Relations sulfates/carbonates pendant la diagenèse des sédiments marins : étude sédimentologique du delta éocene du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données ODP /IODP

Guilhem Hoareau

▶ **To cite this version:**

Guilhem Hoareau. Relations sulfates/carbonates pendant la diagenèse des sédiments marins : étude sédimentologique du delta éocene du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données ODP /IODP. Minéralogie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00456429

HAL Id: tel-00456429
https://theses.hal.science/tel-00456429

Submitted on 15 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Sédimentologie – Géochimie*

Présentée et soutenue par : ***Guilhem HOAREAU***

Le *30 Novembre 2009*

Titre :

Relations sulfates/carbonates pendant la diagenèse des sédiments marins: étude sédimentologique du delta éocène du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données ODP/IODP

François Martin	*Professeur UPS, Toulouse*	*Président*
Anne-Marie Karpoff	*Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg*	*Rapporteur*
François Guillocheau	*Professeur, Université de Rennes 1*	*Rapporteur*
Jean-Luc Potdevin	*Professeur USTL, Lille*	*Examinateur*
Daniel Garcia	*Maître de Recherche, ENSMSE, Saint-Etienne*	*Examinateur*
Francis Odonne	*Professeur UPS, Toulouse*	*Directeur de thèse*
Christophe Monnin	*Directeur de Recherche CNRS, Toulouse*	*Co-directeur de thèse*

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*

Unité de recherche : *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie*

Directeurs de thèse : *Francis ODONNE et Christophe MONNIN*

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois ans de recherche au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie de Toulouse. Ce travail m'a été proposé par mes directeurs de thèse, Francis Odonne et Christophe Monnin, que je remercie chaleureusement. Leur soutien et leurs conseils avisés m'ont permis de mener à bien un travail complexe nécessitant des compétences à la fois en sédimentologie et géochimie. J'ai pu grâce à eux me perfectionner dans des disciplines qui n'étaient pas –initialement– mes disciplines de prédilection, en particulier la géochimie des solutions aqueuses. L'acquisition de cette double compétence est l'aboutissement d'un pari risqué, à savoir mener une thèse située à cheval sur deux disciplines traditionnellement assez cloisonnées. Jeter des ponts entre deux communautés n'est pas chose aisée ; je suis donc reconnaissant à mes encadrants de m'avoir guidé dans les moments difficiles, en particulier le début de thèse.

Je remercie Anne-Marie Karpoff et François Guillocheau d'avoir accepté de réaliser le rapport de ce manuscrit. J'adresse également mes remerciements à Jean-Luc Potdevin et Daniel Garcia qui m'ont été d'une aide précieuse en m'aidant à réaliser des analyses dans leur laboratoire et en ayant accepté de participer au Jury de ma soutenance. Je suis également reconnaissant à François Martin d'avoir accepté de m'aider au cours de ce travail, notamment en me permettant de partir en formation en Italie et en acceptant de présider ce Jury.

Je tiens également à remercier les chercheurs du LMTG avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer ou qui m'ont aidé durant ma thèse, notamment Elie-Jean Debroas, Agnès Maillard, Carine Lézin, Pierre Callot, Stefano Salvi et Damien Guillaume. Merci aussi à tous les techniciens et gestionnaires qui oeuvrent sans relâche dans le laboratoire et sans qui la recherche ne pourrait avancer. En particulier, merci à Thierry Aigouy, Carole Boucayrand, Maïté Carayon, Carole Causserand, Sophie Gouy, Jean-François Mena, Ludovic Menjot, Pierre Micoud, Philippe et Fabienne de Parceval ainsi que Michel Thibaut pour leur aide dans mes analyses. Je remercie Christiane Cavare-Hester pour les nombreux dessins qu'elle a réalisés pour moi.

J'adresse également mes remerciements aux chercheurs et techniciens du Laboratoire Transferts Lithosphériques de Saint-Etienne qui m'ont aidé à réaliser mes analyses isotopiques : Chantal Perrache, Marie-Christine Gerbe et Christophe Renac, ainsi qu'à Michel Dubois du Laboratoire Géosystèmes de Lille pour m'avoir initié à la microthermométrie sur inclusions fluides. Je remercie aussi Hilde et Peter pour leur accueil chaleureux à Santa Maria de Buil pendant les missions de terrain dans le bassin d'Ainsa.

Un merci à tous les doctorant-e-s et post-doctorant-e-s du labo pour avoir égayé mes dures journées de labeur par leur sourire, fou-rire, blagues et même avec des discussions scientifiques sérieuses. Merci aux occupants successifs du bureau F161 (Augusto Getirana, Camille Truche, Irina Bundeleva, Sophie Demouy, Alexandre Bellefleur, Anh-Tuan Nguyen, Marianne Saillard) d'y avoir assuré une ambiance chaleureuse tout au long de ces trois ans. Je suis également reconnaissant à Clément Courtieu, Camille Truche et Laurent Truche de m'avoir aidé dans certaines de mes analyses.

Enfin, ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien permanent de Tiphaine qui partage ma vie depuis maintenant 5 ans. Dans quelques mois, elle aussi soutiendra sa thèse. Courage !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **15**

I. CADRE GEOLOGIQUE DU DELTA DU SOBRARBE **25**

1.1. Formation alpine des Pyrénées **27**

1.2. Le bassin d'avant-pays Sud Pyrénéen **28**

1.2.1. Evolution tectonique 28

1.2.2. Relations tectono-sédimentaires 30

1.3. Le bassin d'Ainsa **31**

1.3.1. Cadre général 31

1.3.2. Age des dépôts 31

1.3.3. Structuration du bassin à l'Éocène 31

1.3.4. Liens avec le bassin de Jaca: le *Hecho Group* 33

1.4. Le complexe deltaïque du Sobrarbe **34**

1.4.1. Mise en place du delta 36

1.4.2. Stratigraphie des dépôts 37

1.4.3. Lithologie 38

II. LA DIAGENESE DES SEDIMENTS DU DELTA DU SOBRARBE **41**

2.1. Introduction **43**

2.2. Localisation des concrétions carbonatées dans le delta **43**

2.3. Méthodes d'études **50**

2.3.1. Introduction 50

2.3.2. Pétrographie : optique, MEB et cathodoluminescence 51

2.3.3. Pétrographie et microthermométrie sur inclusions fluides 51

2.3.4. Analyses isotopiques : carbone et oxygène 52

2.3.5. Analyses isotopiques du soufre 52

2.3.6. Analyses élémentaires : microsonde 52

2.3.7. Analyses des teneurs en carbone et soufre 53

2.3.8. Analyses de Diffraction des Rayons X 53

2.4. Résultats préliminaires: origine des concrétions dolomitiques et des ciments carbonatés et sulfatés à *Biñas d'Ena* **53**

2.4.1. Introduction 53

2.4.2. Publication 1: Dolomitic concretions in the Eocene Sobrarbe delta (Spanish Pyrenees): Fluid circulation above a submarine slide scar infilling 54

2.5. Résultats obtenus sur l'ensemble des affleurements **69**

2.5.1. Lithologie et minéralogie des sediments 69

2.5.1.1. Lithologie *69*

2.5.1.2. Minéralogie *70*

2.5.2. Description des minéraux diagénétiques 71

2.5.2.1. Sulfures : pyrite *71*

2.5.2.2. Dolomites *73*

2.5.2.2.1 Dolomite disséminée dans les sédiments 73

2.5.2.2.2 Dolomite des concrétions 73

2.5.2.2.3. Dolomites des *conduits* 77

2.5.2.2.4. Dolomites ferreuses tardives 77

2.5.2.3. Calcites *80*

2.5.2.3.1. Calcites remplaçant les microfossiles 80

2.5.2.3.2. Calcite microsparitique (recristallisation des marnes) 81

2.5.2.3.3. Calcites comblant les fractures tectoniques 82

2.5.2.3.4. Calcites rousses 84

2.4.2.3.5. Calcites télogénétiques 86

2.4.2.3.6. Ciment indéterminé 87

2.5.2.4. Sulfates *87*

2.5.2.4.1. Barytine 87

2.5.2.4.2. Célestines 90

2.5.3. Interprétation des résultats sur les phases diagénétiques 94

2.5.3.1. Ordre d'apparition des phases *94*

2.5.3.2. Conditions de précipitation des pyrites *95*
2.5.3.3. Conditions de précipitation des dolomites *95*
2.5.3.4. Conditions de précipitation des calcites *96*
2.5.3.4.1. Ciment C1 96
2.5.3.4.2. Ciments C2a et C2b 97
2.5.3.4.3. Ciments C3a et C3b 98
2.5.3.5. Conditions de précipitation des sulfates *98*
2.5.3.5.1. Source des sulfates 98
2.5.3.5.2. Mécanismes de précipitation de la barytine 100
2.5.3.5.3. Mécanismes de précipitation de la célestine 101

2.6. Origine de la dolomitisation : apports des analyses géochimiques sur roche totale 103

2.6.1. Introduction : les hypothèses couramment acceptée pour la formation de la dolomite ... 103
2.6.1.1. « Dolomite problem » et mécanismes d'inhibition *103*
2.6.1.2. Modèles de précipitation en subsurface *103*
2.6.1.3. Modèles de formation pendant la diagenèse précoce *104*
2.6.1.4. Cas des concrétions dolomitiques *105*
2.6.2. Intérêt des analyses de composition sur roche totale 106
2.6.3. Méthodes d'échantillonnage, d'analyses et de traitement des données 106
2.6.3.1. Stratégie d'échantillonnage *106*
2.6.3.2. Méthodes analytiques *107*
2.6.3.3. Traitement des données *108*
2.6.4. Résultats : composition des marnes 108
2.6.4.1. Détermination des pôles de composition *108*
2.6.4.2. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle shale *109*
2.6.4.3. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle carbonate *110*
2.6.4.4. Eléments contenus dans d'autres phases : pyrite diagénétique, minéraux lourds et phases indéterminées *110*
2.6.5. Résultats : composition des concrétions 114
2.6.5.1. Détermination des pôles *114*
2.6.5.2. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle shale *116*
2.6.5.3. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle carbonate *116*
2.6.5.4. Eléments contenus dans d'autres phases : pyrite diagénétique, minéraux lourds et phases indéterminées *118*
2.6.6. Comparaison des concentrations entre marnes et concrétions 118
2.6.6.1. Détermination des éléments enrichis ou appauvris dans les concrétions *118*
2.6.6.2. Origine des enrichissements et appauvrissements *119*
2.6.7. Variations de compositions au sein des concrétions 121
2.6.7.1. Cas des concrétions PR10 et ES10 ..... *121*
2.6.7.1.1. Profils radiaux des variations de concentration des éléments 121
2.6.7.1.2. Interprétation 122
2.6.7.2. Cas de la concrétion BE2 ..... *126*
2.6.7.2.1. Profils radiaux des variations de concentration des éléments 126
3.6.7.2.2. Interprétation 126
2.6.8. Impact du concrétionnement sur la composition des marnes 129
2.6.9. Calcul de compaction des sédiments autour des marnes suivant la méthode de Gresens 129
2.6.10. Synthèse : mécanismes de croissance des concrétions dolomitiques 131

2.7. Diagenèse : comparaison avec les dépôts antérieurs du bassin 132

2.7.1. Comparaison des structures dolomitiques (concrétions du delta et Yellow Beds du *Hecho Group*) 133
2.7.1.1. Dolomitisation dans les faciès turbiditiques : les Yellow Beds. *133*
2.7.1.2. Comparaison des observations pétrographiques des concrétions et des YB *134*
2.7.1.3. Comparaison des analyses de composition sur roche totale *134*
2.7.1.4. Comparaison des valeurs isotopiques *135*
2.7.1.5. Interprétation *135*
2.7.2. Diagenèse des grès du *Hecho Group* 136
2.7.3. Précipitation de sulfates et carbonates en zone de cisaillement – NE du bassin 136
2.7.4. Interprétation : enregistrement de la diagenèse à l'échelle du bassin d'Ainsa 137
2.7.4.1. Similarités texturales et compositionnelles entre faciès profonds et deltaïques *137*
2.7.4.1.1. Dolomitisation 137
2.7.4.1.2. Formation des calcites 138
2.7.4.2. Influence de l'enfouissement sur les valeurs d'isotopes stables *138*
2.7.4.2.1. Dolomites 138
2.7.4.2.2. Calcites 139
2.7.4.3. Apports des isotopes stables et inclusions fluides des carbonates sur la nature des fluides interstitiels à l'échelle du bassin d'Ainsa *139*
2.7.5. Synthèse : évolution des fluides diagénétiques dans le bassin d'Ainsa 141

III. ETUDE DE LA STABILITE DES SULFATES ET DES CARBONATES DANS LES SEDIMENTS MARINS : DEMARCHE ET METHODES 143

3.1. Introduction 145

3.2. Démarche suivie pour le calcul de la stabilité des minéraux dans les sédiments marins 145

3.2.1. Équilibre chimique, solubilité, produit d'activité ionique, produit de solubilité 145

3.2.2. L'indice de saturation 146

3.3. Choix de la base de la base de données 147

3.4. Présentation des données DSDP/ODP/IODP 147

3.3.1. Historique des programmes DSDP/ODP/IODP 147

3.4.2. Méthodes de prélèvement des eaux interstitielles 148

3.4.3. Méthodes de préparation et d'analyse des eaux interstitielles 149

3.4.4. Contenu de la base de données de composition des eaux interstitielles 150

3.4.5. Organisation des échantillons dans la base de données 150

3.4.6. Corrections appportées à la base de données 152

3.4.7. Calcul des pressions et températures *in situ* 152

3.4.7.1. Température 152

3.4.7.2. Pression 152

IV. CALCUL DE L'EQUILIBRE DE LA CELESTINE, DE LA CALCITE ET DE L'ARAGONITE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DES SEDIMENTS MARINS 153

4.1. Introduction 155

4.2. Publication 2 (accepté à *Geochimica et Cosmochimica Acta*): A study of celestine equilibrium in marine sediment porewaters using the entire ODP/IODP data base 155

4.2.1 Introduction 158

4.2.2. Data selection 159

4.2.2.1. Correction of data base errors and typos 159

4.2.2.2. Borehole temperatures and pressures 159

4.2.2.3. Density calculations and conversion of molarities to molalities 160

4.2.3. Thermodynamic models for the calculation of mineral saturation indices 161

4.2.4. Results: the saturation state of marine sediment porewaters with respect to celestine 162

4.2.4.1. Characteristics of sites at equilibrium with respect to celestine 164

4.2.4.1.1. Lithological characteristics 164

4.2.4.1.2. Main characteristics of porewater compositions 165

4.2.4.1.3. Porewater saturation with respect to celestine: a synthesis of the main results 165

4.2.5. Discussion 168

4.2.5.1. Implications of the extended celestine stability in marine sediments 168

4.2.5.1.1. The agreement between celestine saturation calculations and petrographical observations 168

4.2.5.1.2. Implications for diagenetic models of marine sediments 168

4.2.5.1.3. Implications for diagenetic studies of ancient sediments 169

4.2.5.2. Controls on celestine stability in marine sediments 170

4.2.5.2.1. Role of $CaCO_3$ and organic carbon content of sediments on the stability of celestine 170

4.2.5.2.2. Dynamic fronts of celestine precipitation 170

4.2.5.3. The apparent solubility product of celestine 170

4.2.6. Conclusions 172

4.3. La stabilité de l'aragonite et de la calcite dans les sédiments marins 176

4.3.1. Introduction 176

4.3.2. Caractéristiques du système carbonaté en solution aqueuse 176

4.3.2.1. Définition du système 176

4.3.2.2. Définition de l'indice de saturation 177

4.3.3. Validité des calculs d'indices de saturation des carbonates dans les eaux interstitielles ODP/IODP 178

4.3.4. Utilisation du programme CO2SYS 179

4.3.4.1. Intérêt du programme 179

4.3.4.2. Choix du modèle et des paramètres 180

4.3.4.3. Etapes de calcul 180

4.3.4.4. Traitement des données 180

4.3.5. Résultats 181
4.3.5.1. Synthèse des variations de pH et alcalinité 181
4.3.5.2. Variation des indices de saturation de la calcite et de l'aragonite 182
4.3.6. Discussion : l'état de saturation de la calcite et de l'aragonite dans les eaux interstitielles comme indication de la recristallisation des carbonates 183

V. A STUDY OF GYPSUM EQUILIBRIUM IN MARINE SEDIMENTS USING THE ENTIRE ODP/IODP POREWATER DATABASE 185

5.1. Introduction 187
5.2. Publication 3: The stability of gypsum in marine sediments using the ODP/IODP porewater data base (en preparation pour soumission à Marine Geology)... 188
5.3. Introduction 190
5.4. Data selection 191
5.5. Thermodynamic model for the calculation of gypsum saturation index 191
5.6. Results: the saturation state of ODP/IODP porewaters with respect to gypsum 192
5.6.1: Gypsum saturation linked to the presence of evaporites or evaporitic brines 193
5.6.1.1. Saturation in sediment containing evaporite layers: example of sites 652 and 654 194
5.6.1.2: Saturation in brines in sediments devoid of evaporites: the example of Leg 182 196
5.6.2: Gypsum saturation due to the alteration of volcanogenic material 196
5.6.2.1 Saturation due to the alteration of volcanogenic material in sediments: example of Leg 126. 197
5.6.2.2. Saturation due to the alteration of volcanogenic material with increasing salinity: case of Leg 134 – site 833. 197
5.6.3. Other mechanisms leading to saturation 199
5.6.3.1. Saturation due to the alteration of the basaltic basement: case of Leg 194 – site 1198 199
5.6.3.2. Saturation at sites of hydrothermal discharge: Leg 169 - site 1038B 199
5.6.3.3. Case of Leg 141 - site 863 (Chile Triple Junction) 201
5.7. Discussion 201
5.7.1. Consequences on the formation of gypsum in marine sediments 201
5.7.2. The gypsum/anhydrite transition 202
5.8. Conclusion 203

CONCLUSION GENERALE 209

BIBLIOGRAPHIE 215

ANNEXES 231

Annexe 1: Composition des dolomites 233
Annexe 2: Composition des calcites 239
Annexe 3: Composition des sulfates 249
Annexe 4: Données de microthermométrie sur inclusions fluides 255
Annexe 5: Résultats des analyses ICP 261
Annexe 6: Corrections de la base de données Janus 267
Annexe 7: Complétion de la base de données Janus 271
Annexe 8: Gradients de température et températures à l'interface eau-sédiments employés pour les calculs 275
Annexe 9: Annexe de la publication 2 281
Annexe 10: Échelles de pH employées lors des missions ODP 293
Annexe 11: Annexe de la publication 3 297

Résumé étendu

Ce travail a pour but l'étude de la stabilité des minéraux sulfatés et carbonatés dans les sédiments marins au cours de la diagenèse précoce (températures inférieures à 70°C et profondeurs d'enfouissement maximales de 2 kilomètres). La première partie présente l'étude de sédiments éocènes du delta du Sobrarbe (bassin d'Ainsa, Espagne), où l'on trouve de nombreuses concrétions dolomitiques contenant à la fois de la calcite et des sulfates (célestine et barytine). Une approche intégrant relevés de terrain, pétrographie sédimentaire, analyses isotopiques, microthermométrie sur inclusions fluides et analyses chimiques permet de proposer un ordre d'apparition des minéraux et de déterminer les principales conditions de leur formation. La dolomitisation, précoce, se déroule en zone de méthanogenèse, à faible température (<50°C). Elle est suivie par la mise en place de plusieurs générations de calcites de signature géochimique marine, entre 50 et 70°C. La barytine et la célestine précipitent également à faible température (T<70°C) à partir de fluides riches en sulfate, qui proviennent sans doute d'une source extérieure à la formation deltaïque dont la circulation est liée à des contraintes tectoniques. Ces observations ne peuvent pas être expliquées par les modèles génétiques proposés par la littérature courante.

Ceci nous a conduit à rechercher, dans une deuxième partie, les conditions de stabilité des principaux minéraux sulfatés (célestine, barytine, gypse, anhydrite) et carbonatés (calcite, aragonite) dans les sédiments marins en calculant l'état de saturation de leurs eaux interstitielles à partir de l'exploitation de l'intégralité de la base de données ODP/IODP, issue de 20 ans de campagnes de forages océaniques (14416 échantillons provenant de 560 sites forés pendant 95 Legs). Après la correction de la base de données (omissions, erreurs, homogénéisation des unités) et la détermination de la pression et de la température in situ de chaque échantillon, les indices de saturation ont été calculés grâce à un modèle thermodynamique de haute précision pour le système Na-Ca-Mg-K-Sr-Ba-SO_4-Cl-H_2O pour les sulfates, et à l'aide d'un programme adapté à l'eau de mer pour les carbonates. On montre ainsi que l'équilibre chimique est la règle quand la saturation vis-à-vis des minéraux sulfatés est atteinte. Les résultats pour les carbonates doivent être considérés comme exploratoires en raison des limitations des modèles thermodynamiques pour le système carbonaté dans l'environnement marin, mais aussi aux incertitudes liées à la mesure du pH et à la définition de l'alcalinité pour des eaux marines très différentes de l'eau de mer.

Ainsi l'équilibre vis-à-vis de la célestine est beaucoup moins rare que ce que la littérature rapporte puisqu'il est atteint dans 10% des sites ODP/IODP, dans des sédiments riches en carbonates et pauvres en matière organique, où la réduction bactérienne du sulfate est limitée. La saturation est atteinte, d'un côté, à cause de la recristallisation de carbonates biogéniques en calcite inorganique, ce qui libère du strontium en solution, d'un autre, à cause de la présence de saumures, ce qui augmente les teneurs en sulfate et en strontium des eaux interstitielles. Ces deux causes ne sont pas exclusives, mais c'est sans doute ce dernier mécanisme qui a joué dans la formation de la célestine dans les sédiments du delta du Sobrarbe.

Cette même étude montre que la saturation vis-à-vis du gypse est atteinte à 23 sites sur 560. Deux mécanismes permettent d'atteindre l'équilibre : d'un côté la présence de saumures riches en Ca et SO_4 liés à la présence d'évaporites, et d'un autre l'altération de matériel volcanique présent dans les sédiments, qui libère de grandes quantités de Ca dans les eaux interstitielles. Le gypse est alors le traceur d'un contexte volcano-sédimentaire.

Ce travail montre comment on peut s'appuyer sur une approche de modélisation quantitative des interactions eaux-roches (ici la caractérisation de l'équilibre chimique dans l'environnement marin) pour en tirer des conclusions qualitatives sur la signification de la présence de minéraux donnés dans des formations sédimentaires (ici les concrétions carbonatées dans les marnes du delta du Sobrabe).

Extended abstract

This study focuses on the stability of sulfate and carbonate minerals during the early diagenesis of marine sediments (temperatures lower than 70°C and maximum burial depths of 2km). The first part of this work presents the study of sediments from the Eocene Sobrarbe delta (Ainsa basin, Spain), where numerous dolomitic concretions, containing both calcite and sulfate minerals (celestine $SrSO_4$ and baryte $BaSO_4$), are present. The use of petrographical, microthermometric, geochemical and isotopic tools allows the determination of the diagenetic trend, as well as the main conditions of formation of these minerals. Dolomitization was an early, low-temperature process (T<50°C), linked to methanogenesis. It was followed by several calcite generations of marine geochemical signature, formed at temperatures of 50 to 70°C. Baryte and celestine also precipitated at limited temperatures (T<70°C) from sulfate-rich fluids probably originated from a source external to the delta and driven by tectonics. These observations cannot be explained by the genetic models currently given in the literature.

This led us to investigate, on the second part, the conditions of stability of major sulfate (celestine, baryte, gypsum, anhydrite) and carbonate minerals (calcite, aragonite) in marine sediments. To do this, we used for the first time the entire ODP/IODP porewater composition data base, which contains data from 20 years of oceanic drilling (14416 samples from 560 sites, over 95 Legs). After the correction of the data base (omissions, mistakes, homogenization of concentration scales) and the estimate of in situ temperatures and pressures of each sample, saturation indices were calculated by using a high precision thermodynamic model for the Na-Ca-Mg-K-Sr-Ba-SO_4-Cl system for sulfates, and a program designed for seawater for carbonates. We show that equilibrium is the rule when saturation with respect to sulfate minerals is reached. For carbonates, results remain exploratory due to limitations of thermodynamic models for the carbonate system in the marine environment, but also to uncertainties of the pH measurements and the definition of the alkalinity in porewaters strongly different from seawater.

