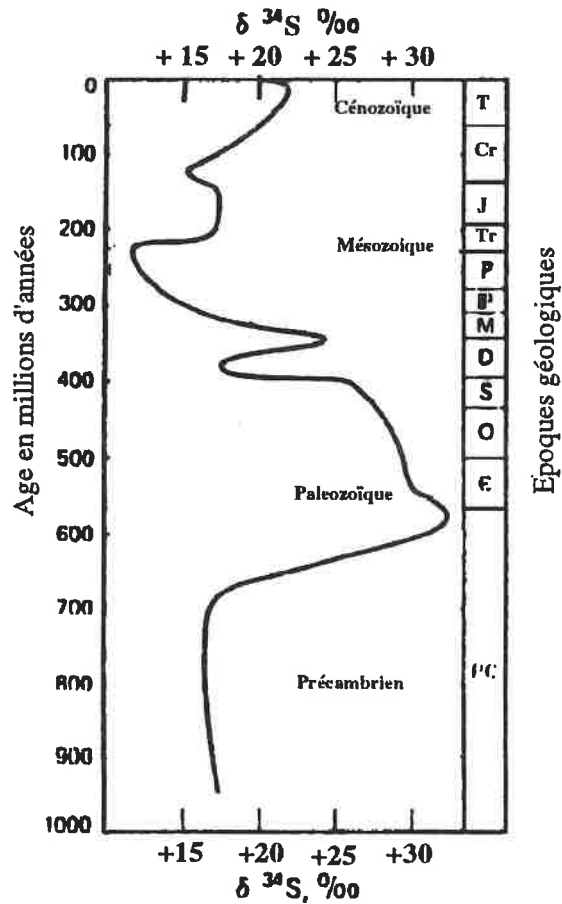


Figure 4 : Courbe de variation séculaire de la composition isotopique des sulfates sédimentaires depuis 1 000 Ma. (d'après Claypool et al., 1980).

3.2 Les anhydrites fissurales

La figure 3 montre que si la composition isotopique du soufre des anhydrites fissurales est parfois voisine de celle des sulfates matriciels, elle en est, le plus souvent, différente.

Soulignons, tout d'abord, la remarquable homogénéité de la composition isotopique des échantillons rhétiens et hettangiens. Ces sulfates sont nettement enrichis en ^{34}S (autour de +23‰) par rapport au sulfate océanique de l'époque (+17‰). Ces valeurs pourraient être expliquées par le fractionnement isotopique d'un réservoir fini

de sulfate dû à l'activité bactérienne sulfato-réductrice, invoquant ainsi un processus de distillation de Rayleigh (Mossmann et Fouillac, 1993). La présence de pyrite, dans ces roches, renforce cette hypothèse.

Nous ne disposons pas d'analyse dans les fissures des grès supérieurs (formation d'Ucel). Dans les deux fissures des argiles sulfatées situées de part et d'autre de la Barre Carbonatée Médiane, le $\delta^{34}\text{S}$ de l'anhydrite est très voisin (13,1-13,6) de celui des anhydrites stratiformes des mêmes niveaux (12,5-13,6). Le soufre des anhydrites fissurales pourrait donc provenir ici d'une remobilisation locale des sulfates stratiformes.

Enfin, dans les grès inférieurs le $\delta^{34}\text{S}$ des anhydrites fissurales est voisin de +16‰ et donc nettement supérieur à celui des anhydrites stratiformes des mêmes niveaux. Les fluides responsables du remplissage des fissures peuvent avoir plusieurs origines : Carbonifère ou mélanges de divers fluides triasiques.

En résumé

L'étude des isotopes du soufre des sulfates montre que :

- dans chaque formation, l'anhydrite (et au moins une partie de la barytine) stratiforme a une composition isotopique identique à celle de l'eau de mer de l'époque du dépôt des sédiments. Cette anhydrite ou, plus probablement, le gypse dont elle dérive, est donc synsédimentaire ou témoigne d'une diagenèse très précoce.
- des circulations postérieures à la lithification, se manifestant par des remplissages de fissures, ont pu mettre en communication les différents réservoirs. C'est probablement le cas entre les grès du Rhétien et les carbonates hettangiens et d'autre part, dans les grès inférieurs.

Un dernier point peut être noté. Dans l'eau pure, la transformation du gypse en anhydrite a lieu à 42°C. En admettant que le gradient géothermique était voisin de 35°C km⁻¹ et la température de surface de 20°C, la transformation gypse → anhydrite a donc pu se produire sous une couverture sédimentaire de 500 m environ, c'est-à-dire durant le dépôt de l'Hettangien ou du Sinémurien selon que l'on considère les sulfates des grès inférieurs du Trias ou ceux du Rhétien. En réalité il s'agit d'une profondeur maximum car la température de déshydratation du gypse est notablement abaissée avec la salinité du fluide (Hardie, 1967).

D'autres informations sur les fluides ayant percolé dans les séries triasiques et liasiques peuvent être obtenues grâce aux isotopes de l'oxygène, du carbone et du strontium des carbonates (Mossmann et Fouillac, 1993).

4. TEMPÉRATURES D'ENFOUISSEMENT ET PALÉOGRADIENT GÉOTHERMIQUE

Il existe plusieurs outils pour estimer les paléotempératures auxquelles ont été soumises les séries sédimentaires. Toutefois, en dehors des inclusions fluides qui piègent, de façon à peu près instantanée à l'échelle géologique, des informations thermiques et chimiques sur les fluides diagénétiques, les autres indicateurs tels que la

maturité de la matière organique ou l'évolution minéralogique des argiles dépend à la fois de la température et du temps durant lequel cette température a été appliquée. Or il n'est pas toujours aisé de prendre en compte ce terme cinétique. Pour le forage de Balazuc, les analyses ont porté sur les inclusions fluides, la matière organique, les argiles et leurs isotopes stables. Précisons, tout d'abord que la température mesurée actuellement au fond du forage est de 70°C. En admettant que la température moyenne de surface est de 15°C, le gradient géothermique actuel est donc de 31,5°C km⁻¹.

4.1 Les inclusions fluides

Depuis les travaux fondamentaux de Roedder (1984), on sait que l'étude des inclusions fluides permet d'estimer la température des fluides de cristallisation piégés dans les minéraux et d'obtenir également des indications sur leur composition (notamment la salinité). Les principaux résultats sont les suivants (Pagel *et al.*, 1997).

4.1.a QUARTZ

Il existe, à Balazuc, dans les grès des deux réservoirs triasiques, des inclusions primaires aqueuses, piégées entre les grains de quartz détritique et leur auréole de croissance. Elles sont monophasées et petites et il est impossible d'en déduire des indications thermiques précises. Cependant, on considère habituellement que ce type d'inclusions se forme plutôt à basse température et dans des milieux peu salés. D'autres inclusions qui, elles, sont biphasées ont pu être étudiées dans des faciès équivalents de 2 forages miniers du secteur de Largentière. Elles présentent des températures d'homogénéisation voisines de 55°C. Par ailleurs, sur un échantillon du réservoir supérieur (1.563 m) de Balazuc, le dosage ponctuel des isotopes de l'oxygène a été réalisé par analyse ionique sur un quartz et son auréole (Arbey *et al.*, 1993). La température que l'on peut déduire de la composition isotopique de l'auréole (23‰ SMOW) dépend évidemment de celle de l'eau avec laquelle la surcroissance de quartz est censée avoir été en équilibre pendant sa cristallisation. En admettant qu'il s'agissait d'eau de mer ($\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$) l'utilisation du coefficient de fractionnement de Friedmann et O.Neil (1977) conduit à une température de formation de l'auréole de 87°C. Il faudrait que l'eau ait eu une composition de -4‰ pour que la température soit similaire à celle déterminée sur les inclusions du secteur de Largentière (55°C). Une telle eau implique un mélange avec des eaux météoriques ce qui est compatible avec le caractère monophasé des inclusions des grès de Balazuc.

4.1.b DOLOMITE

Les inclusions ont été étudiées dans plusieurs types de dolomites, prélevées à différentes profondeurs. Pour chaque échantillon, la gamme de température d'homogénéisation est assez large mais leur répartition est unimodale. Ces températures augmentent régulièrement avec la profondeur :

- 108°C ± 17 à 746 m,
- 128°C ± 5 à 1 594 m,
- 134°C ± 19 à 1 664 m.

Ainsi, les inclusions à 746 m indiquent déjà des températures de l'ordre de 110°C. Cette température est très élevée. Si on admet qu'elle a été effectivement atteinte à une profondeur de 746 m, il faudrait que la série ait été soumise à un gradient géothermique voisin de 125°C km⁻¹ (en admettant une température de surface de 15°C). Cette valeur est considérable et peu réaliste. Une autre explication consiste à supposer que la série sédimentaire est incomplète, qu'au dessus du Kimméridgien, une pile de Crétacé s'est déposée puis a été érodée. En admettant cette fois-ci que le gradient géothermique était normal, disons 35°C km⁻¹, alors, pour atteindre 110°C à 750m de profondeur, la série érodée aurait dû avoir une épaisseur de 1.960 m (toujours en admettant une température de surface de 15°C). Cependant, les températures mesurées correspondent à une valeur minima. Elles devraient être corrigées pour tenir compte de la pression à laquelle le minéral est soumis (Roedder, 1984) sauf si elles sont saturées en méthane. En l'absence de méthane, la température maxima corrigée serait à 1.594 m de 146°C.

Retenons trois points :

- les premières sur-croissances de quartz se sont produites à des températures voisines de 55°C,
- les mesures effectuées sur les dolomites entre 750 et 1 665 m conduisent à des températures maxima d'enfouissement du Trias inférieur (1 665 m) de l'ordre de 130-150°C,
- les fortes températures (110°C) atteintes dès 750 m de profondeur peuvent être expliquées de deux façons :
 - l'existence d'un épisode thermique caractérisé par un gradient de plus de 120° C km⁻¹,
 - le dépôt, au dessus du Kimméridgien qui affleure actuellement à Balazuc, de 1 900 m environ de sédiments ensuite érodés.

4.2 Maturité de la matière organique

Depuis les travaux classiques d'Espitalié *et al.* (1977), la pyrolyse est utilisée pour évaluer le degré de maturité de la matière organique, c'est-à-dire la température à laquelle elle a été soumise au cours de son enfouissement. La pyrolyse consiste à chauffer un échantillon de roche broyée sous atmosphère inerte selon une montée en température connue (de l'ordre de 20-30°C mn⁻¹) entre 200 (ou 300°C) et 600°C. Un détecteur permet de mesurer les quantités d'hydrocarbures libérées au cours du chauffage. Cette libération n'est pas instantanée, elle débute à une certaine température, augmente, passe par un maximum noté T_{max}, puis diminue jusqu'à une ligne de base. La pyrolyse se manifeste donc sur un enregistrement par un pic noté S₂. Cette même notation est employée pour désigner la quantité d'hydrocarbure (HC) libérée au cours de la pyrolyse. La roche peut également renfermer des hydrocarbures libres à température ambiante et un résidu

carboné qui peut être brûlé et dosé au delà de 600°C en atmosphère oxydante. L'ensemble de ces produits correspond au carbone organique total (COT). Citons enfin l'indice d'hydrogène IH qui est la quantité d'hydrocarbures pyrolysés rapportée au COT. Ces diverses grandeurs varient en fonction du degré de maturité de la matière organique, de son origine et fournissent des indications sur le potentiel pétrolier des roches.

En se fondant sur les valeurs du T_{\max} , on peut diviser le forage en trois portions. Dès le sommet (Kimméridgien) la matière organique est très évoluée. On se trouve déjà dans ce que l'on appelle la **fenêtre à huile** (la température à laquelle la matière organique a été portée était suffisante pour que le craquage des molécules conduise à la genèse d'hydrocarbures liquides, $T_{\max} > 440^\circ\text{C}$). Au delà de 1 000 m, dans le Lias, on est dans la **fenêtre à gaz**. La température à laquelle la matière organique a été portée est plus élevée, le craquage des molécules conduit à des hydrocarbures gazeux ($T_{\max} = 470\text{-}480^\circ\text{C}$). Enfin, dans le Carbonifère, la matière organique est **sur-mature**. Tous les hydrocarbures liquides et gazeux ont été expulsés, seul subsiste un résidu carboné solide ($T_{\max} > 600^\circ\text{C}$). Comme pour les inclusions fluides, la maturité de la matière organique montre que le Kimméridgien a subi des températures élevées. Grâce à une modélisation mise au point récemment (Disnar, 1986) et testée sur le forage de Balazuc (Disnar, 1994), il est possible de déterminer une paléo-température maxima d'enfouissement (MPTB). Ces températures (figure 5) peuvent être estimées sur seulement 10 échantillons. Elles sont comprises entre 105 et 130°C entre 1.050 et 1.590 m de profondeur. On peut en déduire un paléogradient géothermique de $40 \pm 7^\circ\text{C km}^{-1}$. Cette valeur doit toutefois être considérée avec prudence car elle est fondée sur un petit nombre de points correspondant à une faible épaisseur de sédiments.