Equilibrium with respect to celestine appear to be far less rare than expected from the literature as it is reached at 10% of ODP/IODP sites, in sediments rich in carbonate and poor in organic matter, where sulfate reduction is limited. Saturation is reached, on one hand through the recrystallization of biogenic calcite to inorganic calcite which releases Sr to the solution and on the other hand through the presence of brines with high Sr and sulfate content. These two causes are not exclusive and the second mechanism is though to have been in play for the formation of celestine in the Sobrarbe delta.

This study also demonstrates that saturation with respect to gypsum is reached at 23 sites out of 560. Two main mechanisms lead to saturation: on one hand the presence of brines rich in Ca and SO_4 and related to the presence of evaporites, and on the other hand the alteration of volcanic material in the sediments which releases high amounts of Ca to the porewaters.

This work shows how one can rely on an approach based on the quantitative modelling of water-rock interaction (here the characterization of chemical equilibrium in the marine environment) to bring qualitative conclusions about the presence of given minerals in sedimentary formations (here the carbonate concretions found in marls of the Sobrarbe delta).

INTRODUCTION

Introduction

Le terme diagenèse désigne la transformation des sédiments en roche sédimentaire. Elle peut débuter dès le dépôt des sédiments, et peut se prolonger jusqu'à un enfouissement de plusieurs kilomètres, où les températures et pressions importantes (200°C, 1kb) font passer les sédiments dans le domaine du métamorphisme. La diagenèse est caractérisée par deux types de transformations : les transformations physiques, principalement la compaction des sédiments et l'expulsion de l'eau interstitielle qui s'en suit, et les transformations chimiques, c'est-à-dire la précipitation et la dissolution de minéraux et la maturation de la matière organique. Ces deux types de transformations sont intimement liées : par exemple, l'occlusion des pores des sédiments par un ciment diagénétique (transformation chimique) favorise leur consolidation, ce qui limite leur compaction (transformation physique). Au final, transformations physiques et chimiques (physico-chimiques) conduisent à une induration progressive des sédiments, non consolidés lors de leur dépôt (Figure I.1).

Au fur et à mesure de l'enfouissement des sédiments, la nature des transformations diagénétiques évolue, suivant les variations de température, de pression, et les réactions d'oxydation de la matière organique par les bactéries. Les modifications que subissent les sédiments varient en fonction de leur lithologie, de l'environnement de dépôt, de la teneur en matière organique et du contexte tectonique.

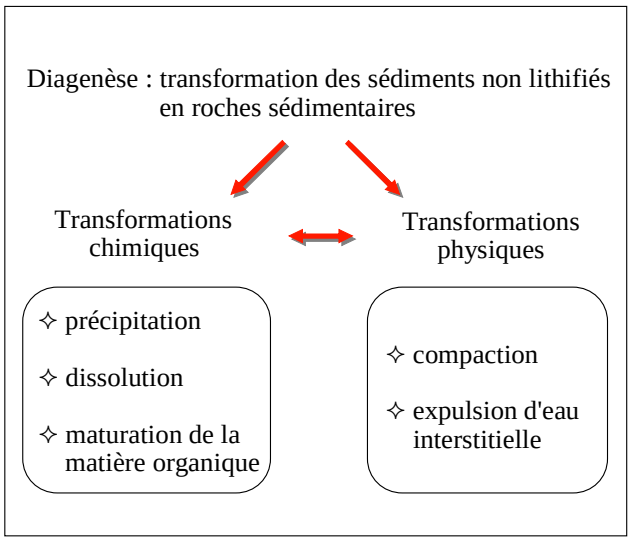


Figure I.1. Diagramme schématique présentant les différentes transformations diagénétiques affectant les sédiments au cours de leur enfouissement.

La diagenèse est un sujet d'étude fondamental en géologie pétrolière, qui a ainsi structuré la façon d'appréhender ce phénomène. Ainsi il est communément admis de distinguer trois domaines de la diagenèse, correspondant à trois domaines de température et de profondeur d'enfouissement (Figure I.2):

1) Dans les premières dizaines à centaines de mètres de la pile sédimentaire, les réactions d'oxydation bactérienne de la matière organique sont prépondérantes, notamment dans les sédiments riches en matière organique réactive (e.g., Irwin et al., 1977 ; Gieskes, 1975 ; Arndt et al., 2006). Ces réactions conduisent à des modifications importantes de la composition des eaux interstitielles (Gieskes, 1975), ce qui influe sur la stabilité (précipitation ou dissolution) des minéraux communs tels que les carbonates, les phosphates, les sulfates ou les sulfures

(e.g., Sayles et Menheim, 1975 ; Gieskes, 1975 ; Elderfield et Gieskes, 1986 ; Gieskes et al., 1986 ; Baker et Bloomer, 1988 ; Delaney et Anderson, 1997 ; Schultz et Zabel, 2000 ; Goldhaber, 2002 ; Arndt et al., 2006 ; Arndt et al., 2009).

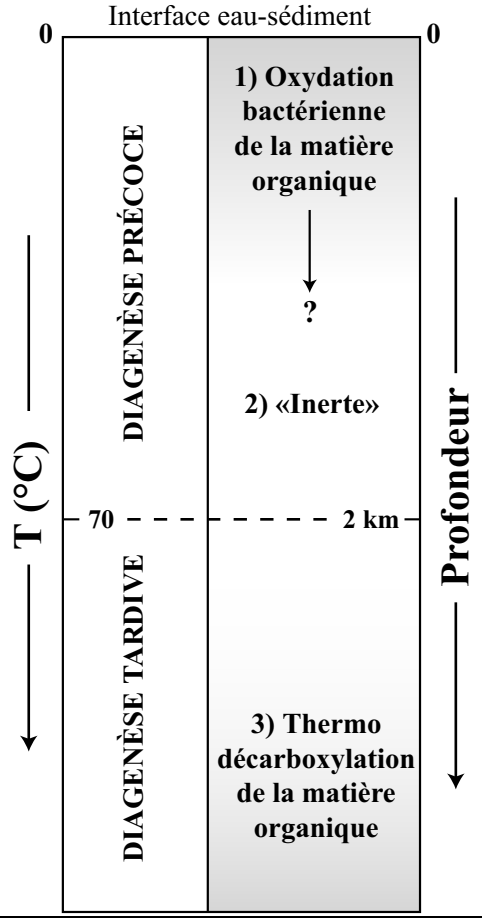


Figure I.2. Diagramme schématique présentant les domaines de la diagenèse d'enfouissement couramment distingués par la géologie pétrolière et adoptés dans ce travail.

Les nombreuses études de sédiments récents et de la composition des eaux interstitielles, menées notamment grâce aux programmes Deep Sea Drilling Project (DSDP) et Ocean Drilling Program (ODP), ont mis en évidence la succession verticale, stratifiée, de zones biogéochimiques distinguées les unes des autres par le type principal de réaction d'oxydation de la matière organique (e.g., Claypool et Kaplan, 1974 ; Froelich et al., 1979). Cette stratification, qui se met en place dés l'interface eau-sédiment, est probablement due à l'efficacité énergétique de chaque réaction redox (e.g, Froelich et al., 1979 ; Jorgensen, 2000). On distingue ainsi cinq zones successives (Curtis, 1995) (Figure I.3):

- la zone oxygénée, située directement sous l'interface eau-sédiment, s'étend généralement sur seulement quelques centimètres. L'oxygène y est rapidement consommé par les bactéries aérobies. En utilisant CH_2O comme une représentation très simplifiée de la matière organique, l'oxydation aérobie de la matière organique peut être écrite de la manière suivante :

$$CH_2O(s) + O_2(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad \text{(I.1)}$$

- la zone de réduction du sulfate où le sulfate des eaux interstitielles est réduit en espèces sulfurées dissoutes (H_2S(aq), HS^-(aq)) selon la réaction :

$$2CH_2O + SO_4^{2-}(aq) \rightleftarrows HS^-(aq) + H^+(aq) + 2HCO_3^-(aq) \quad \text{(I.2)}$$

Cette réaction peut conduire à la formation de sulfures de fer de stœchiométrie variable dans les sédiments (Goldhaber, 2002 ; Schippers et Jorgensen, 2002).

- la zone de réduction du manganèse : les oxydes hydratés de manganèse (IV) se dissolvent et le manganèse est réduit en Mn(II) suivant la réaction :

$$CH_2O + 2MnO_2(s) + H_2O(l) \rightleftarrows 2Mn^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + 3OH^-(aq) \quad \text{(I.3)}$$

- la zone de réduction du fer : les oxydes de fer sont réduits en fer ferreux Fe^{2+} :

$$CH_2O + 2Fe_2O_3(s) + 3H_2O(l) \rightleftarrows 4Fe^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + 7OH^-(aq) \quad \text{(I.4)}$$

- la zone de méthanogenèse bactérienne : les bactéries méthanogènes interviennent quand le sulfate est totalement réduit (souvent en association avec la réduction du fer) suivant la réaction :

$$2CH_2O + H_2O(l) \rightleftarrows CH_4(aq) + H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \quad \text{(I.5)}$$

Ces diverses zones d'oxydo-réduction ont des limites irrégulières et complexes et non pas strictement horizontales. Plusieurs réactions peuvent intervenir à une même profondeur dans le sédiment (Curtis, 1995). Dans les sédiments marins, les zones de réduction du sulfate et de méthanogenèse sont les plus étendues, en raison de la concentration élevée du sulfate dans l'eau de mer (e.g., Claypool et Kaplan, 1974). Des bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes ont ainsi été trouvées dans les sédiments de tous les océans du globe (D'Hondt et al., 2004), jusqu'à des profondeurs d'au moins 800 m pour ces dernières (Zink et al., 2003). Ces réactions redox produisent de grandes quantités d'alcalinité, favorisant la précipitation de carbonates authigènes (e.g., Mazullo, 2000).

2) Au fur et à mesure de l'enfouissement des sédiments l'activité bactérienne devient moins importante. La diagenèse des sédiments ralentit au point où les sédiments sont considérés comme inertes (Hendry, 2002) (e.g., Potter et al., 2005). Pourtant, de nombreuses réactions d'interaction entre des fluides de surface ou des fluides profonds avec les sédiments ont lieu à des températures autour de 70°C (e.g., Walkden et Williams, 1991 ; Hendry et al., 1999; Warren, 2000 ; Hudson et al., 2001 ; Hendry, 2002 ; Mansurbeg et al., 2009 ; Marfill et al. sous presse). Les sédiments carbonatés et silicoclastiques peuvent ainsi être considérablement modifiés par ces interactions, qui dépendent souvent du contexte tectonique local (Hendry, 2002).

On réservera dans le présent travail le terme de diagenèse précoce à l'ensemble des modifications diagénétiques que subissent les sédiments depuis leur dépôt, jusqu'à la température de 70°C (*early diagenesis* sensu Hendry, 2002).

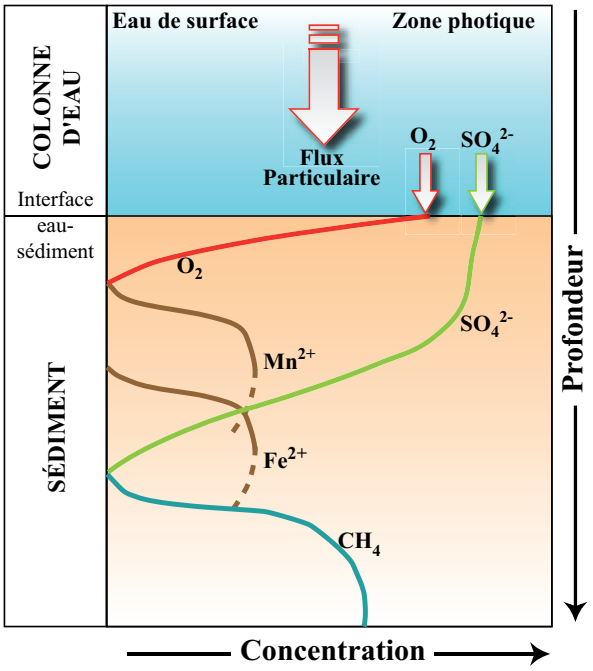


Figure I.3. Diagramme schématique présentant la succession verticale des cinq principales réactions d'oxydation bactérienne de la matière organique dans les sédiments marins, à travers l'évolution de la concentration des réactifs ou produits de chaque réaction dans les eaux interstitielles. L'oxydation aérobie consomme de l'O_2, la réduction du manganèse libère du Mn^{2+}, la réduction du fer libère du Fe^{2+}, la réduction du sulfate consomme du SO_4^{2-} et la méthanogenèse libère du CH_4.

3) Enfin, la diagenèse ayant lieu à des températures supérieures à 70°C, que nous appelons « diagenèse tardive » (*mesodiagenesis* sensu Morad et al., 2000 ; *late diagenesis* sensu Hendry, 2002) correspond à la fenêtre à huile, zone où la température est suffisamment élevée pour générer des hydrocarbures par la maturation (décarboxylation) de la matière organique. En conséquence, elle a reçu beaucoup d'attention, principalement dans le cadre de l'étude de réservoirs d'hydrocarbures (e.g., Andrews-Speed et al., 1984 ; Curtis, 1987 ; Choquette et James, 1990 ; Hollis et Walkden, 1996 ; Heydari, 1997; Heasley et al., 2000 ; Esteban et Taberner, 2003 ; Schneider et al., 2008). En plus de la maturation de la matière organique, de nombreuses transformations minérales se déroulent dans ce domaine de température, telles que la transition illite/smectite (Potter et al., 2005), l'altération de feldspaths (e.g., Land et al., 1987 ; Morad et al., 1990), où la dolomitisation à grande échelle des sédiments carbonatés (Warren, 2000).

Ces transformations physiques et chimiques complexes, qui commencent dès le dépôt des sédiments et continuent durant leur enfouissement, peuvent provoquer des modifications importantes de leur composition minéralogique (Bathurst, 1975 ; Curtis, 1995 ; Potter et al., 2005). La composante diagénétique des sédiments marins fournit des informations sur les conditions physiques et chimiques subies après le dépôt. En revanche, elle tend à altérer les informations que les sédiments peuvent fournir sur les caractéristiques climatiques et tectoniques régionales (composants *allochtones*), sur l'environnement de fond ou la productivité organique (composants *autochtones*), au moment de leur dépôt (Curtis, 1995). En ce sens la diagenèse peut être comprise comme une perturbation de l'enregistrement sédimentaire.

L'étude du comportement des minéraux (précipitation ou dissolution), de la matière organique et des eaux interstitielles lors de la diagenèse des sédiments marins doit permettre de définir les mécanismes de cette transformation des sédiments. Elle doit permettre la lecture

des signaux primaires du sédiment et la reconstruction des conditions paléoenvironnementales (Curtis, 1995).

Les travaux menés lors de cette thèse portent sur la diagenèse précoce des sédiments marins, avec une attention particulière au comportement des carbonates et des sulfates. Ces minéraux sont en effet communs dans les sédiments marins (Li et Schoonmaker, 2003) et ont des caractéristiques minéralogiques simples (Chang et al., 1998 ; Morse et al., 2007). Leur rôle dans les cycles biogéochimiques du carbone et du soufre (Berner et Berner, 1996) et leur réactivité durant la diagenèse permet leur utilisation comme traceurs de mécanismes d'interaction eau-roche (e.g., Sayles and Manheim, 1975; Hawkesworth and Elderfield, 1978; Baker et al., 1982 ; Baker et Bloomer, 1988 ; Tribble, 1993 ; Richter, 1996 ; Bréhéret et Brumsack, 2000 ; Ando et al., 2006 ; Arndt et al., 2006 ; Arndt et al., 2009),. Le présent travail vise à étudier les mécanismes de la formation des carbonates et sulfates et les relations entre ces minéraux.

Pour cela, nous nous intéressons aux principaux carbonates des sédiments marins : la calcite ($CaCO_3$), l'aragonite ($CaCO_3$) et la dolomite ($(Ca,Mg)(CO_3)_2$), minéraux réactifs lors de la diagenèse précoce. Malgré leur importance de ces minéraux dans l'environnement marin, les mécanismes des transformations qu'ils subissent restent très peu contraints (e.g., Mazzullo, 2000). Ces mécanismes sont principalement déduits d'observations pétrographiques et minéralogiques. Une réaction importante, qui met en jeu l'aragonite et la calcite, est la *recristallisation des carbonates.* Les calcites et aragonites biogéniques riches en strontium sont produites par des organismes vivants dans la colonne d'eau. Après leur dépôt sur la surface des sédiments, ces carbonates biogéniques, qui sont métastables par rapport à la calcite inorganique, se dissolvent pour former de la calcite (Gieskes, 1975 ; Sayles et Manheim, 1975; Hawkesworth et Elderfield, 1978). La recristallisation des carbonates a été principalement mise en évidence dans les premières centaines de mètres de sédiments, où les changements de composition de l'eau interstitielle sont les plus marqués (Figure I.4).

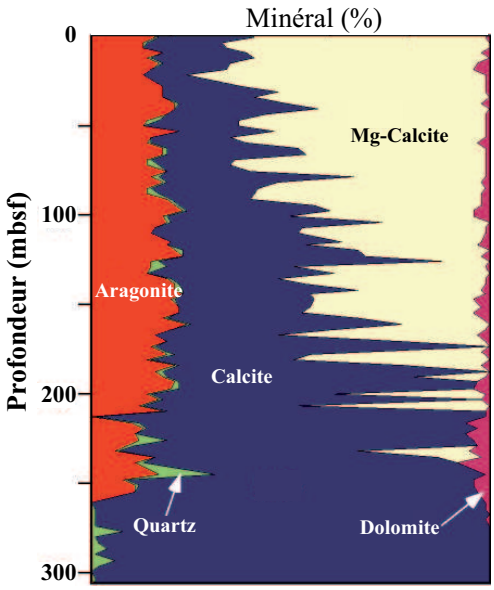


Figure I.4. Exemple de variation des concentrations minérales avec la profondeur sur le site de forage 1130 du Leg ODP 182. La disparition progressive de l'aragonite et de la calcite magnésienne au profit de la calcite illustre le processus de recristallisation des carbonates. Modifié d'après Feary et al., 2000.

Par ailleurs, on observe la formation de dolomite authigène dans les sédiments marins, dès les premiers stades de la diagenèse (e.g., Meister et al., 2007 ; 2008). Il existe plusieurs modèles diagénétiques visant à expliquer cette formation de dolomite (Warren ; 2000). L'explication qui est couramment retenue est celle de l'oxydation bactérienne de la matière organique, en particulier de la réduction du sulfate et de la méthanogenèse qui libérent des espèces carbonatées dans les eaux interstitielles (Mazullo, 2000).

D'un autre côté, des minéraux sulfatés comme la barytine ($BaSO_4$) et la célestine ($SrSO_4$) sont communs dans les sédiments marins. A l'instar des carbonates, le comportement de ces minéraux pendant la diagenèse précoce est peu connu. On sait cependant que la barytine que l'on trouve dans les sédiments marins de surface est d'origine biogénique (Dehairs et al., 1980), sauf dans les zones de décharge de fluides (e.g. Torres et al. 1996). Lors de l'enfouissement, la barytine tend à se dissoudre dans la zone de sédiments où le sulfate est totalement réduit, ce qui libère du Ba dans l'eau interstitielle (Figure I.5). La diffusion de ce Ba vers le haut permet la précipitation de barytine authigène ce qui crée un front diagénétique situé à l'interface entre la zone de réduction du sulfate et celle de la méthanogenèse (Breheret and Brumsack, 2000; Torres et al., 1996).

Le comportement de la célestine pendant la diagenèse précoce diffère de celui de la barytine. La formation de célestine authigène est souvent associée à des évaporites (Hanor, 2000 ; 2004). Elle peut également découler de la recristallisation des carbonates. En effet, cette réaction libère du Sr jusqu'à des concentrations susceptibles de conduire à la saturation de l'eau interstitielle par rapport au sulfate de strontium (Baker et Bloomer, 1988).

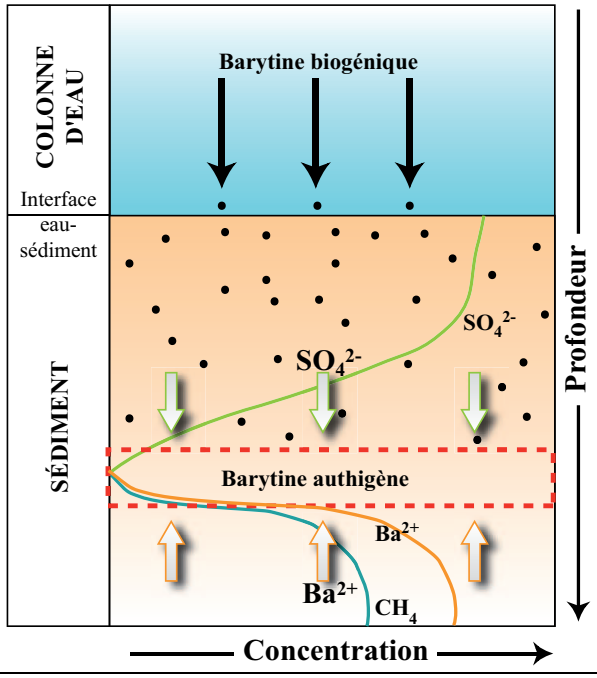


Figure I.5. Diagramme schématique présentant le mécanisme couramment admis pour la formation de barytine authigène pendant la diagenèse précoce. La dissolution de barytine biogénique sous la zone de réduction du sulfate libère du Ba dans l'eau interstitielle, permettant la formation de barytine authigène à l'interface entre zone de réduction du sulfate et zone de méthanogenèse.

Pour tester ces différents modèles de formation et détailler le comportement des sulfates et carbonates lors de la diagenèse précoce, nous avons adopté une démarche basée sur deux approches complémentaires :

1) *une étude géochimique et minéralogique de sulfates et de carbonates dans des sédiments marins portés à l'affleurement.*

Pour cela, nous présentons les résultats de l'étude de la diagenèse enregistrée par des sédiments marins Éocènes, qui forment le delta du Sobrarbe (bassin d'Ainsa, Espagne). Le choix de ce site d'étude tient initialement aux études que nous y avons réalisées sur le thème des instabilités sédimentaires (Callot et al., 2009). Lors de ces travaux, nous avons découverts de nombreuses concrétions dolomitiques contenant des carbonates (calcite) et des sulfates (barytine, célestine), à l'intérieur de bioturbations et de fractures (Hoareau, 2006). Plusieurs arguments ont rapidement justifié l'intérêt une étude détaillée des conditions de la diagenèse enregistrées par ces minéraux et les sédiments qui les contiennent:

- l'enfouissement des dépôts de pente du delta du Sobrarbe, qui représentent les derniers remplissages du bassin d'Ainsa, n'a probablement pas excédé 2 km (Dreyer et al., 1999). Les dépôts enregistrent donc une diagenèse précoce.
- aucune étude de la diagenèse du delta n'a jusqu'à présent été publiée. Les études diagénétiques dans le bassin d'Ainsa (Travé et al., 1997 ; Mansurbeg et al., 2009 ; Marfil et al., sous presse) ont été consacrées à des sédiments enfouis plus profondément (jusqu'à 4 km). La comparaison des résultats de ces études avec ceux obtenus dans le bassin est l'occasion d'étudier l'évolution de la diagenèse avec la profondeur dans ce contexte géologique précis.
- les sédiments comblant le bassin d'Ainsa se sont déposés pendant la phase paroxysmale de tectonique chevauchante dans les Pyrénées centrales, qui a eu lieu de 55 à 28 Ma (Meigs et Burbanck, 1997). Nous pouvons donc avoir un aperçu de l'influence de la tectonique sur la diagenèse d'enfouissement, dans un contexte de bassin d'avant-pays actif.

L'étude de la diagenèse du delta du Sobrarbe occupe les deux premiers chapitres de la thèse :

- le chapitre I est consacré à la présentation du cadre géologique général du bassin d'Ainsa et du delta du Sobrarbe. Nous insistons en particulier sur la tectonique active du Lutétien.
- le chapitre II présente et interprète tous les résultats obtenus sur l'enregistrement de la diagenèse dans le delta du Sobrarbe. Dans ce chapitre, après avoir décrit l'emplacement et les caractéristiques des affleurements étudiés, nous décrivons les résultats basés sur l'étude de terrain, les observations pétrographiques, géochimiques et microthermométriques des carbonates et des sulfates, pour proposer une interprétation des conditions de formation de ces minéraux au cours de l'enfouissement de la série. Une partie distincte est ensuite consacrée aux études de composition sur roche totale effectuées sur les concrétions dolomitiques du delta. Enfin, nous proposons une synthèse où nous comparons les résultats obtenus dans le delta du Sobrarbe et dans les parties profondes du delta, pour montrer l'impact important de la tectonique sur l'enregistrement de la diagenèse.