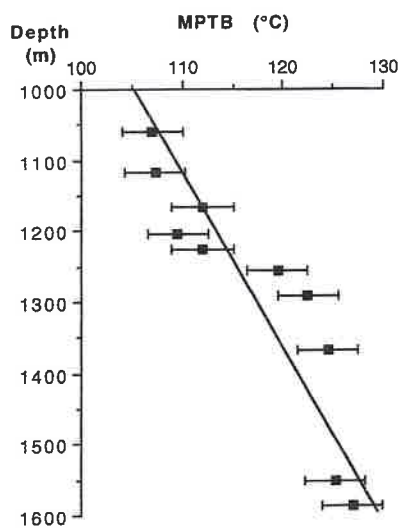


Figure 5 : Variation de la température maxima d'enfouissement déterminée à partir de la maturité de la matière organique dans le forage de Balazuc (d'après Disnar, 1994).

L'étude de la matière organique montre que le sommet de la série de BA1 (Kimméridgien) a subi des températures importantes (fenêtre à huile atteinte). Sur une épaisseur faible (1 000 à 1 600 m), le paléogradient géothermique estimé est voisin de $40^{\circ}\text{C km}^{-1}$.

4.3 Les argiles

Au cours de la diagenèse, l'évolution minéralogique habituelle des argiles correspond à la transformation des smectites (minéraux argileux gonflants et hydratés) en illite (minéral non gonflant, voisin des micas). Cette évolution est progressive. De façon schématique, les particules qui, au départ, sont constituées d'un empilement de feuillets (feuillelet = cristal unité) uniquement smectitiques, s'enrichissent progressivement en feuillets illitiques. La façon de mesurer cette évolution à partir des diffractogrammes de rayons X continue à faire l'objet de recherches (Lanson et Velde, 1992). La tendance actuelle est de procéder à une déconvolution de certains pics afin d'en déterminer les diverses composantes. Dans le cas de BA1 (Renac et Meunier, 1995), «l'illite» est constituée d'un interstratifié illite-smectite bien ordonné (I-S), de particules d'illite petites et relativement mal cristallisées (PCI) et de particules plus grosses et bien cristallisées (WCI). On observe (figure 6) une décroissance rapide de la proportion des feuillets smectitiques en fonction de la profondeur. Elle est déjà inférieure à 20-25% dans le Kimméridgien (0 à 56 m) puis, passe à moins de 5% dans le Domérien, c'est-à-dire à des profondeurs modestes (750 m). Habituellement, une évolution aussi poussée des argiles est observée dans des séries ayant subi un enfouissement supérieur à 2 000 m.

L'étude minéralogique des argiles montre, elle aussi, que l'évolution des minéraux du Kimméridgien est déjà notable et correspond habituellement à celle observée dans des sédiments enfouis à 2 kilomètres environ.

Les isotopes de l'oxygène ont été dosés sur 12 échantillons répartis entre 1 160 et 1 691 m de profondeur. Deux fractions granulométriques ont été analysées. La première correspond à la fraction argileuse habituelle ($0,2 < x < 2$ mm), la seconde est plus fine ($< 0,2$ mm). L'intérêt d'analyser 2 fractions est le suivant. Comme cela a été indiqué, l'illite se forme à partir de smectite au cours de la diagenèse. Cependant, c'est aussi un minéral détritique fréquent résultant de la fragmentation de micas. Ces deux sortes d'illite n'ont *a priori* ni la même composition isotopique (en oxygène, en argon etc.) ni la même granulométrie. Les observations pétrographiques au MEB montrent qu'en général les particules détritiques sont plus grossières que les particules diagénétiques. Le dosage des isotopes de l'oxygène sur deux fractions permet donc de détecter la présence de plusieurs catégories d'illite.

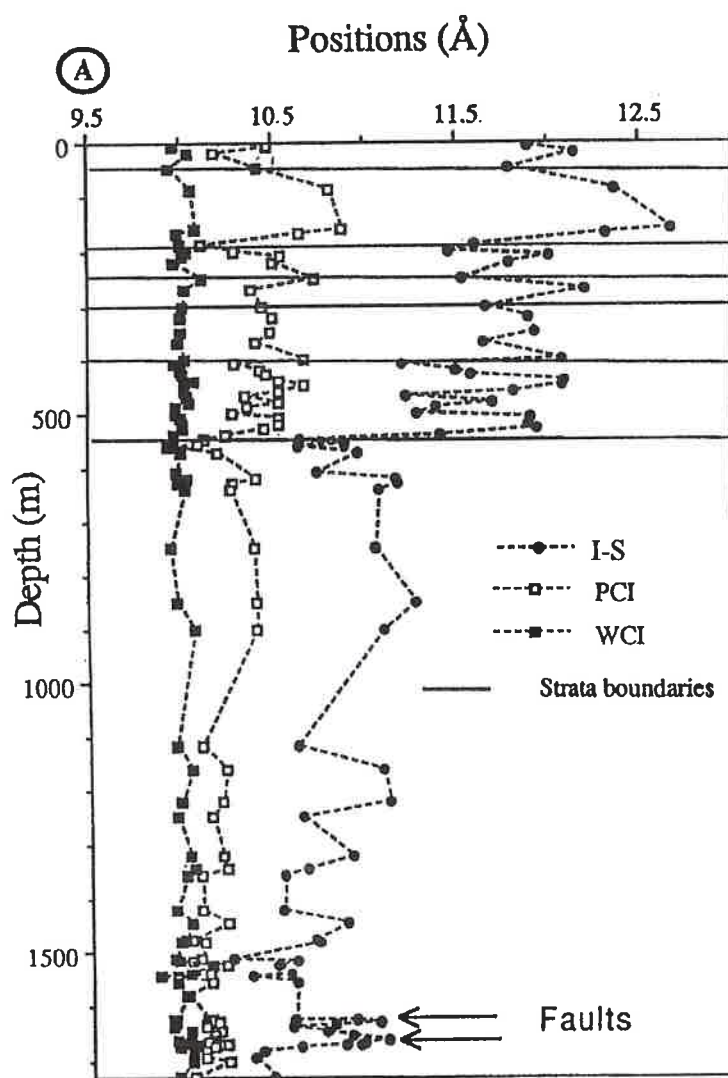


Figure 6 : Évolution minéralogique des argiles en fonction de la profondeur.

I-S : interstratifiés illite-smectite,

PCI : illite à petits domaines cohérents,

WCI : illite à grands domaines cohérents.

Bien que ce diagramme soit exprimé en position angulaire des réflexions de Bragg, on voit nettement la diminution rapide de l'I-S, celle plus modeste de PCI en fonction de la profondeur. (d'après Renac et al., 1995).

Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ des argiles analysées sont reportées sur la figure 7.

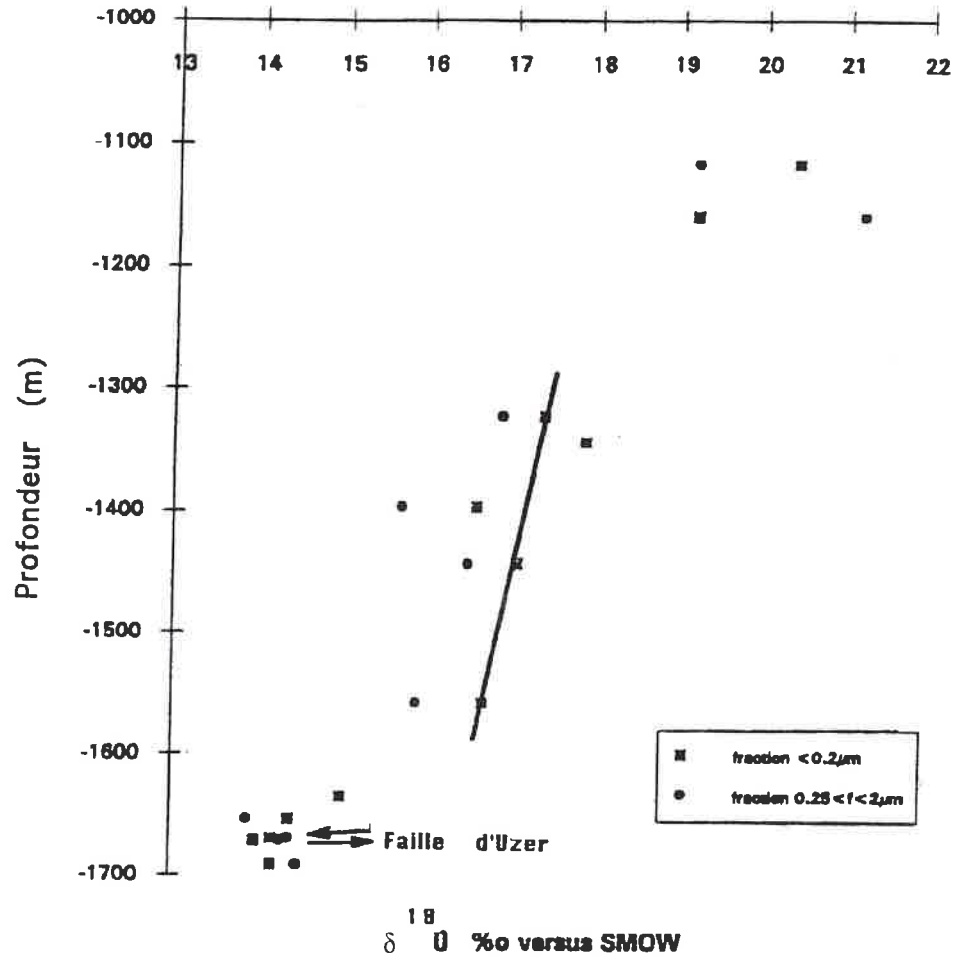


Figure 7 : Composition isotopique de l'oxygène des illites dans le forage de Balazuc.

On constate tout d'abord qu'au dessus de 1 200 m, la composition isotopique des deux fractions granulométriques diffère d'au moins 1‰. Ceci signifie probablement qu'elles ne sont pas en équilibre entre elles. Dans les autres échantillons, les compositions des deux fractions sont voisines, la plus fine ($< 0,2 \text{ mm}$) étant légèrement enrichie par rapport à la plus grossière ($0,2 < x < 2 \text{ mm}$). La différence entre les deux fractions décroît avec la profondeur, elle est de l'ordre de 0,8‰ à 1 300 m et de 0,3‰ à 1 691 m. Ces résultats, joints au fait qu'on n'observe pas de différence minéralogique significative entre les fractions ou en fonction de la profondeur, donnent à penser que la contamination des fractions les plus fines par de l'illite détritique est insignifiante.

Considérons à présent les variations de la composition de la fraction (< 0,2 mm) en fonction de la profondeur (figure 7) : trois zones peuvent être distinguées. Au dessus de 1 200 m, les fractions ne sont probablement pas à l'équilibre. Entre 1 300 et 1 600 m, on a une décroissance semble-t-il régulière des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. En dessous de 1 600 m, les échantillons ont à peu près la même composition et ils sont appauvris en ^{18}O par rapport aux échantillons sus-jacents. Il est probable que les fluides percolant dans ces trois zones étaient différents. On peut en effet noter les faits suivants :

- Les deux premiers échantillons (1 117 et 1 160 m) de l'Hettangien proviennent de niveaux argileux associés à des calcaires, les deux suivants (1 323 et 1 345 m) sont, au contraire, associés à de la dolomite. La formation de dolomite implique assez évidemment la circulation de fluides différents de ceux ayant circulé dans les horizons où la calcite a été préservée. Toutefois, rappelons que pour les deux premiers échantillons, il n'est pas certain que l'équilibre ait été atteint. Aussi, est-il impossible de déterminer si leur composition isotopique est due au non-équilibre ou à la composition des fluides.
- Entre 1 323 et 1 567 m, la diminution du $\delta^{18}\text{O}$ semble assez régulière et les échantillons ont peut-être été en présence d'un même fluide.
- Enfin, au-delà de 1 635 m, les argiles sont appauvries par rapport aux précédentes et ont toutes la même composition (aux erreurs de mesure près). Or, elles sont situées à proximité immédiate d'une faille. Celle-ci a pu constituer un drain pour des fluides de composition légèrement différente de ceux ayant circulé dans la zone sus-jacente.