2) *une étude de la stabilité de ces mêmes minéraux lors de la diagenèse précoce, dans les sédiments marins actuels.*

L'étude diagénétique du delta du Sobrarbe a montré que la présence de plusieurs minéraux étudiés, en particulier les sulfates (célestine et barytine) s'explique difficilement par les mécanismes de leur formation durant la diagenèse précoce que la littérature propose. Nous avons donc étudié les mécanismes de formation de ces minéraux (célestine, barytine, gypse,

anhydrite, calcite, aragonite) au moyen du calcul de leur stabilité dans les sédiments marins, à partir de la composition des eaux interstitielles. Pour cela, nous avons utilisé l'intégralité de la base de données de composition d'eaux interstitielles des programmes de forages océaniques ODP et IODP. Elle contient les résultats de 40 ans de forages du premier kilomètre de la couche sédimentaire réalisés dans tous les océans du globe, et couvre donc toutes les conditions de la diagenèse précoce dans des environnements géologiques très variés.

L'étude de la stabilité des sulfates et des carbonates dans les sédiments marins occupe 3 chapitres de la thèse :

- dans le chapitre III, nous présentons la méthode utilisée pour les calculs de stabilité, ainsi que les principales caractéristiques de la base de données ODP/IODP et les corrections que nous avons du lui apporter.
- le chapitre IV est consacré à la présentation des résultats des calculs de la stabilité de la célestine, de l'aragonite et de la calcite. Nous montrons que la précipitation de la célestine dans les sédiments marins est un processus courant.
- le chapitre V présente les résultats des calculs pour le gypse. Ils mettent en valeur la possibilité pour le gypse de se former dans des eaux de salinité normale, uniquement dans des conditions diagénétiques particulières.

La conclusion de ce travail propose une synthèse et une discussion des résultats obtenus par les deux approches, sédimentologique et modélisation des interactions eaux-roches

CHAPITRE I

CADRE GEOLOGIQUE DU DELTA DU SOBRARBE

1.1. Formation alpine des Pyrénées

Les Pyrénées sont un orogène collisionnel intraplaque alpin d'environ 400 km de long et d'alignement est-ouest, de la mer Méditerranée à l'est au golfe de Gascogne (Océan Atlantique) à l'Ouest et constituant la frontière naturelle entre la France (au nord) et l'Espagne (au Sud) (**Figure 1.1A**). La chaîne alpine s'est principalement développée du Crétacé supérieur (Campanien) au Miocène inférieur (Fitzgerald et al., 1999 ; Travé et al., 2007) en conséquence de la collision entre la plaque Ibérique, remontant vers le nord et la plaque Eurasienne, de vergence grossièrement nord-sud (Muñoz, 1992). La collision s'est traduite par la subduction partielle de la lithosphère Ibérique sous la plaque Eurasienne (Choukroune et l'équipe ECORS, 1989 ; Muñoz, 1992) (**Figure 1.1B**).

Avant la collision, au Mésozoïque, un rift en transtension associé à l'ouverture de l'Océan Atlantique Central et de la rotation de l'Ibérie, et provoquant l'ouverture du Golfe de Gascogne, était présent sur l'emplacement actuel de la chaîne (Fitzgerald et al., 1999). Lors de l'orogenèse alpine, de nombreuses structures extensives liées à la phase de rifting ont été reprises en inversion tectonique (Fitzgerald et al., 1999). Ces évènements ont donné lieu à la mise en place de plis et de chevauchements, et de bassins d'avant-pays de part et d'autres de la zone Axiale de la chaîne, constituée de socle cristallin Hercynien (e.g., Pickering et Corregidor, 2005). Les chevauchements alpins ont une vergence nord au nord de la zone Axiale et une vergence sud au sud de la zone Axiale, définissant ainsi une chaîne de type *fold and trust belt*. Les nombreux travaux sur la géologie des Pyrénées, facilités par la bonne préservation des dépôts syn-orogéniques et de leur relations structurales, en font un laboratoire naturel pour l'étude la formation des orogènes et des bassin d'avant-pays associés (Puigdefàbregas et al., 1986, 1992 ; Vergés et Muñoz, 1990 ; Meigs et al., 1996 ; Fitzgerald et al., 1999).

La structuration alpine des Pyrénées s'organise en 3 grandes zones structurales (Puigdefàbregas et Souquet, 1986):

- La zone interne métamorphique, qui correspond à l'axe tectono-sédimentaire Crétacé de la chaîne et suit la Faille Nord-Pyrénéenne. Cette faille définit la suture entre la plaque Ibérique et la plaque Eurasienne, et les zones Nord et Sud-Pyrénéennes. Elle est caractérisée par une croûte amincie durant la période de rifting pré-alpine. Des sédiments mésozoïques, en contact direct avec des granulites et des lherzolites, ont ainsi subi un fort métamorphisme thermique au Crétacé.

- Les zones Nord Pyrénéenne sont composées de nappes de chevauchements à vergence nord datant du Cénozoïque. La zone Nord Pyrénéenne comprend des unités de socle et de la couverture mésozoïque, tandis que la zone Sub-Pyrénéenne est constituée de couverture mésosoïque et de sédiments cénozoïques.

- La zone Sud-Pyrénéenne, la plus importante en surface, est celle comprenant le bassin d'Ainsa. Elle est composée d'une succession de nappes de chevauchements à vergence sud (**Figure 1.1B**) pouvant être séparée en trois grands ensembles : (i) les premières nappes, qui commentcent à se mettre en place au Crétacé supérieur (Nogueres, Orri et Rialp) et comprennent des écailles de socle qui constituent la zone Axiale de la chaîne (Fitzgerald et al., 1999), (ii) les nappes dites *supérieures* (Cotiella-Montsec, Pedraforca, Mongrí), qui sont actives du Paléocène à l'Éocène moyen. Elles ont une couverture mésozoïque épaisse (Crétacé supérieur) et Cénozoïque (pré-Cuisien) et (iii) les nappes dites *inférieures* (Ordesa, Gavarnie, Cadí, Sierras Marginales), qui se mettent en place à partir du Lutétien et jusqu'à l'Oligocène (Muñoz, 1992). Elles impliquent le déplacement de socle Hercynien et de couverture sédimentaire crétacée et paléogène.

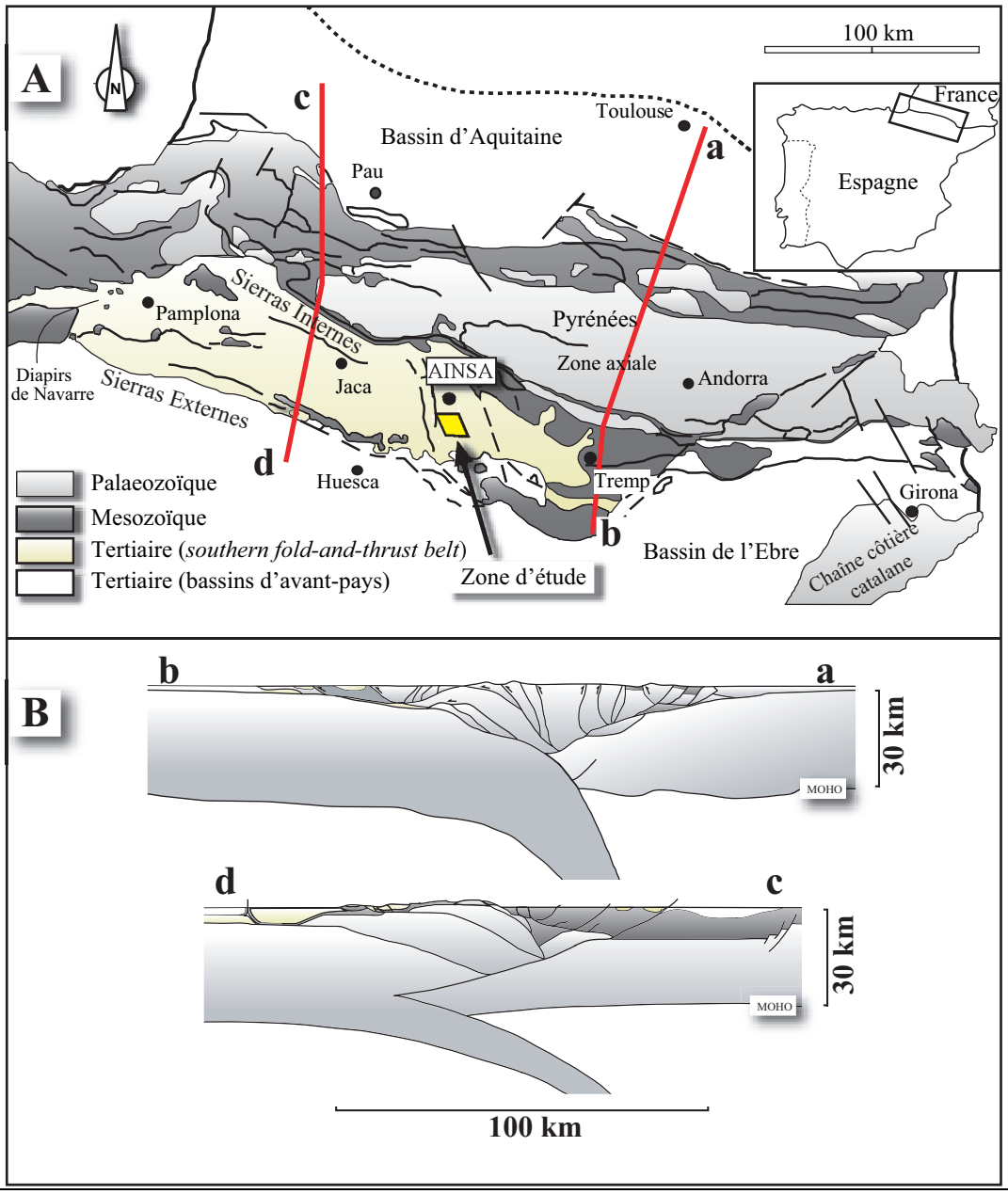


Figure 1.1. (A) Carte géologique simplifiée des Pyrénées montrant les unités géologiques majeures et localisant la zone d'étude et les coupes présentées ci-dessous (d'après Sutcliffe et Pickering, 2009 et Mansurbeg et al., 2009) ; (B) Coupes balancées d'échelle lithosphérique montrant les principales unités structurales des Pyrénées centrales, issues de la subduction de la plaque lithosphérique Ibérique sous la plaque Eurasienne (d'après Mansurbeg et al., 2009). Le prisme orogénique en delta est détaché de la croûte inférieure sous-jacente. La coupe a-b est issue de l'interprétation des données sismiques ECORS par Muñoz (1992), tandis que la coupe c-d est issue de l'interprétation de données sismiques ECORS-Arzak et de données de terrain par Teixell (1998).

1.2. Le bassin d'avant-pays Sud Pyrénéen

1.2.1. Evolution tectonique

La transition du Mésozoïque au Cénozoïque voit, à l'emplacement actuel des Pyrénées, la transition d'un bassin profond avec dépôts de flysch (Debroas, 1988 ; Debroas, 1990) lié à la phase de rifting, à la surrection de la chaîne et le développement diachrone (E-W) de bassins d'avant-pays au Nord et au Sud de l'orogène (Puigdefàbregas et Souquet,

1986), qui se sont mis en place à l'aplomb des chevauchements résultant du raccourcissement crustal (jusqu'à 100 km ; Farrell et al., 1987). Sur la bordure sud des Pyrénées, le bassin d'avant-pays Sud-Pyrénéen (Puigdefàbregas et al., 1975) s'est développé du Paléocène (55 Ma) jusqu'à l'Oligocène terminal (~ 24.7 Ma) par subsidence tectonique (Vergés et al., 2002). Il comprend plusieurs sous-bassins : le bassin de Jaca à l'Ouest, le bassin d'Ainsa au centre et le bassin de Tremp-Graus à l'Est, séparés respectivement par les plis anticlinaux de rampe de chevauchement de Boltaña à l'Ouest et de Médiano à l'Est (**Figure 1.2**).

Au niveau de la partie centrale de la chaîne (bassins de Tremp-Graus, Ainsa et Jaca), le paroxysme de raccourcissement tectonique a eu lieu de 55 à 28 Ma (Meigs et Burbank 1997). La vitesse maximale de raccourcissement, qui correspond au maximum de subsidence tectonique, est atteinte aux alentours de 41,5 Ma (Vergés et al., 1998). Cette date correspond plus ou moins à l'accumulation des faciès profonds du bassin d'Ainsa (Pickering et Corregidor, 2005).

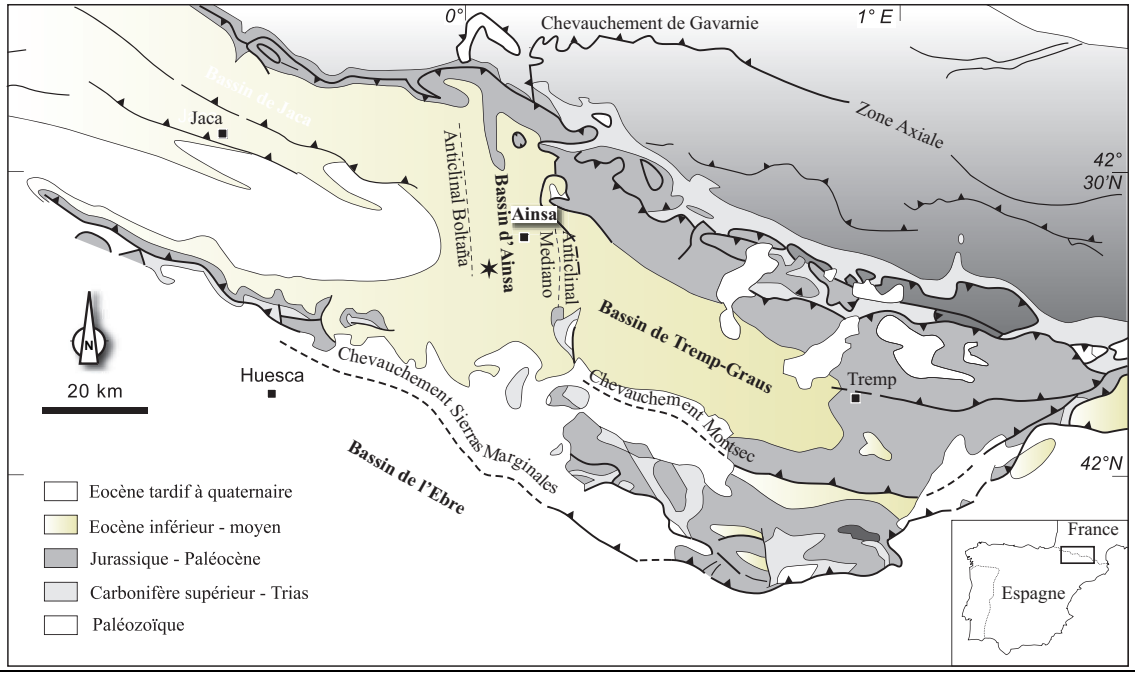


Figure 1.2. Carte géologique du sud des Pyrénées centrales montrant les principaux chevauchements tertiaires dont la chronologie de mise en place est indiquée dans le Tableau 2.1., ainsi que les 3 compartiments du bassin d'avant-pays sud-pyrénéen (Bassins de Jaca, d'Ainsa et de Tremp-Graus).

Le développement successif des chevauchements sud-pyrénéens au sein du bassin d'avant-pays s'est effectué à différents niveaux, avec les chevauchements récents situés les plus bas (unités inférieures) recoupant les chevauchements plus anciens, situés les plus hauts (unités supérieures). Cela ne correspond pas complètement au modèle d'emplacement en *piggy-back* où le détachement des chevauchements se déroule sur une même surface, avec une séquence de création de chevauchements successifs vers le bassin (Dahlstrom, 1970; Wiltschko et Dorr, 1983). En conséquence, les nappes supérieures, qui se sont détachées sur des couches évaporitiques du Trias, sont plissées et recoupées par les nappes inférieures qui se sont détachées sur le socle pré-triassique (Parish, 1984 ; Williams, 1985).

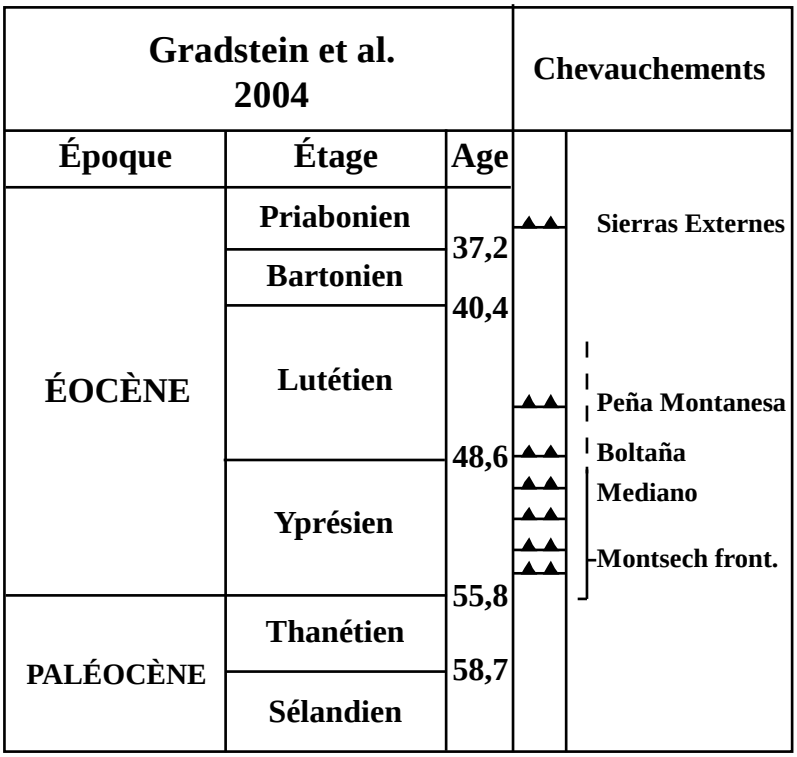


Tableau 1.1. Age des déplacements d'unités chevauchantes tertiaires dans les Pyrénées centrales. Sont indiquées les mises en place du front de chevauchement de Monsech, des anticlinaux d'amortissement de chevauchement de Médiano et de Boltaña, des chevauchements de Peña Montañesa (Cotiella) et des Sierras Externes (voir figure 2.2). Modifié d'après Farrell et al. (1987) en incluant l'échelle stratigraphique de Gradstein et al. (2004).

1.2.2. Relations tectono-sédimentaires

La sédimentologie du bassin d'avant-pays Sud-Pyrénéen est caractérisée par des conditions de dépôt de plus en plus profondes de l'Est vers l'Ouest, où des conditions océaniques ouvertes (Océan Atlantique) prédominent jusqu'à l'Éocène supérieur. Le développement successif des chevauchements de vergence sud a exercé le principal contrôle sur la subsidence et donc le type de sédimentation comblant le bassin d'avant-pays. Il a ainsi d'abord été sous-alimenté et rempli par des sédiments marins de 55 à 37 Ma, puis progressivement comblé par des dépôts continentaux au fur et à mesure du développement des chevauchements (**Tableau 1.1**), jusqu'à la fin du paroxysme tectonique (Vergés et al., 2002). Ainsi à l'Éocène moyen, le bassin de Tremp-Graus voit le dépôt de sédiments fluvio-deltaïques, tandis que plus à l'Ouest (bassins d'Ainsa et Jaca) les dépôts sont de type marins profonds (Pickering et Corregidor, 2005). Cette subsidence différentielle enregistrée dans le bassin d'avant-pays est probablement liée au développement diachrone des chevauchements, qui a entraîné des charges différentielles le long d'un transept Est-Ouest. L'accommodation des charges différentielles par des failles normales obliques à la direction de propagation des chevauchements a favorisé leur réutilisation en inversion tectonique lors des phases ultérieures de chevauchement (Farrell, 1984).

1.3. Le bassin d'Ainsa

1.3.1. Cadre général

Le bassin d'Ainsa, du fait de ses dimensions modestes (25 km de large pour environ 40 km de long), est le plus petit des trois sous-bassins constituant le bassin d'avant-pays Sud-Pyrénéen (**Figure 1.2.**). Il est comblé par environ 4 km de dépôts marins profonds de type turbiditique, eux-mêmes recouverts par environ 1 km de dépôts fluvio-deltaïques correspondant au complexe deltaïque du Sobrabre, que nous étudions, et à des dépôts alluviaux postérieurs (**Figure 1.3**.). Le comblement progressif du bassin est la conséquence de la transition d'un régime de *foredeep* vers un régime de *thrust top* avec l'évolution des chevauchements (Dreyer et al., 1999). Le caractère synsédimentaire des dépôts est marqué par la diminution de leur déformation entre les dépôts les plus anciens (grès d'Arro), retournés à proximité du chevauchement de la Peña Montanesa actif au Lutétien, et les dépôts deltaïques plus tardifs, peu déformés (Pickering et Corregidor, 2005).

1.3.2. Age des dépôts

Dans le détail, des divergences subsistent entre les auteurs concernant la datation des formations comblant le bassin. En s'appuyant sur l'étude de Callot et al. (2009), nous avons adopté les âges proposés dans les études de Pickering et collaborateurs (Pickering et Corregidor, 2005 ; Das Gupta et Pickering, 2008 ; Heard and Pickering, 2008 ; Heard et al., 2008 ; Pickering and Bayliss, 2009 ; Sutcliffe and Pickering, 2009). Les premiers remplissages profonds du bassin d'Ainsa datent de l'Yprésien (Cuisien), tandis que le remplissage a duré environ 10 Ma durant l'intégralité du Lutétien (Pickering et Bayliss, 2009). Les dépôts du complexe deltaïque du Sobrarbe qui recouvrent les faciès profonds sont datés du Lutétien final (Dreyer et al., 1999 ; Sutcliffe et Pickering, 2009). Les dépôts fluviatiles de la formation Escanilla, qui constituent les derniers dépôts enregistrés dans le bassin d'Ainsa, sont eux datés du Bartonien (DeFederico, 1981 ; Dreyer et al., 1993 ; Dreyer et al., 1999 ; Remacha et al., 2003).

1.3.3. Structuration du bassin à l'Éocène

L'Ouest et l'Est du bassin d'Ainsa sont bordés respectivement par les deux plis anticlinaux de Boltaña et de Médiano (**Figures 1.2 et 1.5**), d'axe N-S. Entre eux est défini le synclinal de Buil, sur lequel reposent les dépôts deltaïques et fluviatiles (**Figure 1.4**).
L'anticlinal de Mediano est associé à un complexe de rampes de chevauchements appartenant à l'Unité Centrale Sud-Pyrénéenne (Muñoz et al., 1994, 1998). La partie est du bassin est en effet structuralement complexe : le bassin de Tremp-Graus, qui borde le bassin d'Ainsa par l'est, s'est déplacé en piggy-back au dessus du chevauchement Sierras Marginales de vergence sud à l'Éocène, tandis qu'à l'Ouest (bassin d'Ainsa) la déformation a été accommodée par la mise en place successive de chevauchements aveugles de vergence SW, dont l'anticlinal de Mediano, formé au Lutétien, est la structure la plus proéminente. L'anticlinal de Boltaña, plus tardif, s'est mis en place en tant que relief sous-marin en croissance pendant le dépôt des faciès profonds du bassin, sans pour autant empêcher leur transfert entre les bassins d'Ainsa et de Jaca (Dreyer et al., 1999 ; Pickering et Corregidor, 2005 ; Das Gupta et Pickering, 2008). Il a été interprété comme étant lié au plissement associé à la progression de rampes latérales de chevauchement, mais il semble correspondre en fait à un pli d'amortissement d'un chevauchement aveugle de vergence SW (Muñoz et al., 1998) dont le moteur est identique à celui de l'anticlinal de Médiano. Le sud du bassin est bordé par

un anticlinal également associé au chevauchement à vergence sud des Sierras Marginales (unités inférieures), actif de la fin de l'Éocène à l'Oligocène (Muñoz, 1992) et dont l'orientation est globalement Est-Ouest.