En admettant que les illites situées entre 1 323 et 1 567 m sont à l'équilibre avec leur eau de cristallisation, leur composition isotopique dépend :

- du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau où elles se sont formées,
- de la température de cristallisation,
- du rapport eau/roche.

Ce dernier est probablement similaire pour tous les échantillons car ils ont un faciès lithologique identique, ce sont des niveaux argileux. Reste à fixer une composition isotopique à l'eau de cristallisation. Avec une eau dont la composition est de +8‰ et en utilisant l'équation de Savin et Lee (1988), les températures de cristallisation des illites varie de 141 à 151°C (le gradient sur les 235 m considéré est alors de 43°C km⁻¹). Avec une eau dont le $\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰}$, les températures varient de 103 à 111°C et le gradient est alors de 34°C km⁻¹. La valeur de +8‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau semble vraisemblable pour deux raisons. La première est qu'elle conduit à des températures (140-150°C) du même ordre de grandeur que les inclusions fluides dans les dolomites à des profondeurs analogues. En outre, l'étude des isotopes stables des carbonates et sulfates (Mossmann et Fouillac, 1993 ; Mossmann *et al.*, 1993) montre qu'aux profondeurs considérées, ces minéraux se sont formés et/ou se sont rééquilibrés avec des fluides dont le $\delta^{18}\text{O}$ était compris entre +5 et +8‰. Ces valeurs ne sont d'ailleurs pas exceptionnelles dans les bassins où les fluides ont subi un enrichissement en ^{18}O par suite de leurs interactions avec les solides.

Ainsi, à elle seule, la composition isotopique en oxygène des illites ne permet pas de déterminer correctement les températures de cristallisation ni, par conséquent, un paléogradient géothermique. Elle conduit néanmoins à formuler des hypothèses sur la composition des fluides. En outre, sur une portion très restreinte du forage, on retrouve des températures compatibles avec celles fournies par les autres approches analytiques.

L'ensemble des méthodes utilisées conduisent à admettre que les formations jurassiques (Kimméridgien) qui affleurent actuellement au sommet du forage ont été soumises à des températures importantes qui peuvent être expliquées de deux façons :

- l'existence d'un gradient géothermique élevé (de l'ordre de $100-120^{\circ}\text{C km}^{-1}$) ou
- le dépôt, puis l'érosion d'une couverture sédimentaire (jurassique supérieur et crétacée) dont l'épaisseur aurait été de l'ordre de 1 500 à 2 100 m.

L'existence de cette couverture expliquerait pourquoi dans la partie supérieure du forage la matière organique se trouve déjà dans le domaine de la fenêtre à huile, pourquoi les minéraux argileux sont déjà très illitiques, pourquoi les inclusions fluides des dolomites indiquent des températures de 110°C .

Ces températures sont similaires à celles déterminées dans les gisements de Pb-Zn de type Mississippi Valley (Roedder, 1984). Dans ces gisements, les études géologiques régionales permettent d'exclure la présence d'une couverture sédimentaire importante. Il est donc admis que les températures observées sont dues à des circulations de fluides chauds. La situation est différente en Ardèche. Des sédiments du Jurassique supérieur et surtout du Crétacé inférieur sont connus à proximité de la zone étudiée, vers le centre du Bassin du Sud-Est. En outre, aucune intrusion magmatique n'est connue à proximité. Enfin, les mouvements alpins qui ont affecté l'est du Bassin du Sud-Est ont pu être à l'origine du soulèvement et de l'érosion de la bordure ardéchoise.

5. QUELQUES ÉLÉMENTS DE DATATION

Les méthodes géochronologiques susceptibles d'être appliquées aux roches sédimentaires sont relativement peu nombreuses et souvent de mise en oeuvre délicate. Toutefois, des résultats intéressants ont été obtenus d'une part grâce aux isotopes radiogéniques (couple K/Ar et Rb/Sr) (Clauer *et al.*, 1996) et d'autre part grâce aux traces de fission (Pagel *et al.*, 1997). Nous commencerons par ces dernières qui fournissent à la fois des indications thermiques et chronologiques.

5.1 Les traces de fission

La fission d'atomes d'uranium provoque des traces dans certains minéraux. Leur longueur est de l'ordre de 10 nm. Elles correspondent à la création de défauts particuliers du réseau dû à la forte énergie de la fission (autour de 200 MeV). Le principal

isotope qui donne lieu à ce phénomène est ^{238}U . L'idée d'utiliser les traces de fission comme chronomètre repose sur la considération suivante : la densité des traces de fission d'un minéral par unité de volume est *a priori* proportionnelle au temps durant lequel ces traces de fission ont pu se former. Cependant, la mise en oeuvre de cette idée est complexe. La première difficulté est liée au fait que les traces de fission, comme pratiquement tous les défauts cristallins, sont susceptibles d'être cicatrisées. Elles disparaissent sous l'effet du chauffage du minéral. Cependant cette propriété peut également être utilisée. En effet, supposons un minéral formé à un temps t_0 à une température inférieure à celle de la température de cicatrisation T°_{Ci} . Pendant tout le temps où le minéral reste à $T^\circ < T^\circ_{\text{Ci}}$ des traces de fissions se développent. Supposons que le minéral soit porté à des températures croissantes par suite, par exemple, de la subsidence des terrains où il se trouve. Au temps t_1 quand $T^\circ > T^\circ_{\text{Ci}}$ les traces de fission seront effacées. Admettons que, par suite de l'érosion de formations géologiques sus-jacentes, la température des couches considérées diminue. Au temps t_2 lorsque la température du minéral passera en dessous de T°_{Ci} , de nouvelles traces de fission vont se développer. Si aucun autre phénomène thermique n'est intervenu depuis, en mesurant aujourd'hui ces traces de fission on ne déterminera pas l'âge t_0 de cristallisation du minéral mais l'âge t_2 où il aura franchi un seuil thermique en se refroidissant.