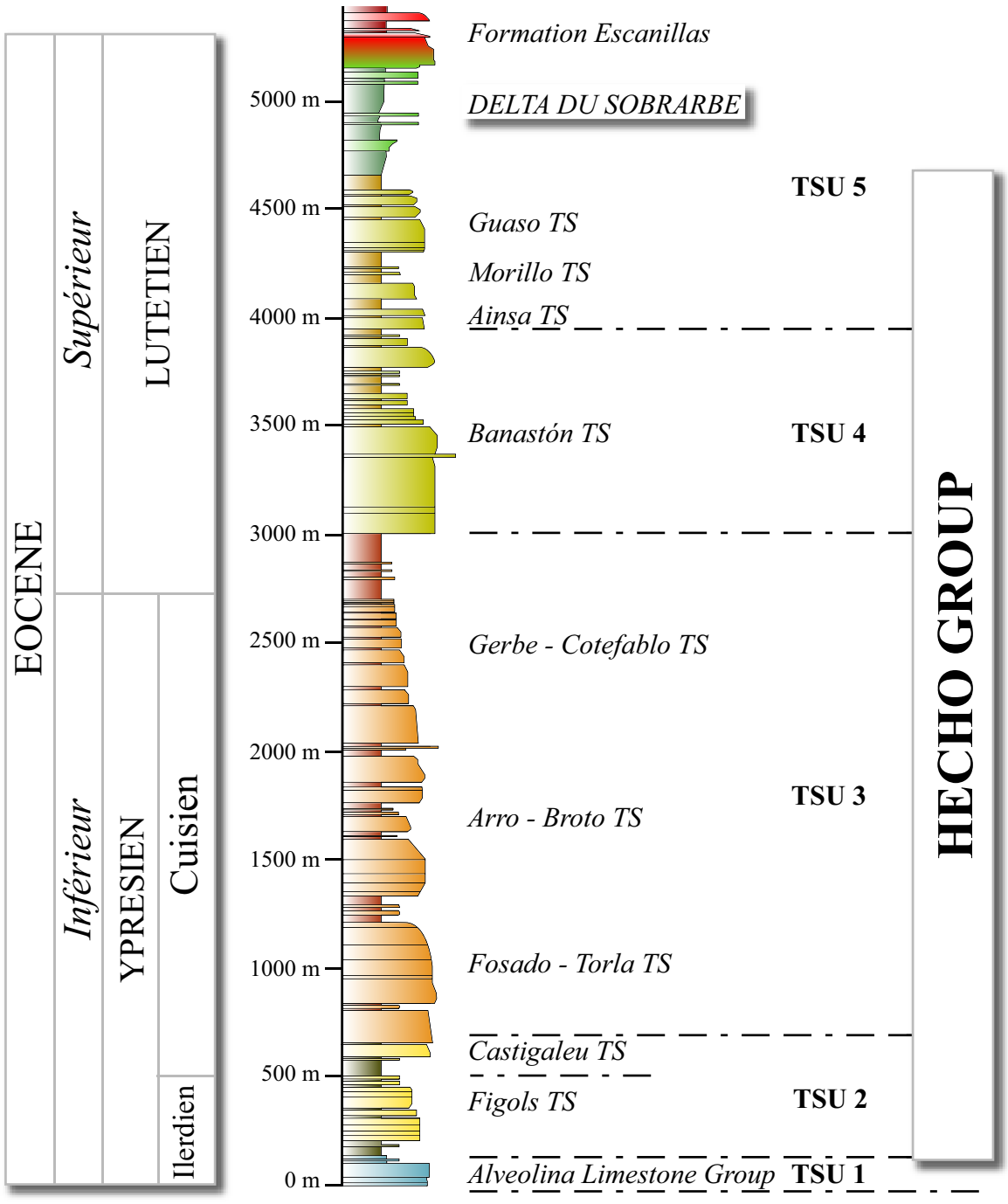


Figure 1.3. Colonne stratigraphique composite du remplissage du bassin de Jaca-Ainsa, depuis les faciès profonds du *Hecho Group* de Mutti et al. (1972) jusqu'aux dépôts deltaïques (delta du Sobrarbe) et continentaux (formation Escanilla). La chronostratigraphie des *Tectono-Sedimentary Units* définie par Remacha et al. (2003 ; 2005) est également indiquée (d'après Mansurbeg et al., 2009).

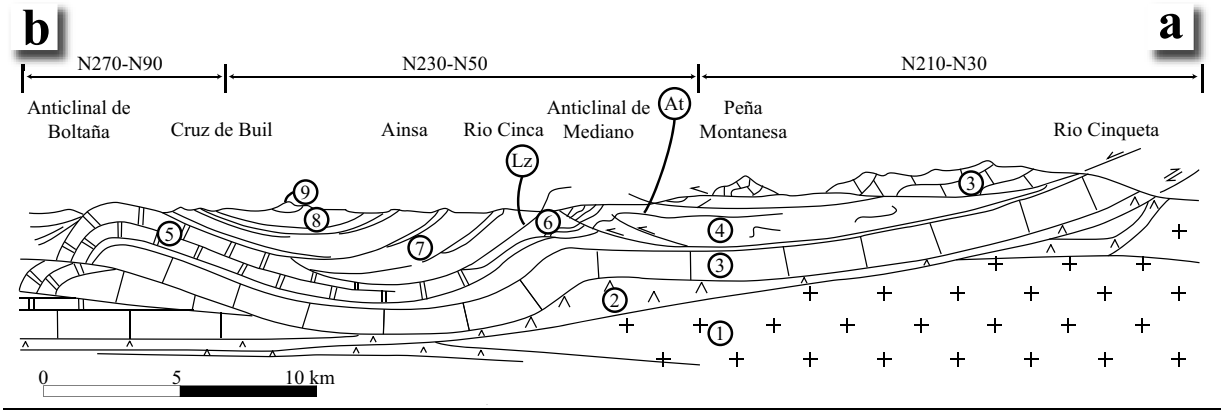


Figure 1.4. Section structurale à travers le bassin d'Ainsa (zone d'étude), depuis le chevauchement de Pena Montañesa jusqu'à l'anticlinal de Boltaña (d'après Dreyer et al., 1999). L'emplacement de la section est indiqué sur la **Figure 1.2**. Les numéros correspondent aux différentes unités stratigraphiques : 1 = socle Paléozoïque ; 2 = Trias ; 3 = Crétacé supérieur, Paléocène et Éocène basal (principalement carbonates) ; 4 = Éocène inférieur (marnes de Yeba) ; 5 = Éocène inférieur (grès et calcaires de faible profondeur) ; 6 = Éocène inférieur (turbidites de la formation San Vicente) ; 7 = Éocène moyen/supérieur (turbidites de la formation San Vicente) ; 8 = Éocène supérieur (complexe deltaïque du Sobrarbe) ; 9 = Éocène supérieur (dépôts fluviaux, formation Escanilla) ; At = Surface d'érosion sous-marine d'Atiart ; Lz = Surface d'érosion sous-marine de Lascorz.

1.3.4. Liens avec le bassin de Jaca: le *Hecho Group*

A partir d'une étude de provenance des corps gréseux turbiditiques, Das Gupta et Pickering (2008) ont récemment confirmé le lien étroit existant entre le bassin d'Ainsa et celui de Jaca, situé plus à l'Ouest. De l'Yprésien (Cuisien) jusqu'au Lutétien final, c'est-à-dire pendant leur comblement par des sédiments marins profonds, les bassins étaient interconnectés et ne constituaient en fait qu'un seul bassin. Cette période correspond également au maximum de subsidence du bassin d'avant-pays Sud-Pyrénéen, ce qui explique le passage de dépôts fluvio-deltaïques (Éocène inférieur) aux faciès marins profonds (Lutétien). La source des sédiments profonds turbiditiques comblant le bassin d'Ainsa (et de Jaca) provient du sud-est, avec des axes de circulation des sédiments allant vers le nord-ouest au sein du bassin d'Ainsa, et se décalant vers une direction plus franchement ouest dans le bassin de Jaca (Pickering et Corregidor, 2005).

Les corrélations lithostratigraphiques entre les deux bassins réalisées par Mutti et al. (1972) avaient déjà permis de montrer que les deux bassins ont eu une histoire tectono-sédimentaire semblable durant une bonne partie de leur développement. Cela a amené Mutti et al. (1972) à définir le *Hecho Group* comme l'ensemble des dépôts profonds turbiditiques trouvés dans le bassin d'Ainsa et de Jaca. Le *Hecho Group* peut être divisé en 5 unités limitées par des discordances liées à l'activité tectonique synsédimentaire (Remacha et al., 2003) et nommées *tectono-sedimentary units* (unités tectonosédimentaires ; TSU) (**Figure 1.3**). Le *Hecho Group* tel que défini par Remacha et al. (2003), Mansurbeg et al. (2009) et Marfil et al. (sous presse) n'est pas entièrement situé dans l'actuel bassin d'Ainsa, qui ne contient que les TSU 3 à 5. Cependant, selon la définition de Sutcliffe et Pickering (2009), le *Hecho Group* de Mutti et al. (1972) est entièrement représenté dans le bassin d'Ainsa, car il n'est sensé comprendre que les corps sédimentaires correspondant aux TSU 3 à 5 (la terminologie TSU n'est pas utilisée par Pickering et ses collaborateurs).

Dans le souci de pouvoir comparer nos résultats à ceux de Marfil et al. (sous presse) et Mansurbeg et al. (2009), nous avons décidé d'adopter la terminologie *Hecho Group* et *TSU* de Remacha et al. (2003 ; 2005).

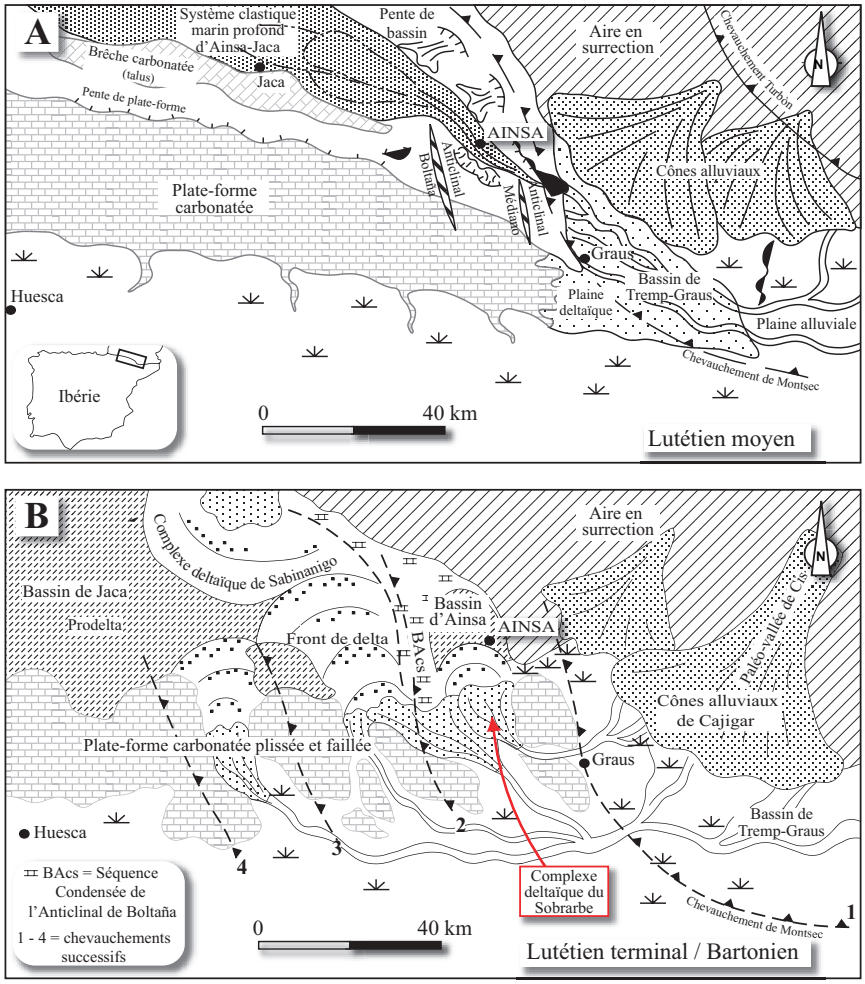


Figure 1.5. Reconstructions paléogéographiques du bassin d'Ainsa et des parties adjacentes appartenant aux bassins de Tremp-Graus et de Jaca pendant le dépôt du complexe deltaïque du Sobrarbe (carte provenant de Sutcliffe et Pickering, 2009, d'après Dreyer et al., 1999). (A) Lutétien inférieur. Durant les premiers épisodes de progradation du delta (partie supérieure de la formation de San Vicente, **Figure 1.7**)**.** La zone étudiée est alors recouverte de marnes et de grès turbiditiques, tandis que la zone sud-ouest du bassin d'avant-pays sud-Pyrénéen comprend une vaste plate-forme carbonatée. L'anticlinal de Médiano représente un linéament dans la pente et l'anticlinal de Boltaña une topographie sous-marine. Les sédiments proviennent de terrains en surrection sur la bordure nord du bassin de Tremp-Graus. (B) Lutétien supérieur. Fin de la progradation deltaïque, correspondant à la séquence composite de Barranco El Solano (**Figure 1.7**). Les chevauchements successifs forment une série d'anticlinaux et de synclinaux dont Médiano, Boltaña et le synclinal de Buil focalisant les dépôts.

1.4. Le complexe deltaïque du Sobrarbe

Les seules études complètes de la mise en place du delta du Sobrarbe durant l'Éocène sont celles de Wadsworth (1994) et de Dreyer et al. (1999). Les paragraphes présentés ci-dessous sont largement inspirés de ces publications et de celles de Sutcliffe et Pickering (2009) et Callot et al. (2009).

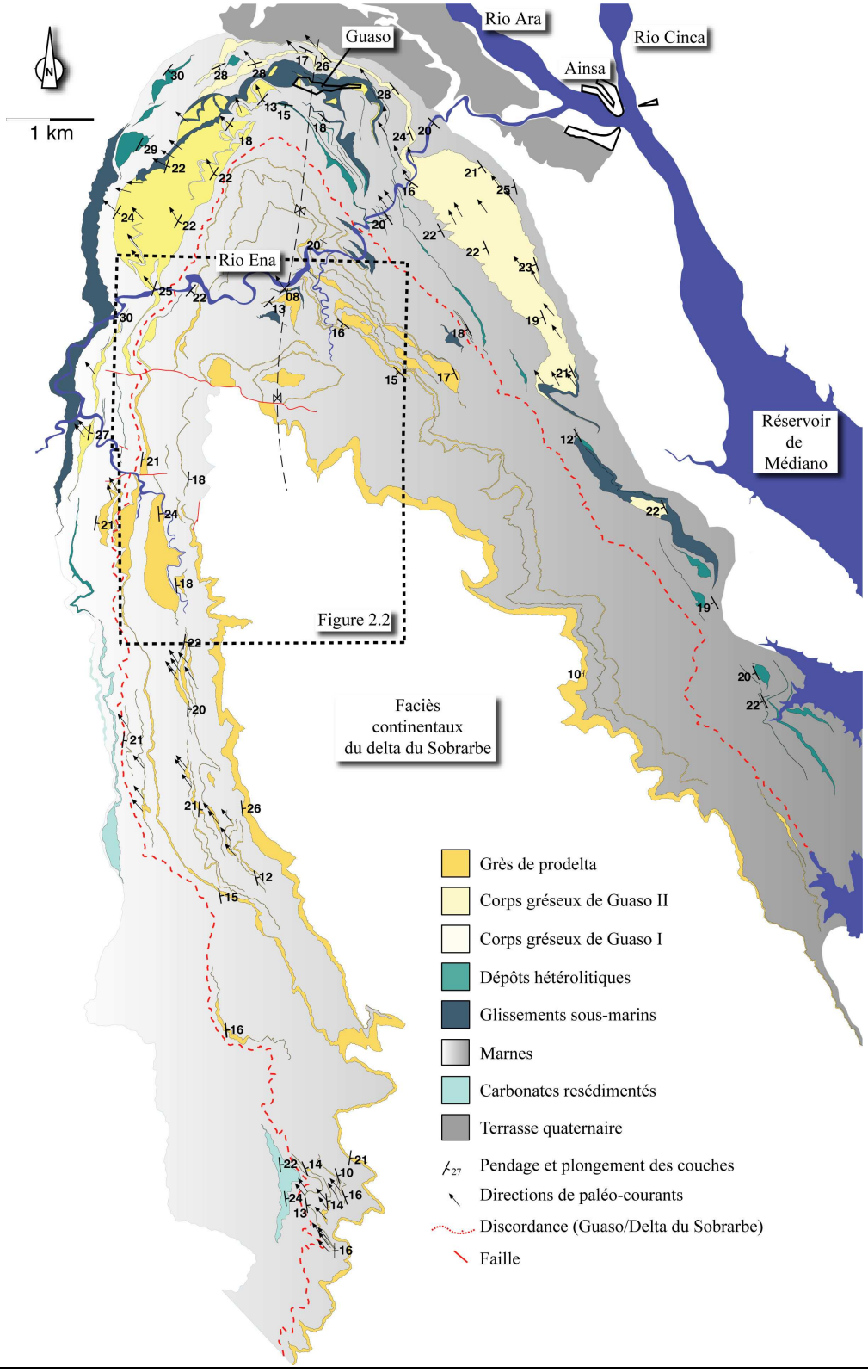


Figure 1.6. Carte géologique du dernier système turbiditique du bassin d'Ainsa (Guaso) et des dépôts du complexe deltaïque du Sobrarbe (d'après Sutcliffe et Pickering, 2009). La ligne discontinue rouge marque la discontinuité séparant les deux unités. Le cadre montre l'emplacement des orthophotos aériennes présentées dans la section suivante (**Figure 2.1**)

1.4.1. Mise en place du delta

Les sédiments deltaïques et fluviatiles (Lutétien supérieur/Bartonien) constituent le dernier remplissage du bassin d'Ainsa (**Figures 1.3 et 1.4**). Ils comprennent des faciès passant progressivement de la pente externe de prodelta, au-dessus de l'unité turbiditique de Guaso (TSU5) à des conditions continentales (Formation Escanilla) (**Figure 1.7**).

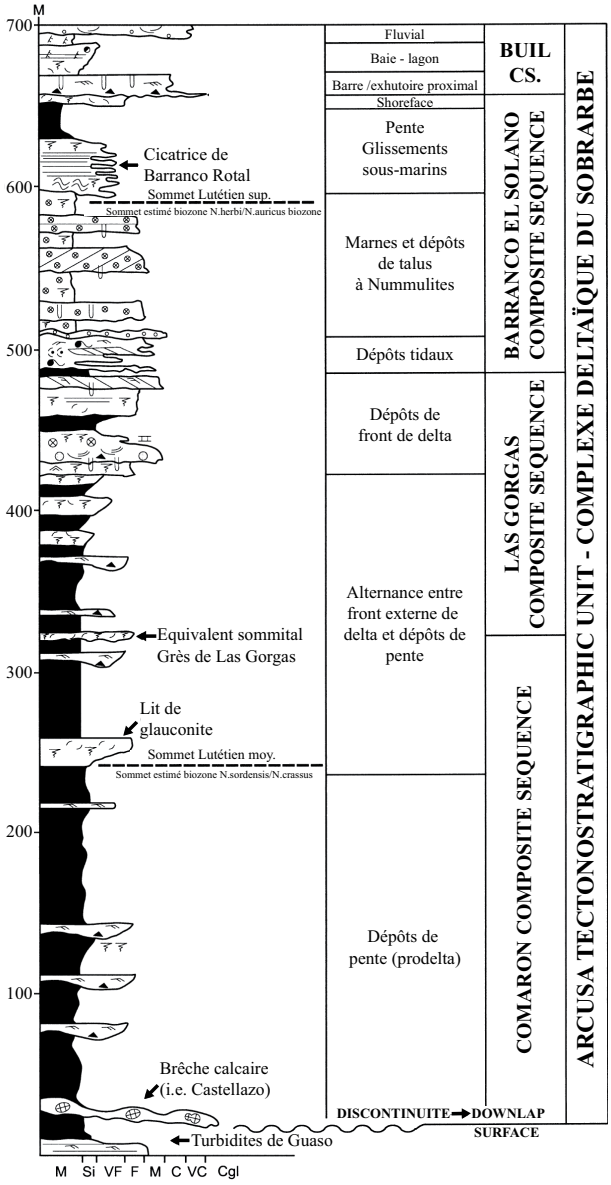


Figure 1.7. Log sédimentologique simplifié du complexe deltaïque du Sobrarbe dans la zone ouest du bassin d'Ainsa (d'après Dreyer et al., 1999). Les principaux environnements sédimentaires ainsi que les subdivisions séquentielles sont également indiquées. Les limites de biozones à Nummulites indiquées ont récemment été utilisées par Callot et al. (2009) pour estimer le taux de sédimentation moyen du delta dans la zone d'étude (70 à 87,5 cm/1000 ans).

Dans le contexte plus général du bassin d'avant-pays Sud-Pyrénéen au Lutétien supérieur-Bartonien, les sédiments deltaïques appartiennent au large *axial dispersal sediment system* (Puigdefabregas and Souquet, 1986; Mutti et al., 1988; Bentham et al., 1992) et occupent une zone de transition entre les dépôts de plaine alluviale du bassin de Tremp-Graus et les dépôts marins de plaine bassinale profonde du bassin de Jaca (Dreyer et al., 1999). Ils se sont mis en place de 40,8 à 40,4 Ma (Callot et al., 2009), avec un taux de sédimentation moyen estimé à 70 – 87,5 cm/1000 ans par Callot et al (op.cit.), en accord avec les vitesses observées dans des deltas actuels tels que le delta du Nil. Au Bartonien inférieur, le faciès alluvial (Formation Escanilla) était présent sur toute la zone du complexe deltaïque du Sobrarbe, avec des dépôts sableux, conglomératiques alternant avec des dépôts argileux rouges de plaine d'inondation,

progradants vers le NNW et originaires de la chaîne Pyrénéenne. La régression globale enregistrée est liée à la propagation des chevauchements : elle a fait passer le bassin d'Ainsa en régime de *thrust-top* (Dreyer et al., 1999), provoquant à la fin du Lutétien une phase de tectonique différentielle, créant une morphologie de bassin moins marquée et moins profonde, permettant de diminuer les contrastes de topographie entre la plateforme et le bassin (Sutcliffe et Pickering, 2009). Cela a permis la mise en place du système détritique de type deltaïque, où le creusement de canyons associés aux baisses de l'eustatisme a été beaucoup moins marqué que dans l'unité turbiditique de Guaso. Les anticlinaux de Médiano et de Boltaña (**Figures 1.5 et 1.6**) ont guidé la progradation des dépôts deltaïques du Sud vers le NNW, à l'intérieur du synclinal de Buil (Dreyer et al., 1999) (**Figure 1.5**). Au Sud, où les anticlinaux s'amortissent, des conditions continentales de faible relief ont existé pendant le dépôt de la série deltaïque du Sobrarbe (Puigdefábregas, 1975; Remacha et al., 1998).

1.4.2. Stratigraphie des dépôts

D'un point de vue tectono-stratigraphique, les dépôts du delta sont intégrés à l'Arcusa Tectonostatigraphic Unit de Muñoz et al. (1998) et recouvrent les dépôts de l'unité Guaso (TSU 5 du *Hecho Group*, Remacha et al., 2003 ; **Figure 1.3**). Les dépôts appartiennent également à la partie moyenne à supérieure du Campodarbe Group de Mutti et al. (1988).
Selon la terminologie employée par DeFederico (1981), les sédiments du delta comprennent le sommet de la formation de San Vicente (qui correspond en grande partie aux dépôts turbiditiques profonds du *Hecho Group*), la formation du Sobrarbe, ainsi que la partie inférieure et moyenne de la formation Escanilla (Mondot Member) (Van Lunsen, 1970; DeFederico, 1981; Dreyer et al., 1993; Wadsworth, 1994) (**Figure 1.8**). Ces unités sont conjointement regroupées sous le terme de Complexe Deltaïque du Sobrarbe selon la terminologie proposée par Dreyer et al. (1999) et employée dans le présent travail. L'épaisseur de la série considérée est d'environ 1 km dans la région d'étude (Dreyer et al., 1999).

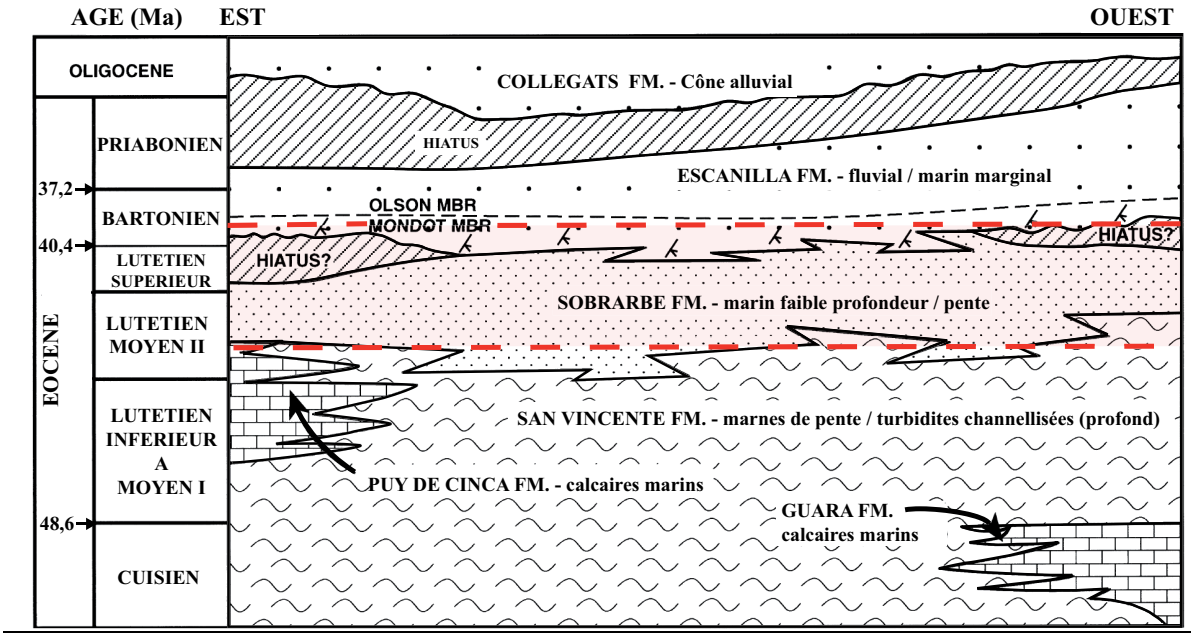


Figure 1.8. Stratigraphie du bassin d'Ainsa (d'après Dreyer et al., 1999). Le complexe deltaïque (rouge) recoupe la partie supérieure de la formation San Vicente qui est équivalente au *Hecho Group* (partie supérieure du TSU 5, au-dessus de l'unité de Guaso), la formation du Sobrarbe et la partie inférieure (*Mondot Member*) de la Formation Escanilla. FM = Formation ; MBR = Member

1.4.3. Lithologie

La géométrie des dépôts du delta est classiquement organisée en séries de foresets qui progradent vers le bassin (**Figure 1.9**). Des variations latérales de faciès sont observées au sein de chaque foreset, les dépôts les plus fins étant logiquement les plus distaux. Cette organisation permet de définir une évolution *topset-foreset-toeset*, les foresets étant inclinés vers le bassin avec un angle variant entre 2 et 12° (Dreyer et al., 1999). L'inclinaison de la pente a évolué en relation avec la mise en place de l'anticlinal d'Arcusa, un petit pli de front de chevauchement situé à l'extrême sud du bassin, mais la géométrie actuelle des foresets est probablement représentative de la géométrie de dépôt à l'Éocène (Dreyer et al., 1999)
Au niveau lithologique, les dépôts du complexe deltaïque du Sobrarbe peuvent être divisés en deux grands types de successions (Dreyer et al., 1999) : une succession transgressive carbonatée de shoreface, et une succession deltaïque clastique progradante. Les successions, qui sont contrôlées par les cycles tectono-eustatiques, sont comprises dans 4 séquences séparées par des surfaces de régression majeure (RU), comprenant elle-mêmes des unités mineures séparées par des surfaces d'inondations maximales (MFS). Les unités peuvent être séparées en prisme de bas niveau (*Lowstand System Tract, LSST*), intervalle transgressif (*Transgressive System Tract, TST*) et prisme de haut niveau (*Highstand System Tract, HSST*).

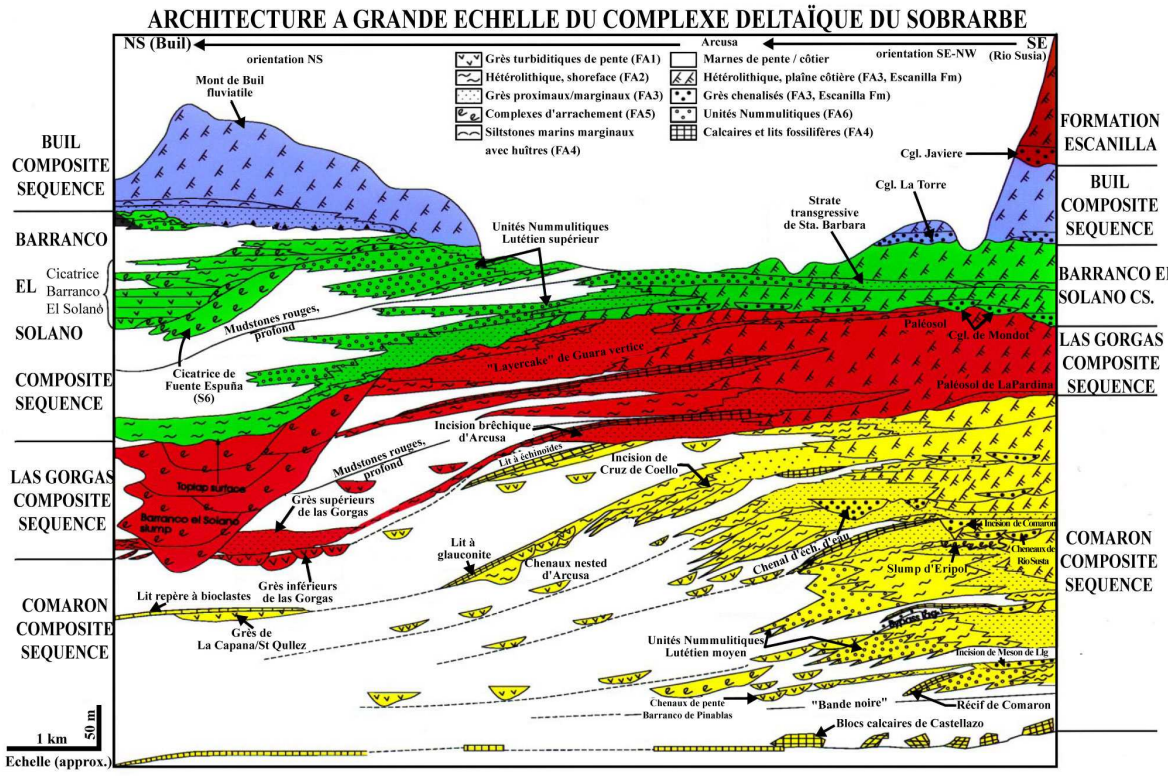


Figure 1.9. Schéma de corrélation simplifié indiquant l'architecture stratigraphique du complexe deltaïque du Sobrarbe (d'après Dreyer et al., 1999). Le tracé précis du transept SE-NNW est indiqué sur la Figure 6 de Dreyer et al. (1999). On peut noter la succession des quatre séquences composites, les variations latérales de facies rapides et la forme caractéristiques des foresets plongeant vers le bassin. La séquence de Biñas définie par Callot et al. (2009), située entre les séquence de Las Gorgas et de Barranco El Solano n'est pas représentée.

Dans le détail, Wadsworth (1994) et Dreyer et al. (1999) ont séparé les deux successions lithologiques en 6 associations de faciès (FA) (**Figure 1.9**) qui se succèdent de manière plus ou moins cyclique dans le delta :

(i) marnes de pente et grès turbiditiques (Association de Faciès 1, FA1) : cette association de faciès représente environ 30% de la succession du delta du Sobrarbe et est constituée de marnes argileuses et de marnes pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Ce sont les dépôts les plus distaux (prodelta et pente deltaïque), mis en place sous la limite d'action des vagues de tempête. Les marnes du FA1 sont intercalées entre des grès déposés en environnement proximal (FA2 et FA3) et les surfaces d'inondation maximales (MFS) du FA4. On trouve également parfois dans ces marnes des lentilles de grès turbiditiques de faibles dimensions qui contrairement aux chenaux majeurs du *Hecho Group*, ne sont pas prolongés par des cônes sous-marins. Les marnes argileuses et marnes du FA1 contiennent toutes les concrétions dolomitiques décrites dans cette thèse.

(ii) grès silteux bioturbés de front distal de delta (*distal delta front)* (FA2) : les grès très fins à moyens du FA2 représentent environ 25% de la succession sédimentaire et se sont déposés sur la partie inférieure du front deltaïque, sous la limite d'action des vagues de beau temps. Ils peuvent constituer des dépôts massifs (jusqu'à 40 mètres d'épaisseur) mais sont plutôt représentés par des bancs de 2 à 10 mètres alternant avec les FA1 et FA3. A l'échelle d'un foreset, les grès du FA2 disparaissent vers le bassin au profit des marnes du FA1 et vers le continent au profit des dépôts de plaine deltaïque du FA3. L'intense bioturbation des grès a souvent fait disparaître leur structuration interne.

(iii) dépôts proximaux et de plaine deltaïque (FA3) : les dépôts de cette association de faciès, les plus grossiers, se sont mis en place en milieu de shoreface interne à intertidal (estrans, débouchés de rivières, lagons...). Ils comprennent des grès grossiers à fins, des boues et silts dont les structures internes (rides, lamines entrecroisées, sigmoïdes, drapages de fines, courants bi-directionnels, etc.) témoignent de courants souvent importants.

(iv) dépôts biogéniques aux surfaces d'inondation (FA4) : les surfaces d'inondation maximales (MFS) apparaissent souvent entre les FA2 et FA1 et témoignent d'un dépôt en conditions peu profondes. Elles sont caractérisées par des surfaces condensées riches en fossiles, bioclastes et traces de bioturbations pouvant faire de 0,5 à 15 mètres d'épaisseur et témoignant de réduction du taux de sédimentation et une augmentation progressive de l'espace disponible. Les dépôts du FA4 sont reconnaissables sur plusieurs km^2, ce qui en fait les principaux marqueurs de corrélation au sein du delta.

(v) sédiments d'instabilités gravitaires (FA5) : la quantité importante d'instabilités sédimentaires dans les deltas est une des causes majeures de redistribution des sédiments vers le bassin (Callot et al., 2009). Dans le complexe deltaïque du Sobrarbe, les sédiments affectés par les instabilités constituent environ 15% de la succession. Dans le remplissage des cicatrices faisant suite au départ des sédiments sont trouvés des sédiments déformés lors des glissements (slumps, coulées de débris, radeaux, etc.) impliquant des sédiments de différents faciès (FA1, FA2, FA3) ou des sédiments drapant les cicatrices (ou les deux) appartenant surtout au FA1 et FA2. Callot et al. (2009) suggèrent que le départ des sédiments a été provoqué par des taux de sédimentation élevés, une baisse du niveau marin en relation avec la tectonique et peut-être l'activité sismique. Les instabilités sont présentes principalement à la transition entre le front proximal et le front distal du delta (Dreyer et al., 2009).

(vi) et calcaires nummulitiques de faible profondeur (FA6) : des lits de 3 à 10 mètres d'épaisseur constitués d'accumulations de packstones à Nummulites et de marnes riches en Nummulites sont parfois observés au sommet des faciès de faible profondeur (FA2). Les accumulations se sont déposées lors de périodes où l'apport de matériel détritique était réduit, permettant le développement des Nummulites dans des zones protégées. Les Nummulites sont parfois redéposées, montrant des imbrications, des orientations parallèles ou des statifications entrecroisées à grande échelle. Les lits qui les contiennent ont des géométries variables (tabulaires à chenalisés).

CHAPITRE II

LA DIAGENESE DES SEDIMENTS DU DELTA DU SOBRARBE

2.1. Introduction

Les concrétions dolomitiques découvertes lors de campagnes de terrain en Juin 2005 contiennent différents ciments carbonatés et sulfatés supposés s'être formés au cours de la diagenèse d'enfouissement (dolomite, calcite, célestine et barytine). Ils apparaissent dans des structures telles que des fractures septariennes, tectoniques ou encore des traces de bioturbations (Hoareau, 2006). Les marnes qui contiennent ces concrétions sont elles-mêmes recoupées par des fractures tectoniques contenant de la calcite et de la célestine, témoignant de mouvements cisaillants associés à la structuration tectonique du bassin d'Ainsa. Dreyer et al. (1999) ont montré que les dépôts constituant le complexe deltaïque du Sobrarbe ont subi un enfouissement inférieur à 2 km.

Les concrétions contenant les phases diagénétiques étudiées au cours de ce travail ont initialement été décrites dans deux affleurements très proches (Sud et Biñas d'Ena) puis, au fur et à mesure des investigations effectuées au cours des missions de terrain (Septembre 2006, Janvier 2007, Novembre 2007 et Mars 2008), décrites à différents endroits, au nord-ouest du delta et toujours dans des marnes du FA1.

Après avoir localisé et décrit les différents emplacements contenant les concrétions carbonatées, nous présenterons les méthodes analytiques utilisées pour leur étude. Par la suite, les premiers résultats seront présentés grâce à une étude des concrétions et des ciments qu'elles contiennent réalisée sur un emplacement découvert dès 2005 (Biñas d'Ena) (Hoareau et al., 2009). Dans la section suivante, nous présenterons les résultats obtenus au cours des deux années suivantes sur l'ensemble des affleurements à partir d'une étude intégrant relevés de terrain, observations pétrographiques, analyses isotopiques et microthermométriques. Une section sera par la suite consacrée aux conditions de précipitation des dolomites, grâce à une étude de la composition des marnes et des concrétions sur roche totale. Enfin, nous proposerons une interprétation des résultats en termes de conditions de précipitation des différentes phases et les comparerons aux études déjà effectuées dans le bassin d'Ainsa, au sein des dépôts du *Hecho Group*.

2.2. Localisation des concrétions carbonatées dans le delta

Les concrétions carbonatées étudiées au cours de ce travail ont été échantillonnées à 8 emplacements différents (**Figure 2.1**), qui seront nommés *champ* par la suite.
Parmis les champs étudiés, 4 appartiennent à une seule séquence (séquence de Biñas) définie pendant le travail de Callot et al. (2009) (**Figure 2.2**).

Du sud vers le nord, nous trouvons les champs suivants, nommés en fonction de la microtoponymie locale ou de repères topographiques utiles (les noms des échantillons, prélevés lors de différentes missions depuis 2006, ne respectent pas toujours la nomenclature élaborée au fur et à mesure des découvertes):

- le champ *Sud* (**Figure 2.3**) dont les concrétions sont au nombre de 14 et nommées « S », est situé à seulement 200 m du champ Biñas d'Ena, dans la même série. La succession marneuse contenant la majorité des concrétions a une épaisseur d'environ 30 mètres. Elle repose sur une série marneuse épaisse constituant le sommet de la formation de Las Gorgas, dans laquelle passe la cicatrice d'instabilité S2 définie par Callot et al. (2009). Les deux séries sont séparées par un niveau de grès silteux bioturbés (FA2) d'environ 1 m d'épaisseur et contenant aussi des concrétions dolomitiques comparables à celles décrites par Dreyer et al. (1995). Le sommet de la série évolue vers le faciès FA2, marquant le passage à l'unité de Barranco El Solano. Les faciès marneux sont bien lités, ont une couleur gris foncé et sont riches en nodules d'oxydes de fer résultant de l'altération de pyrite. Les concrétions sont principalement alignées dans une même couche, 1 m au-dessus des grès FA2. Elles présentent

plusieurs types de morphologies : ovoïdes, allongées ou de forme complexe (**Figure 2.3C**) et renferment des ciments de calcite et de célestine. Leur diamètre varie entre environ 30 cm et presque 2 m ;

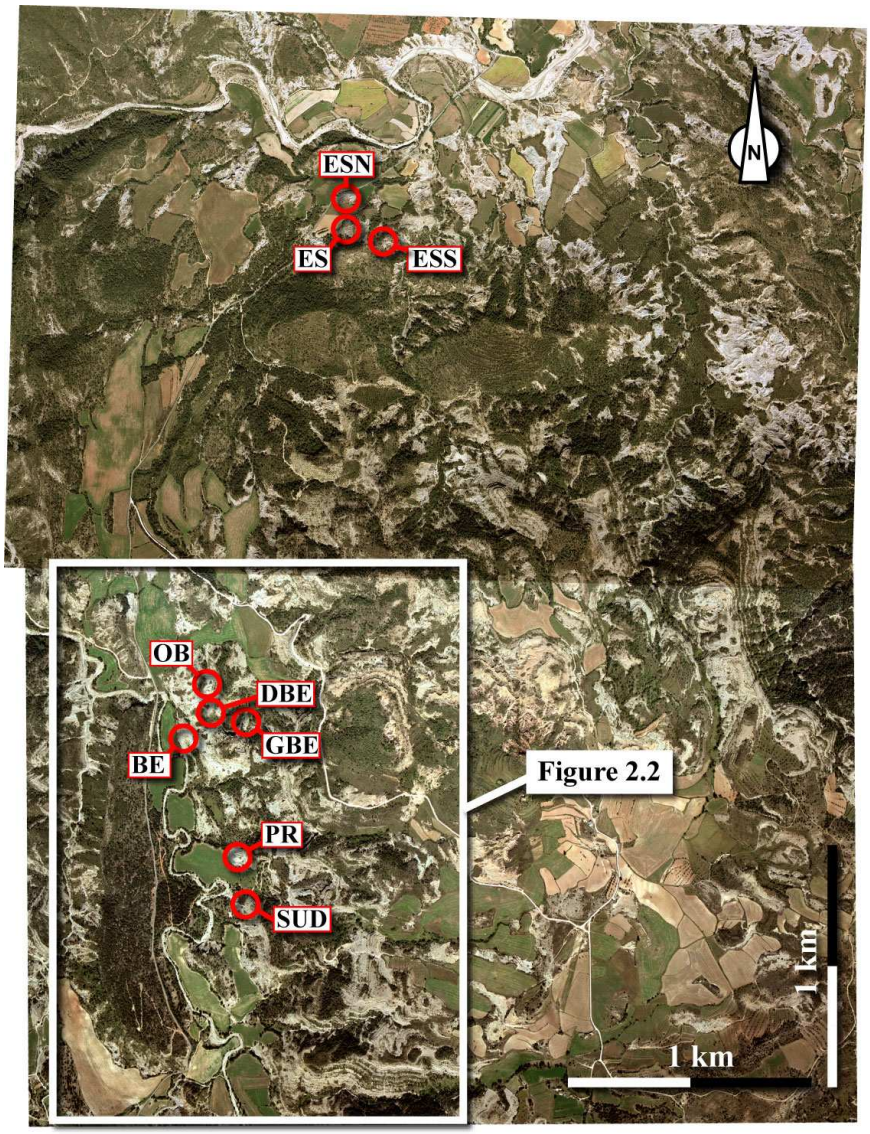


Figure 2.1. Combinaison d'orthophotos aériennes couvrant la zone étudiée (voir la **Figure 1.6**). Les emplacements des 8 affleurements (champs) contenant les concrétions carbonatées étudiées sont représentés par les cercles rouges. S = Sud ; PR = Biñas d'Ena ; BE = Barranco Espuña ; GBE = Barranco Espuña Gauche ; DBE = Barranco Espuña Droite ; OB = O'Binero ; ES = El Senal ; ESS = El Senal Sud ; ESN = El Senal Nord.

- *Biñas d'Ena*, qui est le champ étudié le plus en détail en raison du nombre important de concrétions que l'on y trouve (plus de 40) et de la qualité de l'enregistrement diagénétique qu'elles renferment. Les concrétions échantillonnées dans ce champ sont nommés *PR*. Le détail de la forme des concrétions, de leur position dans l'espace et des ciments qu'elles renferment est abordé dans la publication 1 (section 3.4.2).

- le champ *Barranco Espuña* (**Figure 2.4**) situé en bordure du Rio Eña, où l'on a trouvé environ 20 concrétions dont seulement quelques unes présentaient un enregistrement des ciments postérieurs à la dolomitisation (barytines). Les concrétions échantillonnées dans ce champ sont nommés *BE*. Le champ est situé à la base de la cicatrice d'instabilité S4 dont le remplissage est constitué de grès fins silteux (FA2) et de marnes FA1.

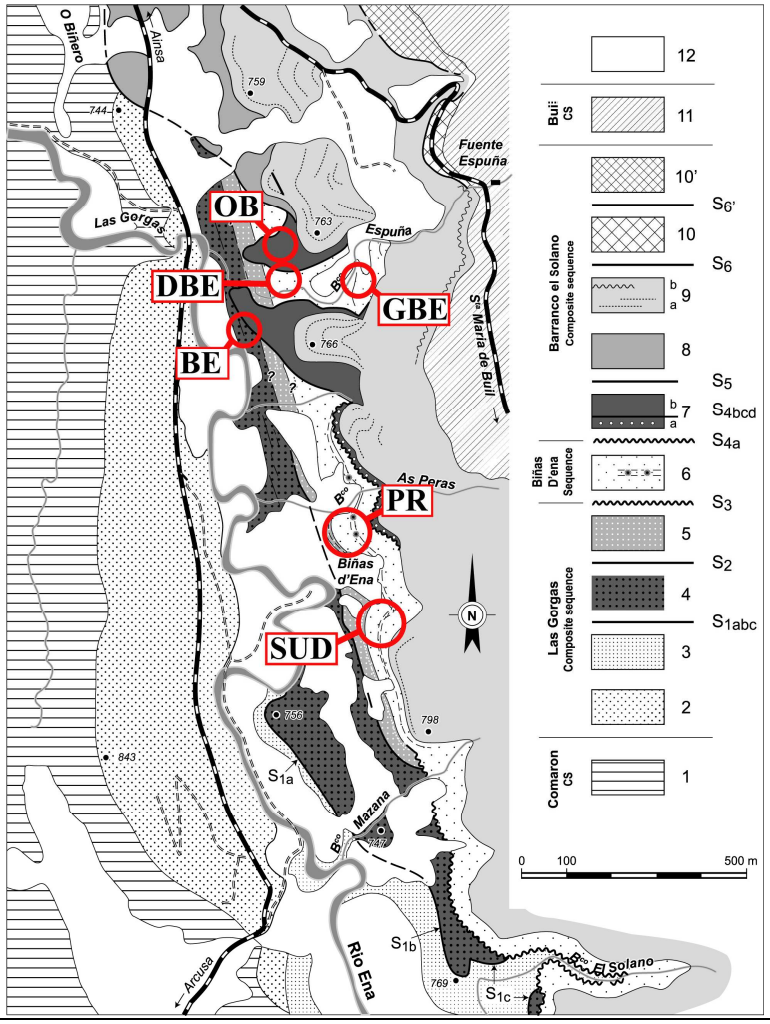
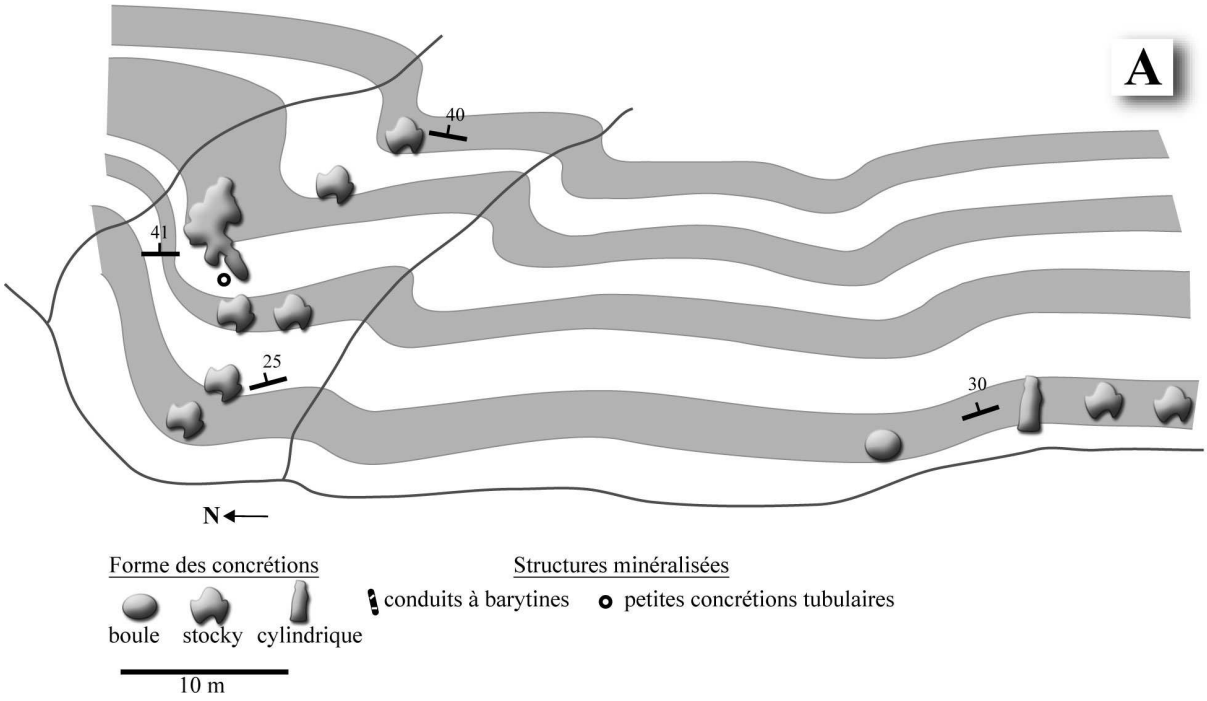


Figure 2.2. Carte géologique de la partie sud de la zone étudiée à l'Ouest du synclinal de Buil. Les 6 surfaces reconnues (S1 à S6) correspondent à des cicatrices d'instabilité étudiées en détail par Callot et al. (2009). Sont également représentées les différentes unités lithologiques de la zone d'étude, détaillées par Callot et al. (2009).