Les traces étant très petites, elles sont d'abord « révélées » par une attaque appropriée de l'échantillon. Celle-ci provoque la dissolution préférentielle des zones fragilisées par les fragments de fission. Les principaux objets géologiques étudiés par cette méthode sont l'apatite, le sphène, le zircon, la muscovite, l'épidote et certains verres volcaniques. Dans le domaine sédimentaire c'est surtout l'apatite qui est utilisée. En effet, si les sédiments peuvent contenir de l'apatite détritique provenant de l'érosion de roches cristallines, ils renferment aussi de l'apatite authigène généralement formée lors de la diagenèse précoce. Notons que la composition chimique exacte de l'apatite étudiée doit être connue car les températures de cicatrisation en dépendent.

Afin d'illustrer le fait que la mise en oeuvre de cette méthode est délicate, une seule difficulté, parmi beaucoup d'autres, sera mentionnée. La densité de traces par unité de volume (plus concrètement, par unité de surface, car ce sont des lames minces qui sont examinées) est, certes fonction du laps de temps durant lequel les traces se sont formées, mais elle est également fonction de la quantité d'uranium présente dans le minéral. Il importe donc de doser l'uranium dans de petits cristaux d'apatite. La façon habituelle de procéder est d'irradier l'échantillon dans un flux de neutrons thermiques (dans un réacteur nucléaire) afin de provoquer la fission du ^{235}U de l'échantillon. Une des façons de procéder, destinée à ne pas confondre ces traces de fissions provoquées avec les traces naturelles, est de commencer par effacer ces dernières en chauffant l'échantillon à $T > T^\circ_{\text{Ci}}$. Sans entrer dans les détails, indiquons que la précision de ce dosage dépend beaucoup de celle avec laquelle est connu le flux effectif de neutrons thermiques ayant irradié l'échantillon. Or, cette mesure n'est pas triviale.

L'étude d'apatites provenant du forage de Balazuc (vers 1 500 m de profondeur) et de 4 autres forages de la région fournit les résultats suivants (Pagel *et al.*, 1997) :

l'âge apparent du passage de ces minéraux en dessous de la température de cicatrissage est compris entre 41 et 50 Ma (42 ± 4 Ma pour l'échantillon de Balazuc). Les minéraux étudiés étant des fluorapatite pauvres en Cl, leur température de cicatrissage se situe à $120 \pm 10^\circ\text{C}$.

Les traces de fission confirment que le Trias inférieur du forage de Balazuc (actuellement à 1 500 m de profondeur) a subi des températures supérieures à $120 \pm 10^\circ\text{C}$. En outre, elles indiquent que ces niveaux sont passés en dessous de cette température il y a 42 ± 4 Ma c'est-à-dire à l'Eocène.

5.2 Datations K/Ar

Les datations K/Ar ont été réalisées sur les fractions $< 0,2$ mm d'illite d'une vingtaine d'échantillons répartis entre 31 et 1703 m de profondeur (Clauer *et al.*, 1997). Les résultats sont reportés sur la figure 8.

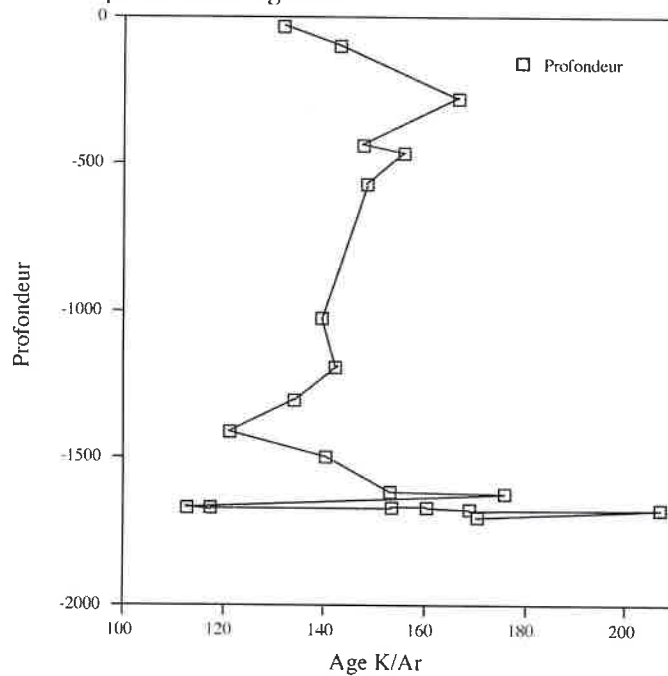


Figure 8 : Age apparent K/Ar des illites du forage de Balazuc en fonction de la profondeur (d'après Clauer *et al.*, 1997).

Les âges mesurés s'étagent entre 113 ± 3 Ma et 207 ± 5 Ma. On note une diminution relativement régulière entre 280 et 1410 m depuis un âge de 167 ± 4 Ma jusqu'à 121 ± 3 Ma. Puis, après une augmentation, les âges diminuent à nouveau jusqu'à 113 ± 3 Ma à 1 666 m de profondeur. On entre ensuite dans la zone faillée où les âges augmentent très fortement de 113 ± 3 Ma à 169 ± 4 Ma à 1 672 m. Sous la faille, les deux derniers échantillons permo-carbonifères ont des âges K/Ar de 207 ± 5 Ma et 171 ± 5 Ma.

Ainsi, les âges mesurés sont-ils différents de ceux des sédiments (Trias inférieur = 240 Ma et Kimméridgien = 141 Ma). En outre, contrairement à toute attente, ils diminuent avec la profondeur. Pour comprendre ces résultats, il est nécessaire de rappeler le comportement du système K/Ar dans ce contexte particulier qu'est la diagenèse. Comme cela a été indiqué, la principale modification minéralogique affectant les argiles est leur illitisation progressive. Or, ce processus est accompagné d'un apport en potassium. En conséquence, le système K/Ar des illites n'est pas totalement fermé aussi longtemps que du potassium est ajouté. On peut admettre que l'illitisation est totalement achevée lorsque la subsidence du bassin est maximum. Si cette hypothèse est correcte, l'âge minimum (autour de 110 Ma) mesuré dans les grès du Trias inférieur correspond à la période durant laquelle ces dépôts étaient le plus profondément enfouis. L'âge ainsi déterminé (Crétacé inférieur) est plausible puisqu'on sait, par la géologie régionale, que le Bassin du sud-est subsidant depuis le Trias jusqu'au Crétacé inférieur inclus a ensuite émergé au Crétacé supérieur. La variabilité des âges mesurés dans la zone de faille peut être interprétée de différentes façons (Clauer *et al.*, 1997). Notons simplement qu'une des causes de cette variabilité est probablement une ouverture partielle du système K/Ar liée à la circulation de fluides drainés par la zone fracturée. C'est ce même phénomène qui a été évoqué pour les isotopes de l'oxygène. En outre (figure 6) la minéralogie des argiles de la zone de faille est caractérisée par une petite augmentation locale des feuillets smectitiques.