Les marnes contenant les concrétions sont régulièrement litées et comparables aux marnes trouvées à *Biñas d'Ena*, car situées dans la même série (Biñas). Toutes les concrétions de *Barranco Espuña* sont ovoïdes et ont des diamètres allant jusqu'à 100 cm.

- les champs *Barranco Espuña Gauche* et *Barranco Espuña Droite* (**Figure 2.5A,B,C**) sont situés le long du talweg creusé par le Barranco Espuña qui met à jour la cicatrice d'instabilité S4. Peu de concrétions y sont trouvées (4 pour le *Barranco Espuña Gauche* et 3 pour le *Barranco Espuña Droite*). Les concrétions échantillonnées dans ces champs sont nommées respectivement *GBE* et *DBE*. Les marnes qui les contiennent ont une couleur gris foncé et sont organisées en couches parallèles tabulaires à contact progressif, d'épaisseur décimétrique (**Figure 2.5A**). Au sein des couches, les lamines peu marquées apparaissent préférentiellement dans la gangue d'altération superficielle. Les concrétions du champ *Barranco Espuña Droite* et *Barranco Espuña Gauche* sont situées respectivement de 1 à 4 m et à environ 10 m sous la cicatrice d'instabilité S4.



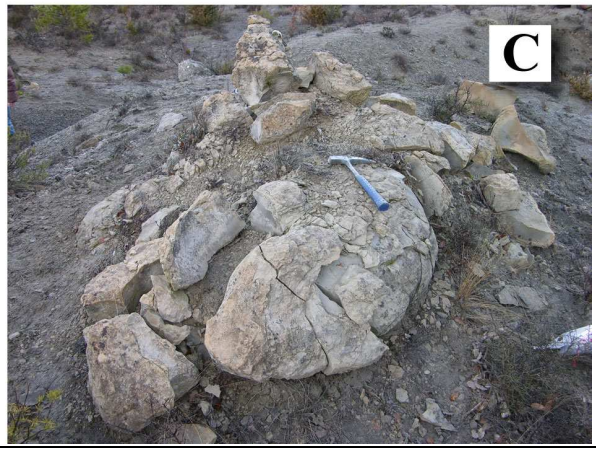


Figure 2.3. (A) Carte du champ Sud situant les concrétions et indiquant leur type de morphologie. Le détail des critères morphologiques est abordé dans la publication 1 (section 3.4.2). L'échelle n'est pas respectée pour les concrétions; (B) Vue générale de la partie Nord du champ ; (C) Détail d'une concrétion complexe. L'altération actuelle donne aux concrétions une teinte jaune-roux, due à la teneur en Fe élevée de la dolomite qui les compose.

- le champ *O'Binero* (**Figure 2.5D**) ne présente que 4 concrétions situées dans le remplissage de la cicatrice S4 (**Figure 2.2**). Les concrétions échantillonnées dans ce champ sont nommées *OB.* Elles ont une forme ovoïde et ne renferment que des ciments sulfatés (célestine et barytine) dans des conduits. Les marnes qui les contiennent ont une lithologie comparable à celle de la série de Biñas, malgré la présence sporadique de lits légèrement roux. La série, d'environ 15 m d'épaisseur, est comprise entre 2 bancs de grès de faciès FA2.

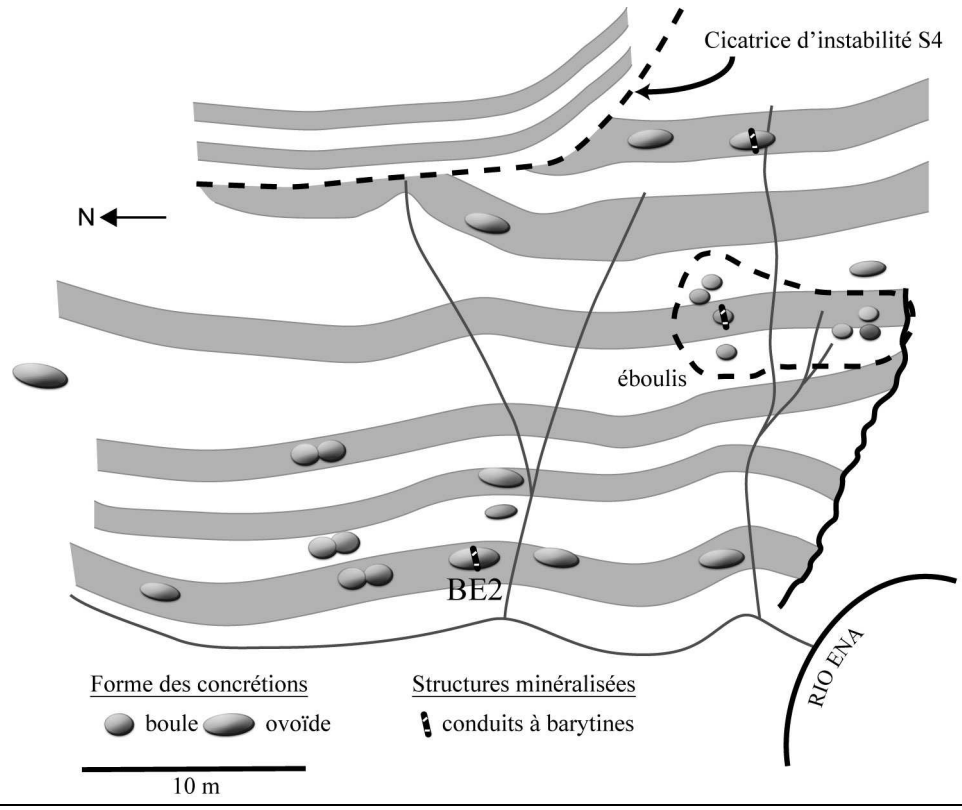


Figure 2.4. Carte du champ Barranco Espuña localisant les concrétions. L'échelle n'est pas respectée pour les concrétions.

- les champs *El Senal*, *El Senal Sud* et *El Senal Nord* (**Figures 2.6 et 2.7**) se trouvent beaucoup plus au nord que les champs précédents, ce qui implique qu'ils ne sont pas situés dans la zone cartographiée en détail par Callot et al. (2009). La présence entre ces 3 champs et les autres champs d'une cicatrice de glissement majeure recoupant plus de 200 m d'épaisseur de sédiments (O Biñero, Callot et al., (2009), complique la corrélation stratigraphique entre les deux zones. Les observations sur orthophotos aériennes (**Figure 2.1**) laissent envisager que les champs *El Senal*, *El Senal Sud* et *El Senal Nord* appartiennent également à l'équivalent distal de la série Biñas. Le champ *El Senal Sud* est constitué de silts à lithologie régulière, alternant avec de fins niveaux de grès turbiditiques. Le sommet de la série, dont l'épaisseur est d'environ 15 m, est marqué par la présence d'une couche de grès fins du FA2. Les champs *El Senal* et *El Senal Nord* sont compris dans la même série de marnes grises régulièrement litées du FA1 (environ 40m d'épaisseur), située dans la continuité du champ *El Senal Sud* et contenant une petite cicatrice d'instabilité sédimentaire (champ *El Senal*). Le sommet de la série contenant les 2 champs est marqué par la présence de grès turbiditiques. Les concrétions trouvées dans les 3 champs sont principalement ovoïdes et localisées au sein de couches définies. Certaines concrétions ont des formes complexes, sphériques (morphologie *cannonball*) ou encore cylindriques (**Figure 2.7C**). Elles présentent, au sein de fractures septariennes, tectoniques et dans des traces de bioturbations tous les types de ciments également observées à Biñas d'Ena : calcites, célestines et barytines.

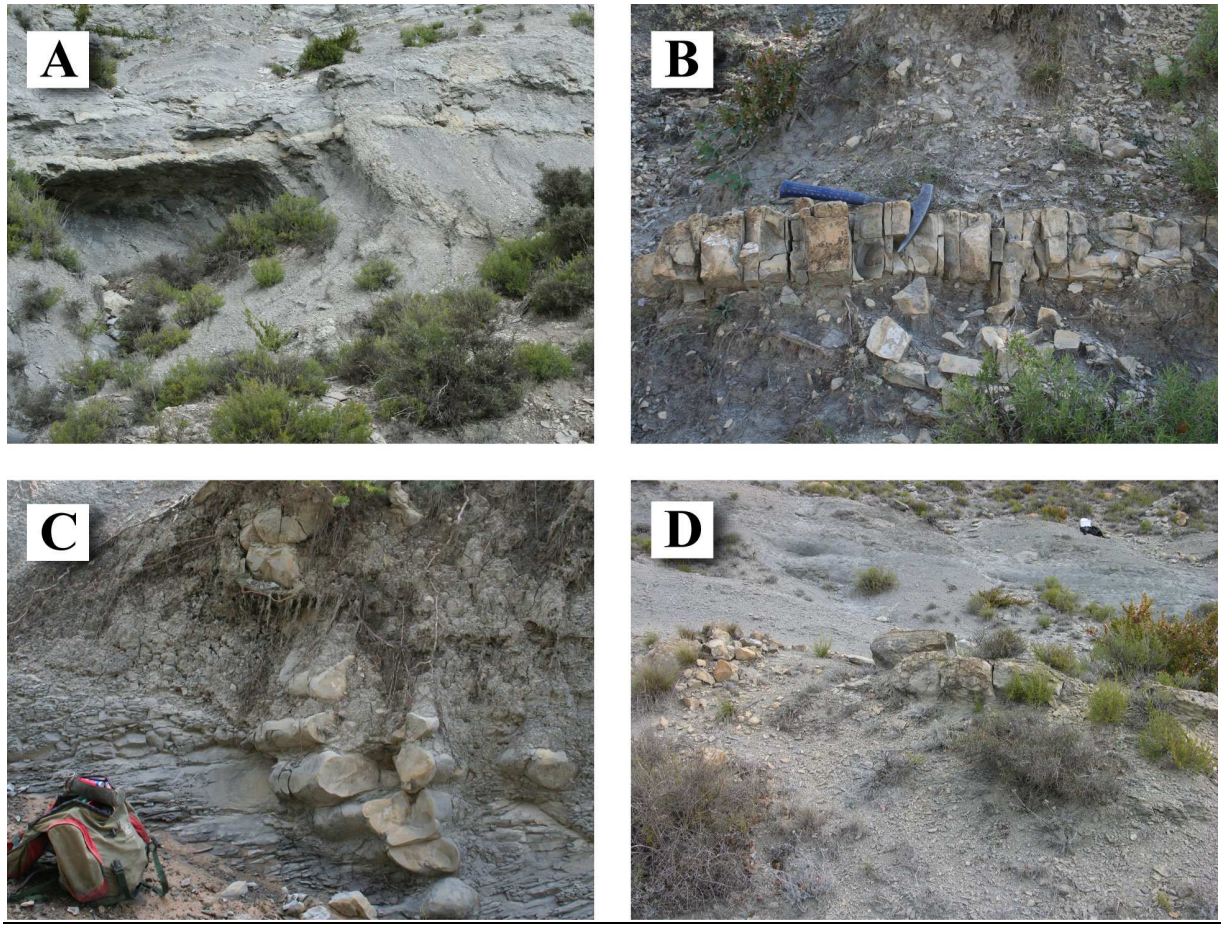


Figure 2.5. (A) Vue générale du champ Droite Barranco Espuña. On distingue nettement la cicatrice d'instabilité S4 qui recoupe les couches du substratum, plus inclinées. Les concrétions sont situées sous la cicatrice. La longueur de l'image correspond à environ 20m en arrière-plan ; (B) Détail d'une concrétion plate du champ DBE ; (C) Détail d'une concrétion (hauteur environ 1 m) du champ Gauche Barranco Espuña ; (D) Vue générale du champ O'Biñero. On peut voir 3 concrétions à mi-hauteur. La longueur de l'image correspond à environ 8 m au niveau des concrétions.

De nombreuses autres concrétions ont été trouvées dans cette partie du delta, y compris au sein de grès fins silteux du FA2. Elles n'ont pas été échantillonnées car elles ne contiennent pas d'enregistrement visible des ciments carbonatés et sulfatés postérieurs à la dolomitisation. Leur étude sur l'échelle de l'ensemble du delta pourrait apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes déclenchant le concrétionnement.

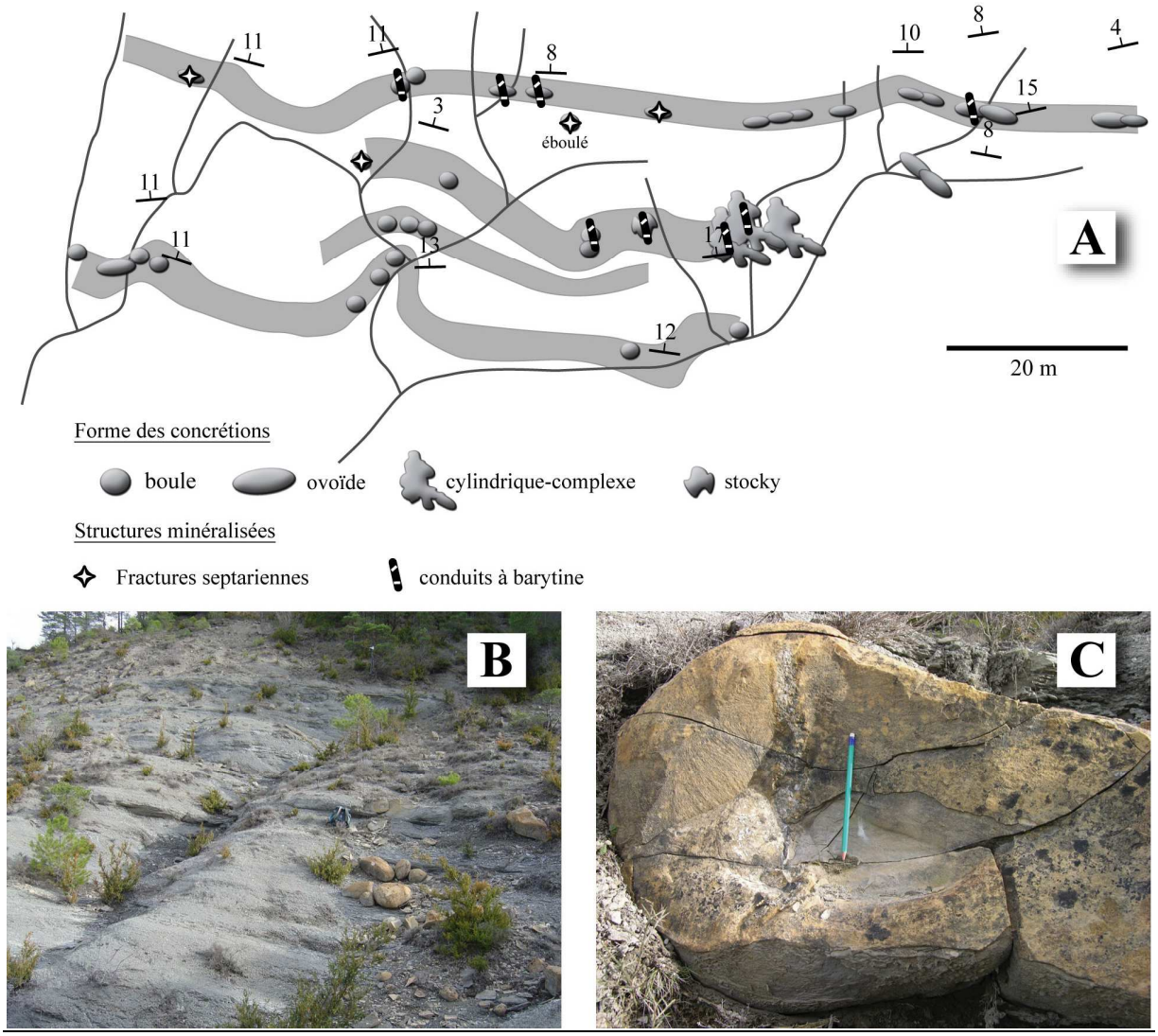


Figure 2.6 (A) Carte du champ El Senal localisant les concrétions. L'échelle n'est pas respectée pour les concrétions ; (B) Vue générale de la partie supérieure de l'affleurement. On distingue des concrétions ovoïdes (diamètre environ 40 cm) ; (C) Détail d'une concrétion ovoïde (ES3) où un conduit à barytines perpendiculaire aux couches est visible à gauche du crayon servant d'échelle.

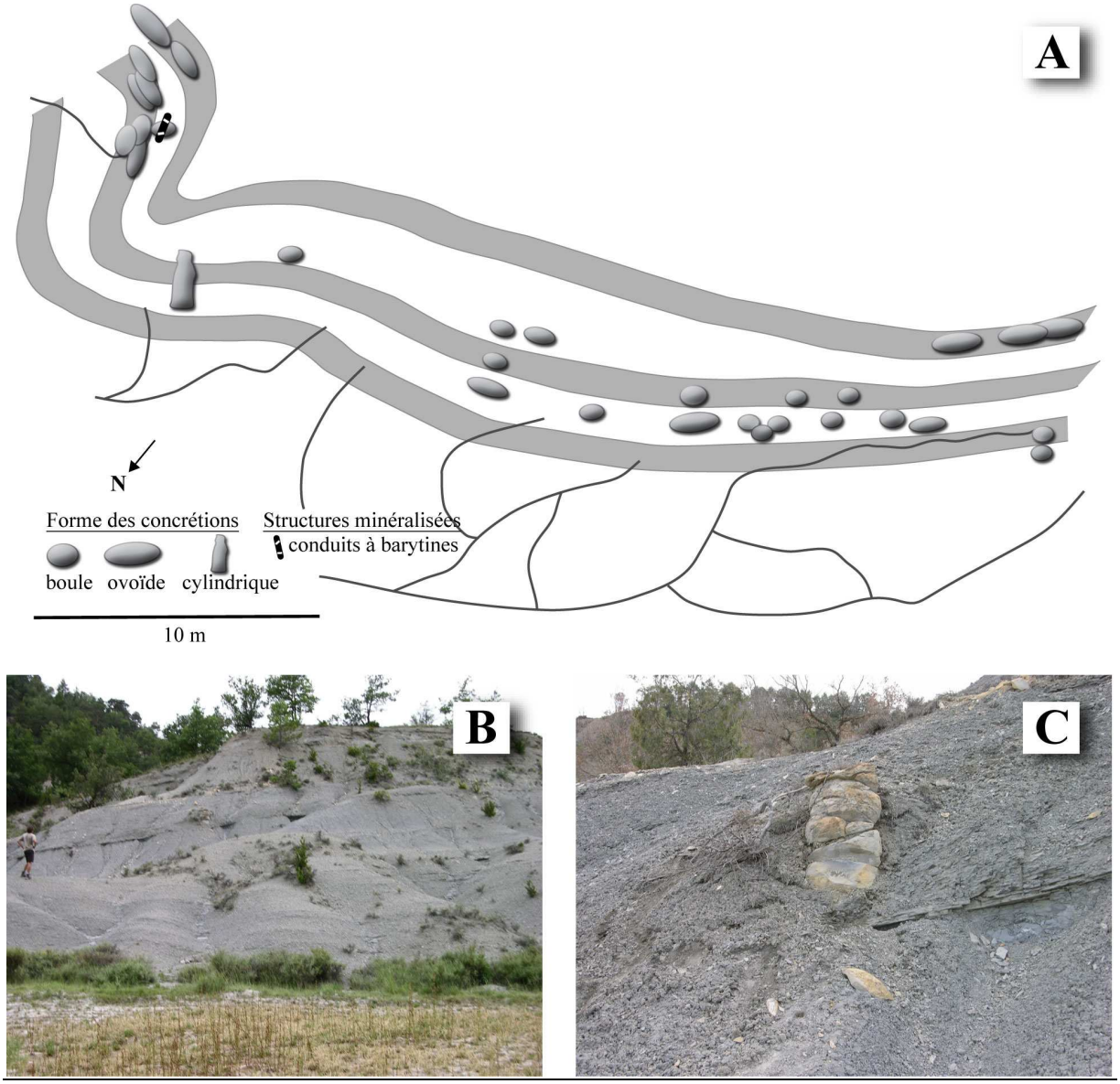


Figure 2.7. (A) Carte du champ El Senal Nord localisant les concrétions. L'échelle n'est pas respectée pour les concrétions ; (B) Vue générale de l'affleurement ; (C) Détail de la concrétion cylindrique trouvée à ESN. Sa hauteur est de 40 cm.

2.3. Méthodes d'études

2.3.1. Introduction

Les études diagénétiques basées sur la description et l'analyse de ciments diagénétiques et de leurs relations spatiales et temporelles nécessitent l'utilisation de nombreux outils. Au cours de cette thèse, les appareils utilisés pour les analyses ont évolué, en fonction de l'expérience acquise ou simplement d'opportunités d'analyses dans le cadre de collaborations nouvelles, en particulier avec l'équipe Transferts Lithosphériques et l'École des Mines de Saint-Etienne. Les outils et protocoles employés lors de l'étude du champ Biñas d'Ena sont présentés dans la publication 1 (section 3.4.2). Dans la présente section, on présentera donc tous les outils utilisés pour l'étude des concrétions provenant des 8 champs, à l'exception des des analyses chimiques de composition sur roche totale et des mesures de densité réalisées sur des marnes et concrétions, qui seront présentées dans la section 2.6.

2.3.2. Pétrographie : optique, MEB et cathodoluminescence

Les concrétions carbonatées et les marnes qui les contiennent ont été caractérisées sur échantillons bruts et polis et à partir de 65 lames minces, en utilisant la pétrographie optique, la cathodoluminescence et la microscopie optique à balayage (MEB), associé à un spectromètre à énergie dispersive (EDS). Les observations optiques ont été réalisées sur échantillons bruts et polis à la loupe binoculaire, et sur lame mince polie. Les observations au MEB, réalisées au LMTG, ont été faites sur un appareil JEOL 6360LV avec un voltage d'accélération électronique de 20kV, en mode rétrodiffusé ou secondaire selon les circonstances. La spectrométrie EDS associée au MEB utilise un détecteur Sahara PGT. Les observations en cathodoluminescence ont été faites sur un appareil CITL Cold Cathode Luminescence 8200 MK4, avec un voltage d'accélération de 12.5kV en moyenne et une intensité de 215 µA au Laboratoire Géosystèmes de Lille. L'acquisition des images, réalisée avec une caméra Diagnostic SPOT FLEX, a été faite sur des temps de pose d'environ 3 minutes en raison de la très faible luminescence de la majorité des phases étudiées.

2.3.3. Pétrographie et microthermométrie sur inclusions fluides

Les inclusions fluides sont des cavités piégées dans les minéraux durant ou après leur croissance. Piégées dans des minéraux diagénétiques, elles peuvent fournir des informations sur la nature des fluides au moment de la précipitation du minéral considéré ou sur des fluides postérieurs à sa formation. Leur étude passe par plusieurs techniques : observations pétrographiques, analyses microthermométriques ou encore analyse géochimique direct du contenu des inclusions. Au cours de cette étude nous avons uniquement procédé à une étude pétrographique et microthermométrique détaillée des calcites, célestines et barytines.

L'étude pétrographique s'est basée sur l'approche proposée Goldstein and Reynolds (1994) : la discrimination de plusieurs types d'inclusions fluides pouvant avoir une origine différente au sein d'un même cristal passe par l'identification de différents assemblages d'inclusions fluides (*fluid inclusion assemblage* ou *FIA*) en fonction de leur taille, forme, rapport vapeur/liquide pour les inclusions biphasées mais aussi de leur position au sein du cristal : le long d'une fracture cicatrisée (inclusions secondaires ou pseudo-secondaires) ou le long de bandes de croissance du cristal (inclusions primaires). La pétrographie des inclusions fluides a été effectuée sur des lames minces polies, des lames épaisses polies sur les deux faces (100µm) ou sur des esquilles polies sur les deux faces à l'aide de poudre d'alumine 0.4 µm.

La microthermométrie sur inclusions fluides consiste à chauffer puis à refroidir les inclusions afin d'obtenir, via les températures de transition de phase, des informations quantitatives sur les conditions thermiques et barométriques lors de la précipitation des minéraux ainsi sur la nature des fluides piégés dans les inclusions. Pour cela, plusieurs températures de transition de phase doivent être mesurées avec précision lors des manipulations de refroidissement : la température de début de fusion de la glace ou eutectique (Te) à partir de laquelle est déterminée la composition du sel présent dans l'inclusion, la température de fin de fusion de la glace (Tfg) qui permet de déterminer la concentration en sels de l'inclusion et la température d'homogénéisation (Th), mesurée au cours du chauffage, qui permet de déterminer une température minimale de piégeage des fluides à partir d'inclusions biphasées (liquide + vapeur). Les mesures microthermométriques ont été réalisées à l'aide d'une platine chauffante et refroidissante (*cooling heating stage*) USGS Fluid Inc.™ au Laboratoire Géosystèmes de Lille, ainsi qu'à l'aide d'une platine automatique Lincam THMSG600 au LMTG. La salinité des fluides piégés dans les inclusions a été déterminée dans le système NaCl-H_2O à l'aide du programme BULK (Bakker, 2003).

2.3.4. Analyses isotopiques : carbone et oxygène

Les analyses d'isotopes stables légers ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) ont été faites sur 23 échantillons de calcites, marnes et concrétions. L'extraction de la poudre nécessaire aux analyses a été réalisée en utilisant une fraise de dentiste en carbide de tungstène (diamètre 0.5 mm). Pour chaque échantillon, environ 7 mg de poudre ont ensuite été attaqués à l'aide d'acide H_3PO_4 à 100%. La minéralisation dure une nuit à 50°C pour la dolomite et à 25°C pour la calcite. Il est important de noter que nous n'avons pas réalisé d'extraction séquentielle suivant la procédure de Al-Aasm et al. (1990) pour analyser la calcite présente dans les concrétions dolomitiques, si bien que les résultats se rapportent à deux phases carbonatées (dolomite + calcite). Lors des analyses isotopiques effectuées à Montpellier dans le cadre de l'étude des concrétions de Biñas d'Ena, nous n'avons pas remarqué de changement significatif des valeurs de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ des échantillons de concrétion dolomitique avec le temps. Cela est en accord avec la très faible quantité de calcite présente dans les concrétions, comme estimé sur les lames minces et par analyse de Rietveld sur les diffractogrammes DRX sur roche totale. Cependant, un impact du signal de la calcite sur le résultat final ne peut pas être totalement écarté. Le $CO_{2(g)}$ extrait par la réaction a été analysé pour la caractérisation des isotopes du C et de l'O en utilisant un spectromètre Micromass Isoprime Dual Inlet au laboratoire Transferts Lithosphériques de Saint-Etienne. Les coefficients choisis pour le fractionnement CO_2-acide phosphorique sont de 1.01025 pour la calcite (Friedman et O'Neil, 1977) et de 1.01066 pour la dolomite (Rosenbaum et Sheppard, 1986). Toutes les données présentées par la suite sont normalisées par rapport au standard V-PDB. L'estimation des températures de précipitation des carbonates à partir des valeurs de $\delta^{18}O$ a été faite en considérant une source marine Éocène de $\delta^{18}O$ égal à environ 0‰ (V-SMOW) (Hudson et Anderson, 1989), l'équation de conversion V-SMOW/V-PDB de Coplen (1988) et les lois de fractionnement eau-carbonate de Friedman et O'Neil (1977) pour la calcite et de Vasconcelos et al. (2005) pour la dolomite.

2.3.5. Analyses isotopiques du soufre

14 échantillons de sulfate (célestine et barytine) ont été analysés pour leur $\delta^{34}S$, à l'aide d'un analyseur élémentaire VarioFlux relié à un spectromètre à source gazeuse Isoprime, au laboratoire Transferts Lithosphériques. Avant les analyses, un protocole d'extraction séquentielle des sulfates a été utilisé pour éviter d'analyser le soufre provenant d'autres phases, notamment les sulfures. Les échantillons ont été nettoyés avec 2,5 mL d'eau régale à 25°C dans un bac à ultrasons pendant une heure, puis à 100°C durant une nuit, pour enlever les carbonates et la matière organique. Après évaporation, le résidu a été dilué dans 2 mL de HNO_3 concentré à 90°C pendant une nuit, pour dissoudre la pyrite (Goldberg et al., 2006). Les échantillons ont ensuite été rincés 3 fois à l'aide d'eau ultrapure. Pour un échantillon (S9), la poudre a également été attaquée dans une solution d'HF/HNO_3 3 :1 pour minéraliser de la matière organique très réfractaire. Les valeurs de $\delta^{34}S$ sont normalisées par rapport au standard Canyon Diablo Troilite (CDT).

2.3.6. Analyses élémentaires : microsonde

Les lames minces polies ont été utilisées pour analyser la teneur des carbonates et sulfates en Ca, Na, Mg, Si, Mn, Fe, Sr, Ba et S à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SX-50, au LMTG. Les conditions d'analyse étaient de 20 kV pour le voltage du faisceau, et un courant de 15 nA. Les limites de détection sont meilleures que 0.1 wt% (100 ppm).

2.3.7. Analyses des teneurs en carbone et soufre

Les teneurs en C et S de 16 échantillons ont été déterminées à l'aide d'un analyseur C/S Horiba au LMTG. La concentration en carbone organique particulaire a été déterminée sur 5 échantillons de marnes et 7 échantillons de concrétions, après une digestion standard au HCl 2N à 70°C pendant une nuit, afin de dissoudre le carbone inorganique. L'incertitude sur les teneurs en C et S est estimée à respectivement ±0,02% et ±0,06%, en se basant sur des analyses répliquées des échantillons et d'échantillons de marnes et d'argilites provenant du site de Bure (bassin de Paris) fournis par Laurent Truche et analysés lors du même run.

2.3.8. Analyses de Diffraction des Rayons X

Les principales phases composant 20 échantillons de roche et de minéraux ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à Rayon X CPS120 INEL. Les proportions normalisées de calcite magnésienne, aragonite, calcite et dolomite ont ensuite été obtenues en utilisant la méthode itérative de Rietveld (e.g., Malone et al., 2001), à l'aide du logiciel PCW. La minéralogie des argiles a été déterminée sur 7 échantillons de marnes et 7 échantillons de concrétions à l'aide d'un diffractomètre G3000 INEL, après avoir dissous la fraction carbonatée par attaque acide à l'HCl 1N sous pH contrôlé. Les diffractogrammes se sont révélés exploitables sans nécessiter la dissolution de la matière organique.

2.4. Résultats préliminaires: origine des concrétions dolomitiques et des ciments carbonatés et sulfatés à *Biñas d'Ena*

2.4.1. Introduction

La première étude consacrée à la diagenèse dans le delta éocène du Sobrarbe a été publiée dans *Marine and Petroleum Geology*, au sein d'un numéro spécial (Mai 2009) sur les instabilités sédimentaires présentant les résultats des différentes équipes impliqués dans le GDR Marges. Le choix de ce numéro spécial s'est basé sur le fait que les concrétions ont été découvertes en effectuant la cartographie des cicatrices d'instabilités sédimentaires présentées dans l'article de Callot et al. (2009). La forme particulière des concrétions, la présence de lithoclastes au sein de conduits, le passage d'une cicatrice d'instabilité majeure une dizaine de mètres sous les concrétions situées les plus bas dans la série marneuse sont autant d'indices faisant penser à un rôle des instabilités sur la nucléation et la croissance des concrétions dolomitiques, en particulier parce que le taux de sédimentation du remplissage des cicatrices d'instabilités peut atteindre des taux dix fois supérieurs a ceux enregistrés normalement dans le delta (Callot et al., 2009).

2.4.2. Publication 1: Dolomitic concretions in the Eocene Sobrarbe delta (Spanish Pyrenees): Fluid circulation above a submarine slide scar infilling

Guilhem Hoareau[1,2,3], Francis Odonne[1,2,3], Elie-Jean Debroas[1,2,3], Agnès Maillard[1,2,3],Christophe Monnin[1,2,3], PierreCallot[1,2,3]

[1] Université de Toulouse; UPS (OMP); LMTG ; 14, Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
[2] CNRS ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France
[3] IRD ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France

Résumé en français

Cet article présente, au sein du champ de Biñas d'Ena, les premières analyses des formes, de l'emplacement et des compositions chimiques des concrétions et des ciments diagénétiques qu'elles renferment à partir de relevés de terrain, d'analyses pétrographiques (optique, MEB), minéralogiques (DRX), compositionnelles (microsonde) et isotopiques (oxygène, carbone, strontium). Les concrétions, dont l'axe d'allongement est principalement perpendiculaire au plan de stratification, sont localisées au dessus une cicatrice de glissement sous-marin majeur (S2 de Callot et al., 2009). Nous avons distingué quatre morphologies de concrétions : plates et horizontales, cylindriques et subverticales, cylindrique-complexes et en boule. A l'intérieur des concrétions dont le ciment est dolomitique, nous décrivons plusieurs ciments diagénétiques qui enregistrent l'évolution de la composition des eaux interstitielles lors de l'enfouissement de la série: calcites rousses, célestine et barytine. Les concrétions et les phases qu'elles renferment sont organisées verticalement dans la série de Biñas: à la base, on trouve principalement des formes plates avec des fractures septariennes remplies de calcite rousse et de célestine. Au milieu de la série, les concrétions observées sont cylindriques et cylindrique-complexes et associées à de la barytine, de la calcite et de la célestine remplissant des conduits associés à des bioturbations. Au sommet, les concrétions ont principalement une morphologie en boule et les concrétions cylindriques et cylindrique-complexes sont associées à de la calcite et de la célestine comblant des conduits dérivés de l'évolution diagénétique de bioturbations. Par ailleurs, des calcites blanches en slickenside, remplissant des fractures tectoniques parallèles aux plans de stratification des couches et associées à de la célestine sont retrouvées dans les marnes.

Les analyses isotopiques indiquent que la dolomitisation s'est effectuée durant les premiers stades de la diagenèse, à partir de l'alcalinité résiduelle des processus de méthanogenèse bactérienne et à une température inférieure à 40°C. Le taux élevé de sédimentation, probablement associé à la présence des instabilités sédimentaires, a probablement favorisé leur croissance. Les calcites rousses, de taille millimétrique à centimétrique constituent le premier ciment à s'être formé dans les concrétions, à partir des éléments issus des carbonates présents dans les marnes et dénotent une influence météorique possible. La barytine, qui s'est formée avant la célestine, est uniquement présente dans les traces de bioturbations observées dans les concrétions, dont la dolomitisation est supposée avoir libéré le Ba nécessaire à leur précipitation. En revanche, le Sr des célestines est très probablement dérivé de la recrystallisation d'aragonite biogénique en calcite dans l'ensemble des sédiments étudiés. A l'issue de cette étude, l'origine des ions sulfate ayant permis la précipitation de la célestine et de la barytine reste à déterminer.

Marine and Petroleum Geology 26 (2009) 724–737

Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

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

Dolomitic concretions in the Eocene Sobrarbe delta (Spanish Pyrenees): Fluid circulation above a submarine slide scar infilling

Guilhem Hoareau*, Francis Odonne, Elie-Jean Debroas, Agnès Maillard, Christophe Monnin, Pierre Callot

LMTG, Universite de Toulouse, CNRS-IRD-OMP, 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 October 2006
Received in revised form 4 March 2008
Accepted 4 March 2008
Available online 23 July 2008

Keywords:
Carbonate concretions
Dolomite
Barite
Celestite
Fluid circulation
Bioturbations
Sedimentary instabilities
Ainsa Basin

ABSTRACT

Numerous dolomite concretions have been discovered in marls of the Eocene Sobrarbe deltaic complex as part of the Ainsa Basin (Spain). This paper presents the first analyses of the shapes, the spatial relationships, the mineralogical, chemical and isotopic compositions of these concretions.
The concretions are located above a major fossil submarine slide scar. They are mainly perpendicular to the sedimentary layers. Four distinct shapes of concretions have been distinguished: horizontal flat, subvertical cylindrical or cylindrical-complex and stocky. Three main mineral phases are associated with most of the concretions: calcite, celestite and barite. Concretion shapes and mineral occurrences are organized vertically in the marls from bottom to top: (i) at the bottom, flat shapes with septarian cracks filled by calcite and celestite, (ii) in the middle and at the top, cylindrical and cylindrical-complex concretions associated with prismatic barite, calcite and celestite filling conduits related to bioturbations, and (iii) at the top, cylindrical and cylindrical-complex concretions associated with calcite and celestite filling conduits related to bioturbations, and stocky shape concretions.
We postulate that concretions have formed by dolomite cementation of the surrounding marls during early diagenesis in the zone of methanogenesis. The high sedimentation rate of the infilling seems to be a factor controlling the mineralogical composition of the concretions. Brown calcite precipitated in voids and fractures of the concretions. Celestite precipitated during burial, completing the filling of voids and fractures. Barite precipitated before celestite, but its time of precipitation relative to brown calcite remains unknown.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Concretions have often been used to understand the evolution of ancient marine sediments during early and burial diagenesis (Woo and Khim, 2006). They often exhibit chemical and isotopic variations showing the depth-related diagenetic zones of sediments involved in their precipitation (Irwin et al., 1977). Carbonate concretions are also used to understand late burial diagenetic evolution of their host sediments, from the study of isotopic or chemical modifications of the concretions after their growth and by precipitation of cements or neomorphic minerals (e.g., Hudson et al., 2001). However, the parameters controlling the early formation of carbonate concretions are not yet fully understood, especially for dolomite concretions (Mozley and Burns, 1993). The growth of carbonate concretions is often supposed to be promoted by the bacterial oxidation of organic matter which leads to an increase in the alkalinity of interstitial waters of the sediments (Irwin et al., 1977). The mineralogy of concretions may be controlled by numerous parameters among which the sedimentation rate, the organic matter oxidation rate, the porewater sulfate concentration and the magnesium availability play an important role (Mozley and Burns, 1993; Hesse et al., 2004).

In this paper, we present the first results of the study of spatially organized dolomite concretions of a marly series of the Sobrarbe delta of the Eocene Ainsa Basin (Spain). These concretions have been studied by petrographic, textural, mineralogical and isotopic analyses. The results permit to explain their formation during diagenesis in a context of sedimentary instabilities. Several concretions exhibit void-filling cements (calcite, barite and celestite) in septarian cracks or cylindrical structures. A careful study of these cements allows to constraint later burial diagenetic events, which involve both marine and meteoric waters.

2. Geology of the Sobrarbe deltaic complex and characteristics of Biñas d'Ena series

The Eocene Ainsa basin (Spanish Pyrenees) is located on the eastern and outer part of the Gavarnie thrust-sheet complex

* Corresponding author. Tel.: +33(0)561332662.
E-mail address: hoareau@lmtg.obs-mip.fr (G. Hoareau).

0264-8172/$ – see front matter © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.marpetgeo.2008.03.012

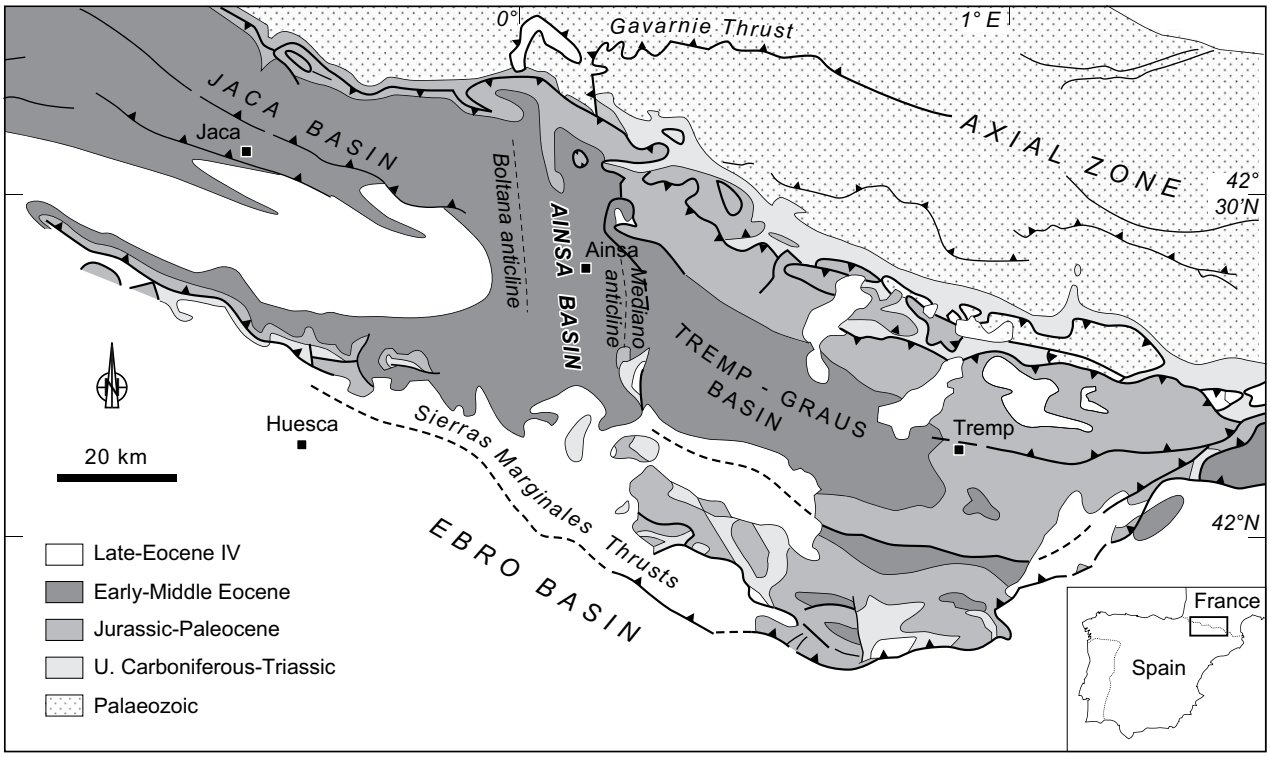


Fig. 1. Simplified geological map of the South Pyrenean Foreland Basin with location of the Ainsa Basin (North of Spain). Redrawn from Dreyer et al. (1999).

(Muñoz, 1992) (Fig. 1). It constitutes one of the basins associated with the flexural subsidence and southward thrusts of southern Pyrenees during Eocene (Puigdefàbregas et al., 1991; Muñoz et al., 1994; Dreyer et al., 1999; Pickering and Corregidor, 2005). The Sobrarbe deltaic complex is located in the southern part of the basin and contains its last marine deposits (Wadsworth, 1994; Dreyer et al., 1999). From Cuisian to Bartonian, the progradation of deltaic deposits builds toward the north–northwest, guided by the growth of Boltaña and Mediano anticlines, two lateral-thrust ramp folds located, respectively, on the western and eastern sides of the basin. As a result, the basin is structured into a large syncline opened toward the north–northwest.

Six facies associations have been defined in the Sobrarbe deltaic complex (Wadsworth, 1994; Dreyer et al., 1999). These deposits are associated in a number of minor genetic sequences comprised within four major composite sequences. Numerous metric to kilometric submarine gravitational scars can be seen in each sequence (Dreyer et al., 1999). The six main surfaces of sliding have been mapped on the western outcrops of the deltaic complex (Callot et al., submitted for publication; Fig. 2).

The concretions we have studied are found in grey marls near Biñas d'Ena (UTM coordinates: 258960 E/4694350 N) at the top of the Las Gorgas composite sequence. The marl series is exposed along 1 km in the Sobrarbe deltaic complex but the concretions are more numerous in the vicinity of Biñas d'Ena. These marls belong to the facies association 1 defined by Dreyer et al. (1999). They were deposited on the delta slope below the storm wave level (Wadsworth, 1994). The series is about 35 m thick at the outcrop. It is entirely composed of marls, regularly bedded in thin to medium and light to dark grey tabular beds which are massive and have gradational contacts. The marl layers are orientated N170 with dip values of about 30E. Thin levels of tectonic fractures filled with calcite and celestite fibres, always strictly parallel to the stratification, and the tilting of the series, are the only evidences of tectonic deformations. They result from the formation of the Boltaña anticline during the sedimentation process.

3. Spatial organization of concretions

The outcrop that we have studied is composed of two distinct parts that we here call "PRD" for the Principal Domain (main field of concretions) and "SD" for the South Domain, located 150 m south from PRD, in a more proximal part of the series. A total number of 57 carbonate concretions were found in the two fields, but the PRD was studied in greater detail because the concretions are more numerous at this location. Only the results related to the PRD are presented here. The concretions are labelled "Pr" and numbered as shown in Fig. 5.

3.1. Concretion shapes

Four types of concretion shapes, which we have numbered from 1 to 4, have been observed. *Type 1* are flat concretions with dimensions up to 2 m × 15 cm (Fig. 3A). The complete 3D shape, observable only from two concretions partly isolated from the substratum, is disk-shaped. *Type 2* are cylindrical concretions (Fig. 3B), their long axis being sub-perpendicular to the stratification planes. Their diameter ranges from 18 cm (Pr9) to 40 cm (Pr26) and their length can reach 250 cm (Pr32), although most of them are 30–80 cm long. *Type 3* are cylindrical-complex concretions. They show several lobes (cylindrical or irregular) and can cross the marl layers over more than 2 m. For most of them, a major axis can be recognized as the line of the successive lobes that is sub-perpendicular to the stratification planes (Fig. 3C and D). In some cases, the lobes and cylinders can branch at the base or at the top of the concretion. *Type 4* are stocky concretions (Fig. 3E and F) and are the most numerous. Because they often exhibit irregular edges that can be compared to the lobes of cylindrical-complex concretions, distinction between these two kinds of structures may be difficult in the field. Size criteria have been used to distinguish them: stocky concretions are smaller and do not show any clear elongated shape. Their shape is different from regular ovoid carbonate concretions that are observed in many Cenozoïc marly environments (Seilacher,

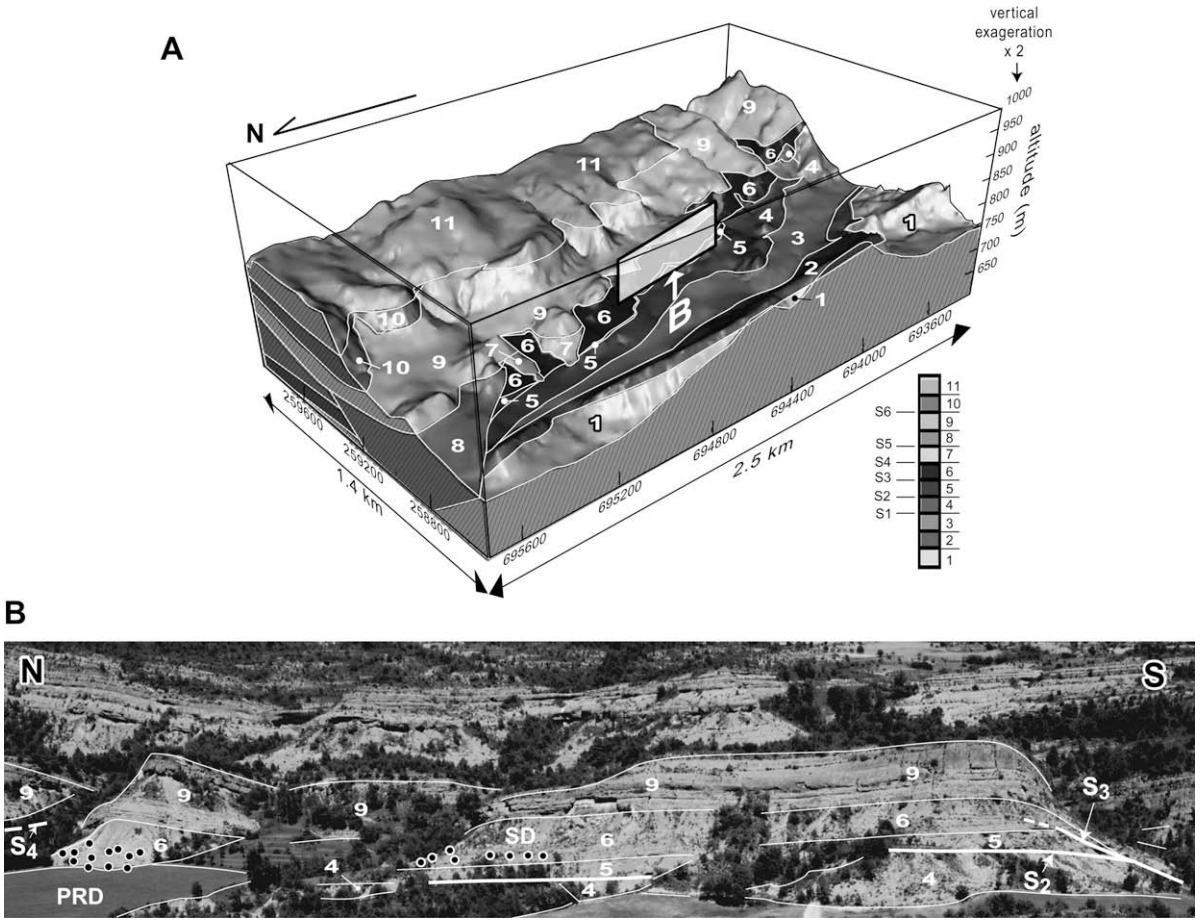


Fig. 2. (A) 3D model redrawn from Callot et al. (submitted for publication) presenting the geometry of the six major truncation surfaces (S1–S6) and their infilling. The stratigraphic order follows that established by Dreyer et al. (1999). Numbers correspond to: (1) the last deposit of the Comaron Composite Sequence (CCS); (2) the Las Gorgas sandstone body corresponding to the base of the Las Gorgas Composite Sequence (LGCS); (3) the marly distal part of the LGCS; (4), (5) and (6) the deposits resting above the three first successive slide surfaces that truncate the LGCS (S1, S2 and S3); (7) the first infilling of the S4 slide surface; (8) the first infilling of the S5 slide surface; (9) the deposits of the Barranco El Solano Composite Sequence (BSCS); (10) the infilling of the S6 slide surface. Concretions found at Biñas d'Ena belong to the CCS. They are located above the S2 surface and on the edge of the S3 truncation surface; and (11) the last marine levels of the BSCS and the base of the Buil Composite Sequence (BCS). (B) Panoramic view of Biñas d'Ena corresponding to the frame of Fig. 2A. Symbols are similar to those employed on Fig. 2A. Black dots show the location of concretions. PRD = Principal Domain; SD = South Domain.