Les datations K/Ar des illites montrent que c'est au Crétacé inférieur (autour de 110 Ma) que le Trias inférieur était enfoui au maximum. Comme la minéralogie et les isotopes de l'oxygène des illites, elles montrent l'existence de circulations particulières à la zone faillée de la base du forage de Balazuc.

6. EN GUISE DE SYNTHÈSE

L'essentiel des résultats qui viennent d'être présentés est synthétisé sur la figure 9. Seuls ont été représentés le cheminement des dépôts du réservoir gréseux inférieur du Trias et celui des carbonates de la base de l'Hettangien. Suivons le devenir des sables triasiques. Ils se sont déposés il y a 240 Ma (échelle des x = temps géologiques) à une profondeur voisine de 0 (sédiments laguno-marins à fluviaux). Puis, ils ont été portés à des profondeurs croissantes pour deux raisons : le dépôt de sédiments plus récents et le fonctionnement de la faille d'Uzer. Ce dernier n'est pas uniforme au cours du temps, c'est pourquoi le trait plein qui rend compte de cette subsidence sur la partie gauche de la figure 9 n'est pas une fonction simple du temps.

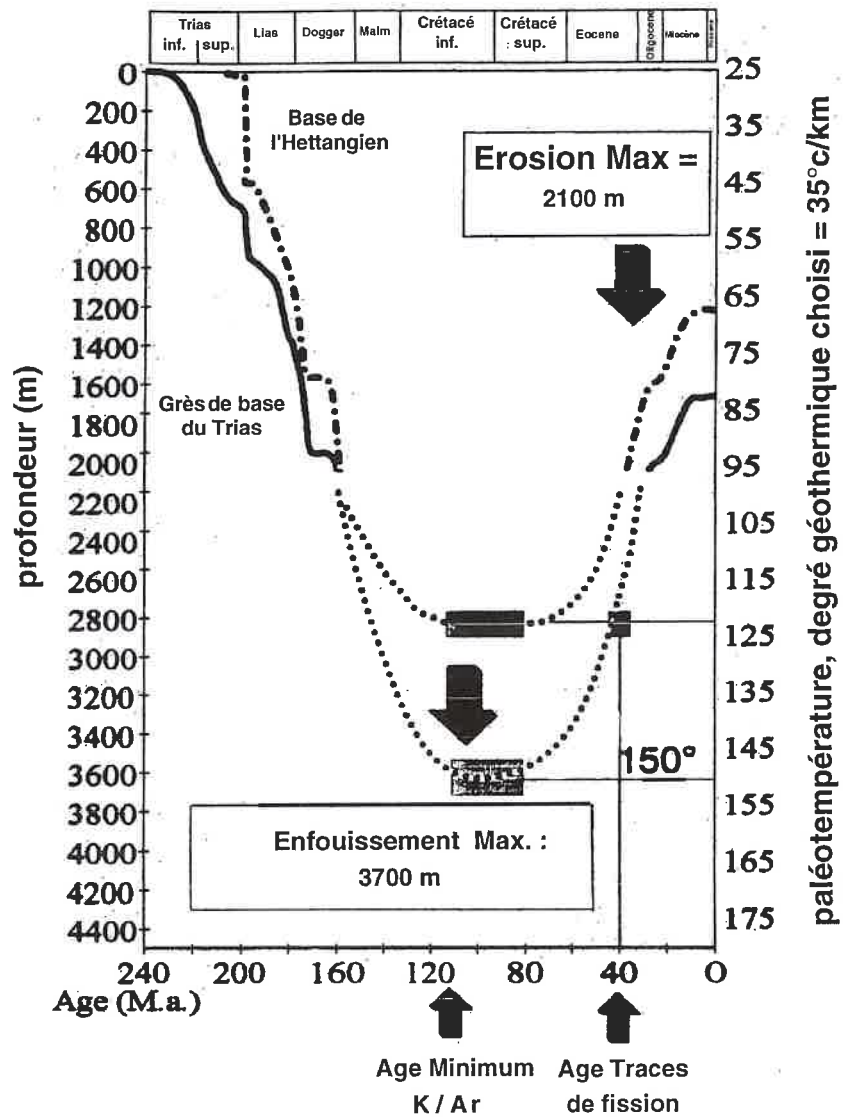


Figure 9 : Reconstitution de la subsidence du Trias inférieur et de l'Hettangien inférieur du forage de Balazuc.

Parallèlement à l'évolution de la profondeur, le diagramme permet également de suivre la température à laquelle les grès triasiques ont été portés. Le gradient géothermique choisi (y de la droite de la figure 9) est de $35^{\circ}\text{C km}^{-1}$ (valeur compatible avec les résultats exposés précédemment). Au-delà de 1800 m de profondeur (= profondeur actuelle de la base du forage), on entre dans le domaine des hypothèses, c'est pourquoi le chemin suivi est tracé en pointillés. On admet que la série a poursuivi son enfouissement du fait de la continuation de la subsidence du bassin sous l'influence du dépôt du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur. Le Trias inférieur aurait donc

été porté à 3 700 m de profondeur environ c'est-à-dire à des température de 150°C (mesures inclusions fluides + matière organique). Cet enfouissement maximum se serait produit vers 110 Ma (âge K/Ar le plus jeune). L'arrêt de la sédimentation, l'émergence du bassin et l'érosion progressive des dépôts crétacé inférieur auraient ensuite diminué l'épaisseur de la couverture des grès du Trias. Leur profondeur relative et leur température diminuent. À l'Éocène (âge des traces de fission) la température passe en dessous de 120°C, l'érosion se poursuit, la température diminue et on parvient à la situation actuelle. Un raisonnement analogue peut être formulé pour les calcaires de l'Hettangien inférieur (notés en points-traités sur la figure 9). Ils vont, eux aussi, subir un enfouissement progressif mais qui sera moindre. Ces dépôts n'ont donc pas subi des températures supérieures à 125° C environ.

Ainsi, un ensemble de démarches géochimique, minéralogique mais aussi pétrographique et géologique conduisent à des résultats dont la cohérence est assez remarquable.

BIBLIOGRAPHIE

AQUILINA L., J.L. CÉCILE, J.F. SUREAU et P. DESGRANGES (1993a). WEL-COM (Well Chemical On-line Monitoring) -I- Economic and technical aspects. *Scientific Drilling*, 4, 5-12.

AQUILINA L., J. BOULÈGUE, J.L. PINAULT et J.F. SUREAU (1993b). WEL-COM (Well Chemical On-line Monitoring) -II- Chemical interpretation of WEL-COM, Balazuc-1 well, Ardèche, France. *Scientific Drilling*, 4, 13-22.

AQUILINA L., J. BOULÈGUE, J.F. SUREAU et T. BARIAC (1994). Evolution of interstitial waters along the passive margin of the South East basin of France. WEL-COM (Well Chemical On-line Monitoring) applied to Balazuc 1 well (Ardèche). *Applied Geochemistry*, 9, 657-675.

ARBÉY F., B. KLOSSA, J.C. LORIN et M. STEINBERG (1993). In situ measurement of $\delta^{18}\text{O}$ of diagenetic quartz overgrowths by SIMS. *Terra Abstracts*, 5, 367.

CLAUER N., F. WEBER, F. GAUTHIER-LAFAYE, T. TOULKERIDIS et J.P. SIZUN (1997). Mineralogical, geological (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, $\delta^{12}\text{O}$) evolution of the clay minerals from faulted, carbonate rich, passive paleomargin of Southeastern Massif Central, France. *J. Sed. Res., Res.*, 67, 923-934.

CLAYTPOOL G.E., W.T. HOLSER, I.R. KAPLAN, H. SAKAI et I. ZAK (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.

DISNAR J.R. (1986). Détermination de paléotempératures maximales d'enfouissement de sédiments charbonneux à partir de données de pyrolyse. *C.R. Acad. Sci. Paris, (série II)*, 303, 691-696.

DISNAR J.R. (1994). Determination of maximum paleotemperatures of burial (MPTB) of sedimentary rocks from pyrolysis data on the associated organic matter : basic principles and practical application. *Chem. Geol.*, 118, 289-299.

ESPITALIÉ J., J.L. LAPORTE, M. MADEC, F. MARQUIS, P. LEPLAT et J. PAULET (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches-mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pétrol.*, 32, 23-25.

FRIEDMANN I. et J.R. O'NEIL (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *In* : Data of Geochemistry, M. Fleischer (Ed.), United States Geological Survey, Professional Paper 440 KK, 12p.

GIOT D., C. MÉGNIEN et M. STEINBERG (1989). Forages scientifiques de l'Ardèche : les interactions fluides-roches sur une paléomarge distensive. Travaux préliminaires, projet de forage et programme de recherche. Document BRGM n°176, 116p.

GIOT D. et M. STEINBERG (1990). Forages scientifiques de l'Ardèche : les interactions fluides-roches sur une paléomarge distensive. Rapport d'exécution et données préliminaires. Document BRGM n°200, 126p.

HARDIE L.A. (1967). The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Amer. Miner.*, 52, 171-200.

LANSON B. et B. VELDE (1992). Decomposition of X-Ray diffraction patterns : A convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clay Minerals*, 40, 629-943.

LE STRAT P., L. AQUILINA, D. BONIJOLY, M. DEGOUY, J.F. SUREAU, M. STEINBERG, L. COUREL, S. ELMI, B. FRITZ, D. JEANNETTE, J. PERRIN, F. ROURE et F. RAZIN (1994). Morte-Mérie, second forage du projet Ardèche (Programme Géologie Profonde de la France) Résultats préliminaires. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 3, 309-316.

MOSSMANN J.R. et A.M. FOUILLAC (1993). Isotopic study of Triassic sulphate from Balazuc 1 borehole (Ardèche, France). *Terra abstracts*, 5, 653.

MOSSMANN J.R., A.M. FOUILLAC, J.C. FONTES et J.M. SUREAU (1993). Isotopic study of sulphate and carbonate minerals along the Balazuc 1 borehole. *Terra Abstracts*, 5, 653.

PAGEL M., J.J. BRAUN, J.R. DISNAR, L. MARTINEZ, C. RENAC et G. VASSEUR (1997). Thermal history constraints from studies of organic matter, clay minerals, fluid inclusions and apatite fission tracks at the Ardèche paleo-margin (Ba-1 drill hole, GPF Program) France. *J. Sedim. Res.*, **67**, 235-245.

RENAC C. et A. MEUNIER (1995). Reconstruction of palaeothermal conditions in a passive margin using illite-smectite mixed-layer series (BA-1 Scientific Deep Drill-Hole, Ardèche, France). *Clay Minerals*, **30**, 107-118.

ROEDDER E. (Ed.) (1984). Fluid inclusions. *Rev. in Mineral.*, **12**, Mineralogical Society of America, 644p.

SAVIN S. et R. LEE (1988). Isotopic studies of phyllosilicates. *In* : Hydrous phyllosilicates, S.W. Bailey (Ed.) *Rev. in Mineral.*, **19**, Mineralogical Society of America, 189-223.

STEINBERG M., D. GIOT, M. DEGOUY, S. ELMI, B. FRITZ, D. JEANNETTE, R. MILLON, J. PERRIN, F. ROURE et J.F. SUREAU (1991). Interactions fluides-roches sur une paléo-marge distensive : Résultats préliminaires du forage Balazuc-1 (Ardèche). Programme Géologie Profonde de la France. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **312**, 875-882.

SUREAU J.F. (1993). Forage Morte-Mérie 1 : rapport d'exécution et données préliminaires. Document BRGM n°229, 152p.

VINCHON C., D. GIOT, F. ORSAZAG-SPERBER, F. ARBEY, J. THIBIEROZ, P. CROS, D. JEANNETTE et J.P. SIZUN (1996). Changes in reservoir quality determined from the diagenetic evolution of Triassic and Lower Lias sedimentary successions (Balazuc borehole, Ardèche, France). *Marine and Petroleum Geology*, **13**, 685-694.