2001). Small tubular concretions (3–7 cm of diameter and length lower than 20 cm) are also found at the vicinity or connected with few cylindrical-complex and stocky concretions. These particular concretions, which present a central crystallized conduit, will be described later in the paper.

3.2. Position of concretions in the stratification

Measurements of major axes of 36 concretions show that most of them are sub-perpendicular to the stratification planes of marls (Fig. 4). A detailed map of the location of the structures in the series was drawn (Fig. 5). The shape of a concretion appears to be related to its position in the outcrop. At the bottom of the outcrop are flat-shaped concretions. Cylindrical and cylindrical-complex concretions mainly appear in the middle of the series and are concentrated at the northern and southern ends of the outcrop. At the top of the series, a large number of stocky concretions are associated with cylindrical, cylindrical-complex concretions and small tubular concretions. Concretions are limited to the lower 25 m of the series.

4. Methods of analysis

Concretions, marls and associated minerals of Biñas d'Ena have been characterized by petrographic analyses performed with optical microscopy, backscattered scanning electron (BSE) microscopy on a SEM associated with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and electron microprobe. BSE imaging was performed on a JEOL 6360LV with an accelerating voltage of 20 kV, and EDS analyses were made by using a Silicon Drift Detector Sahara PGT. Analyses of microprobe were performed on a Cameca SX-50 with an accelerating voltage of 20 kV and a current of 20 nA. The low thermal stability of carbonates and sulfates studied under the beam imposed reduced pick and background counting times, increasing the minimum detection limits (%wt): CaO 0.05, MgO 0.04, FeO 0.09, SrO 0.12, BaO 0.17 and SO_3 0.07. The mineralogical composition of sulfates and carbonates was determined by XRD analyses. All analyses were carried out at the LMTG (Toulouse, France).

Sr isotopes analyses were carried out on 14 samples of barite, celestite, calcite, concretions and marls. Samples were extracted using a tungsten carbide dental drill after the rock was polished. Carbonate cements and siliciclastic parts were analysed separately, following the method used by Chiquet et al. (1999). Hundred milligrams of powdered marl were leached with 10 ml 0.25 M HCl using a sonicator bath. After centrifugation, the supernatant was extracted and evaporated. This was repeated nine times for each sample. Residual siliciclastic fraction was dissolved with HF–HNO_3 1:1 at 120° for 48 h. After evaporation, residual organic matter was dissolved in HCl–HNO_3 for 24 h. Three milliliters of HNO_3 were added to 100 mg of pure calcite samples passed in sonicator bath

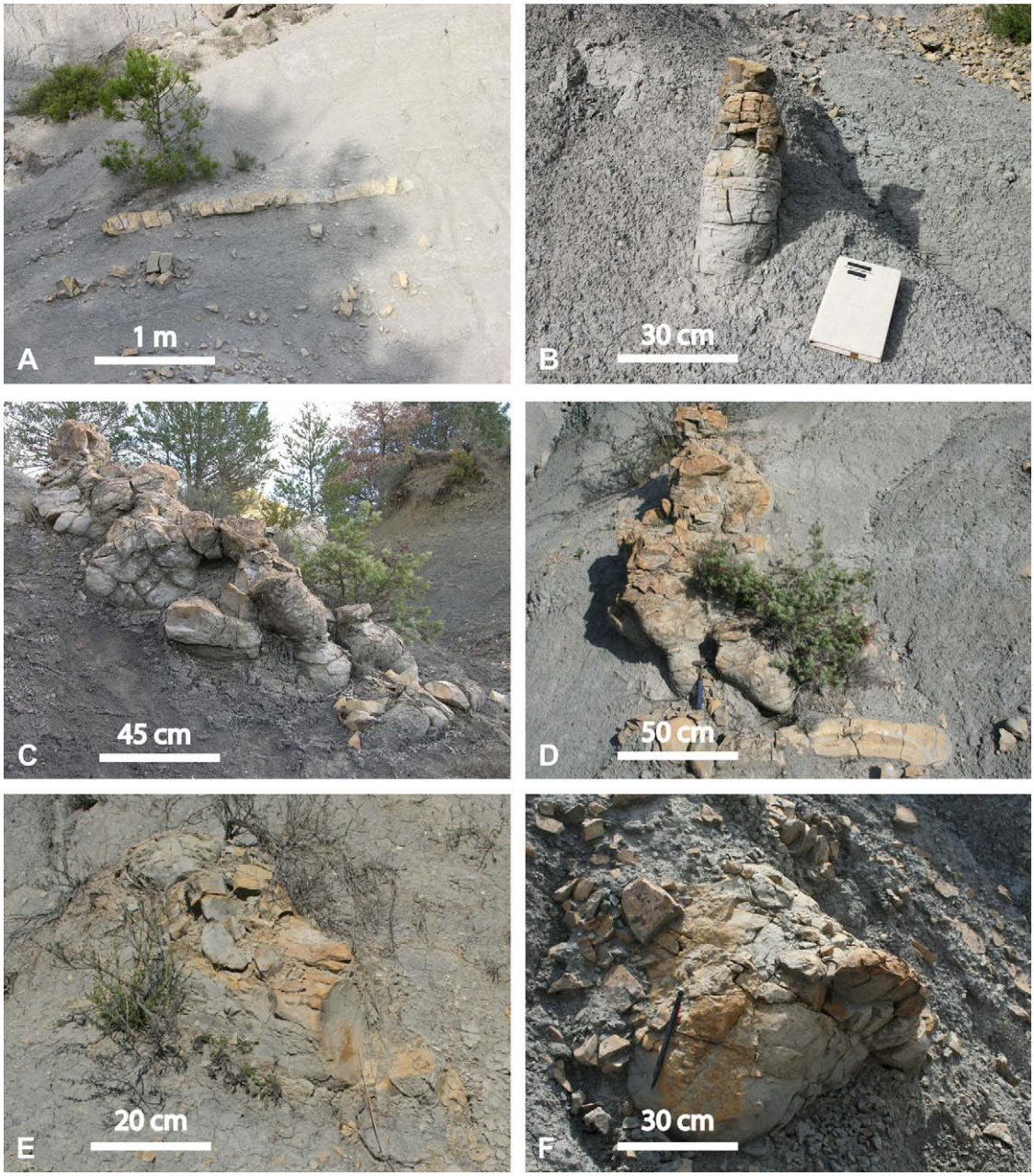


Fig. 3. (A) Flat concretion parallel to the stratification. Its dimensions are approximately 2 m × 15 cm (Pr19). (B) Cylindrical concretion (Pr9). This concretion is perpendicular to the stratification planes of the marl layers. Its dimensions are 40 cm × 18 cm. (C) Profile view of a cylindrical-complex concretion (Pr3). The succession of lobes determines a major axis sub-perpendicular to the stratification. The morphology of the concretion reminds those described by Gaillard (1980) and formed around *Megagyrolithes ardescensis* bioturbations. (D) Facial view of the cylindrical-complex concretion Pr3 surmounting the flat concretion Pr3′. The concretion Pr3 crosses the marl layers on more than 2 m after compaction. (E) Stocky concretion. Erosion of the surrounding marls can involve the scaling of the concretions. (F) Stocky concretion (Pr20).

and dissolved at 90 °C for 48 h. For barite and celestite, 100 mg of powdered samples were leached in 6 N HCl, cleaned in a sonicator bath for 1 h and heated at 100 °C overnight (Canals et al., 1999). Digestion of sulfate minerals was low but largely sufficient for Sr isotope analyses. After evaporation, the residuals were re-dissolved in HNO_3 2 N and Sr was extracted using an Eichrom Sr Resin for standard extraction procedures. Isotope ratios were analysed on a Thermal Ionisation Mass Spectrometer (TIMS) Finnigan MAT 261 at the LMTG. Mean 2σ error was ±0.000016.

Light stable isotopes analyses ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) were carried out on 21 carbonate samples of calcite, marls and concretions. Extraction of powders was made using a tungsten carbide dental drill. Two milligrams of powder were leached with 100% H_3PO_4, and extracted CO_2 was analysed for C and O isotopic characterisation using a Micromasse Isoprime Multiflow connected to a GV Instruments® OPTIMA AC-117 Mass Spectrometer at the Institut des Sciences de l'Evolution de Montpellier (ISEM, France), using standard procedures. Mean error for C and O analyses was ±0.17. Results are given in reference to the Pee Dee Bee (PDB) standard.

5. Mineralogy and chemical composition of marls and concretions

5.1. Marls

Marls are composed of about 50% of micritic magnesian calcite and 50% of detrital grains including clays, sub-rounded quartz, small rounded dolomite, calcite, and rare K-feldspar. All grains

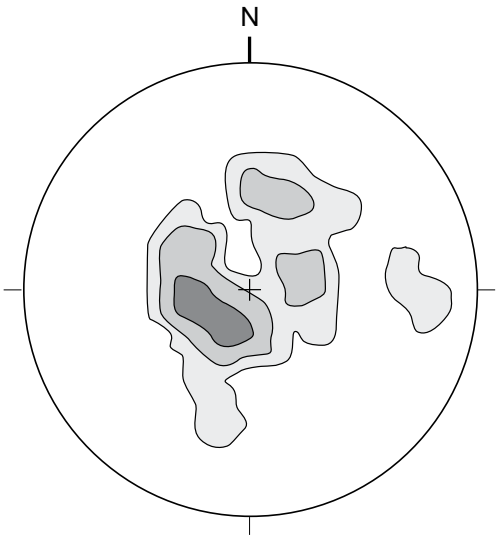


Fig. 4. Stereographic projection of major axes direction of 36 concretions for the PRD and the SD, after correction for the dip value of the substratum (density contours: 3, 6 and 12% in %/1% area, Schmidt, lower hemisphere). Major axes dip values are close to 90° (mean dip value 77°) and scattered around the center of the diagram.

(except clays) have sizes ranging from 10 to 100 μm. Iron oxides and sulfides and rare minor detrital minerals such as rutile, zircon, monazite and apatite are also present, but clays are the major detrital fraction of marls. Minor diagenetic minerals are represented by disseminated euhedral dolomite rhombs (10 μm) and calcite; euhedral pyrite also fills rare and dissolved foraminifer tests or *Planolites* and *Ophiomorpha* bioturbation traces. Carbonate content analyses give values ranging from 38 to 53%, the lower value being associated to highly weathered marl. The mean value of all measurements is 50.3% of carbonate content. Stable isotopes analyses (Table 1, Fig. 6) on bulk marls give mean $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of 0.0 and −6.1, respectively. Strontium isotopes (mean = 0.07078; Table 2, Fig. 7) are consistent with an Eocene marine origin for the Mg–calcite micritic cement (Burke et al., 1982; DePaolo and Ingram, 1985). A small part of the isotopic signal may be due to detrital carbonates present in marls and concretions, although these phases represent less than 5% of the studied samples. C and O isotopes of tectonic fracture calcites were also analysed (mean $\delta^{13}C = -0.9$; mean $\delta^{18}O = -6.95$; Table 1).

5.2. Concretions

The nature of the detrital grains is similar both in concretions and in marls, but in concretions detrital grains are surrounded by euhedral 2–10 μm dolomite grains (see Table 3 for composition).

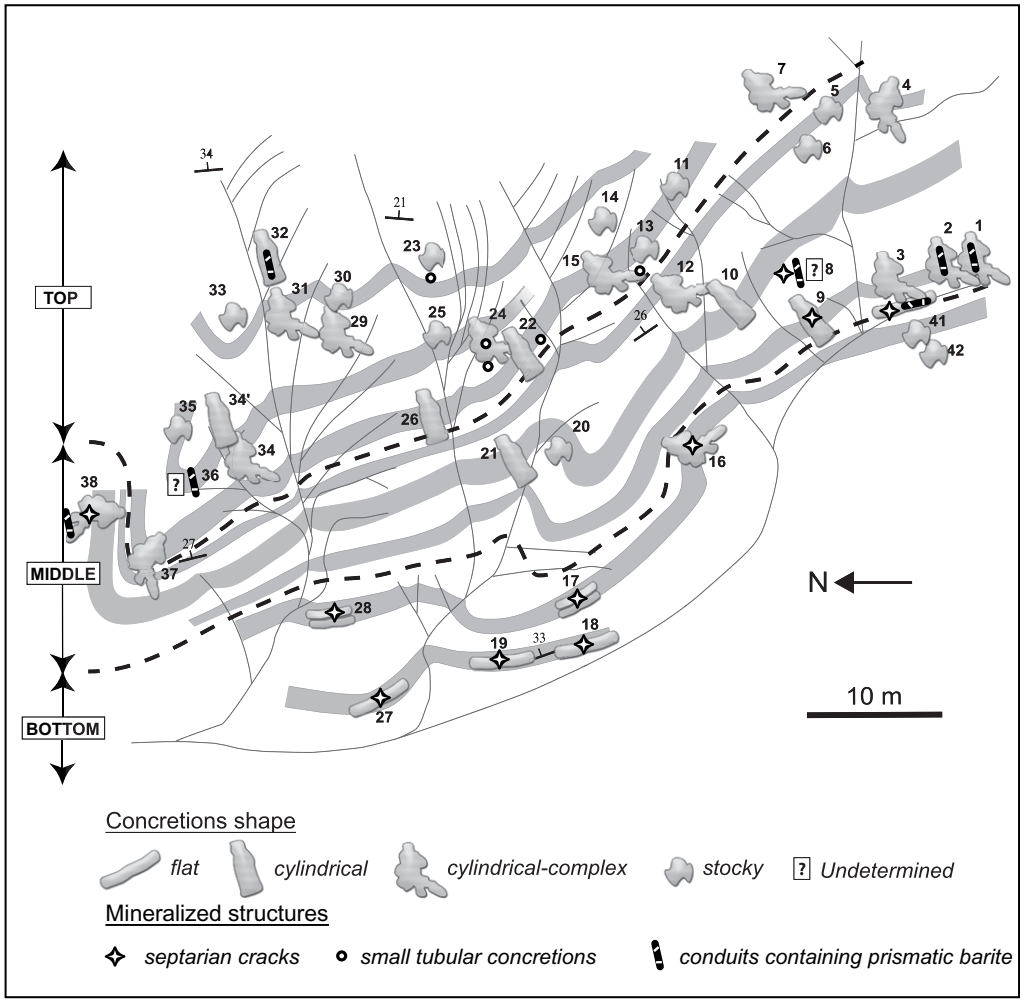


Fig. 5. Map of the Principal Domain (PRD) presenting the location of concretions and associated mineralized structures (septarian cracks, small tubular concretions and conduits containing prismatic barite). A spatial organization of concretion shapes has led to the separation of the outcrop in three parts (bottom, middle and top of the series, separated by dotted black lines): see text for details. Grey ribbons symbolize marl layers and dark grey lines are topographic incisions caused by actual erosion.

Table 1
Carbon and oxygen isotopic data of the carbonate fraction of the marls, concretions and calcite cements

Sample	Description	δ^{13}C PDB	δ^{18}O PDB
MH1-008	Marly host-rock	0.5	−6.1
MV-096	Marly host-rock	−1.3	−5.5
PR19D1	Marly host-rock	0.4	−6.6
ESMV9	Marly host-rock	0.2	−6.3
PR19 int	Flat concretion interior	9.00	−2.1
PR19 ext	Flat concretion border	3.3	−3.1
PR31	Cylindrical-complex concretion border	0.2	−1.9
PR38	Cylindrical-complex concretion	5.5	0.0
ES20	Cylindrical-complex concretion	5.3	−0.3
disq ext	Stocky concretion border	5.6	−0.1
disq mil	Stocky concretion center	5.6	−0.2
ES11a	Stocky concretion	7.4	0.0
PR38	Conduit with prismatic barite	−1.1	−3.8
ES20	Conduit with prismatic barite	0.45	−3.2
cent disq	Conduit with prismatic barite	0.1	−7.6
PR28	Brown rhomb calcite	0.4	−8.9
Y1	Brown dogtooth calcite	−2.7	−8.5
FPR19	Tectonic fracture fill	1.5	−7.2
FES4?	Tectonic fracture fill	0.27	−6.7
Y1 int	Small tubular concretion center	−1.3	−2.2
Y1 mil	Small tubular concretion intermediate	−1.1	−2.1
Y1 ext	Small tubular concretion border	−2.0	−2.7

Table 2
^{87}Sr/^{86}Sr values of celestites, barites, calcites and carbonate fractions of marls and concretions of Biñas d'Ena

Sample	Description of sample	^{87}Sr/^{86}Sr	2σ error (±)
MH1-004	Marl – bulk rock	0.70831	0.000017
MH1-004	Marl – siliciclastic fraction	0.717132	0.000012
MH1-004	Marl – calcitic fraction	0.70783	0.000017
PR19D1	Marl – bulk rock	0.707868	0.000016
Y1	Small tubular concretion – bulk rock	0.707842	0.00001
Pr19	Concretion – bulk rock	0.707805	0.000016
Pr19	Concretion – siliciclastic fraction	0.716389	0.00001
Pr19	Concretion – dolomitic fraction	0.707858	0.000029
PR38	Conduit – bulk rock	0.70812	0.000019
PR38	Conduit – siliciclastic fraction	0.707901[a]	0.000023
PR38	Conduit – calcitic fraction	0.707811	0.000013
STR4	Celestite in tectonic fracture	0.707834	0.000013
STR1	Celestite in tectonic fracture	0.707846	0.000011
Ycelestite	Celestite in small tubular concretion	0.707806	0.000016
Pr28	Celestite in septarian crack	0.707778	0.000012
Pr36	Barite	0.707769	0.000014
Pr38	Barite	0.708002	0.000045
Ycalcite	Brown dogtooth calcite	0.707825	0.00002
Pr28	Brown rhomb calcite	0.707808	0.000016
Pr19	Brown rhomb calcite	0.707919	0.000025

[a] Anomalously low value for a siliciclastic fraction.

The carbonate content of concretions ranges from 70 to 90.1%. These values are in agreement with the usual value found for carbonate concretions (Pratt, 2001). Field data and thin section observations show that the growth of concretions resulted from dolomitic cementation of marls, as often observed for carbonate concretions in marine fine-grained sediments (e.g., Chow et al., 2000; Raiswell and Fisher, 2000). Stable isotope analyses on concretions (Table 1) show high δ^{13}C values (mean = +5.2) and lower values for δ^{18}O (mean = −1.0). C and O isotope values of small tubular concretions (δ^{13}C = −1.1 to −2; δ^{18}O = −2.7 to −2.1) differ from other dolomitic concretions. Values of ^{87}Sr/^{86}Sr for dolomite in all concretion types are similar to those for calcite found in the marls (Table 2).

6. Structures and void-filling cements associated with concretions

Three mineral phases have been distinguished as void-filling cements in the concretions: calcite, celestite and barite. The two last minerals are, respectively, Sr and Ba-rich phases of the solid solution series (Ba,Sr)SO_4. These minerals are found in three different structure types: (1) septarian cracks, (2) crystalline central conduits of the small tubular concretions and (3) conduits containing prismatic barite. All strontium isotope values for the different types of calcite and for the sulfates found in the three different structures are closely similar to those of the calcitic fraction of marls and concretions (Table 2, Fig. 7). They are in agreement with value of Eocene marine water (Burke et al., 1982; DePaolo and Ingram, 1985).

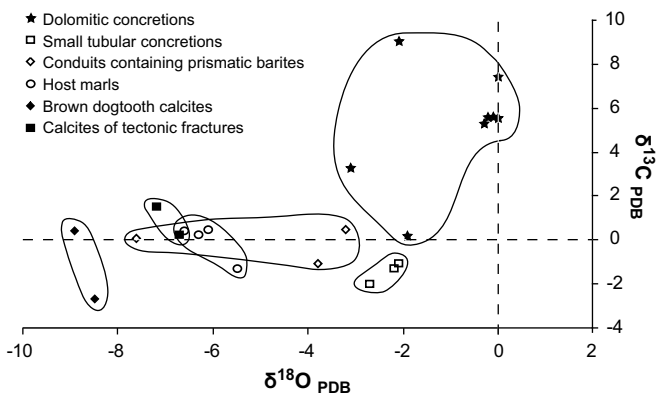


Fig. 6. δ^{13}C and δ^{18}O scatter diagram. The different studied structures have been distinguished (see legend). Note that concretion values are isolated in the diagram.

6.1. Septarian cracks

Septarian cracks are mainly observed in concretions located at the lower part of the series (Pr16–19, 27, 28; Fig. 5). Flat, cylindrical and cylindrical-complex concretions are sometimes fractured. These fractures have been filled by two successive episodes of mineral precipitation. Brown calcite has first precipitated along the walls of the cracks. This calcite type is well known as septarian cracks lining and is usually thought to precipitate soon after the opening of the cracks, as observed by Hudson et al. (2001) for septarian concretions of the Jurassic Oxford shales. These euhedral brown calcites display two textures that can be found together: scalenohedral or dogtooth calcites and rhomb calcites. Their sizes

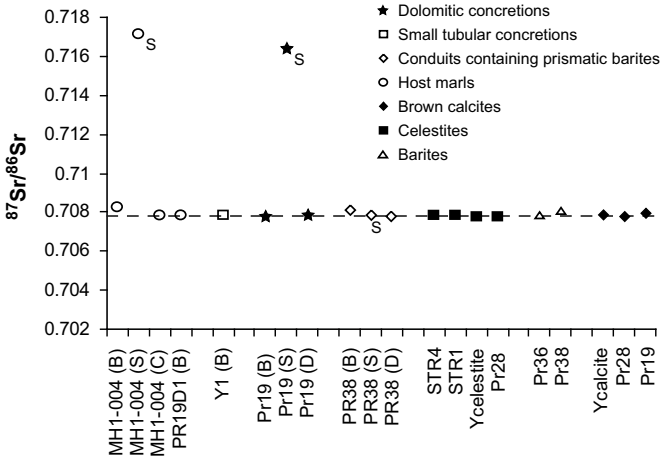


Fig. 7. ^{87}Sr/^{86}Sr plot for studied carbonates and sulfates (see Table 3). All values are narrowly close of the marine Eocene value of DePaolo and Ingram (1985) (dashed line). C = calcitic fraction; S = siliciclastic fraction; B = bulk rock; D = dolomitic fraction.

Table 3
Electron microprobe analyses of minerals (wt%) from different concretions of Biñas d'Ena

Sample	Mineral	*N*	SO_3	CaO	FeO	SrO	BaO	MgO	Total
Pr3-1	Dolomitic cement of concretion	9	ND	30.74	1.3	bd	0.007	18.86	50.91
Y2(3)	Brown dogtooth calcite (central conduit of small tubular concretion)	5	ND	54.11	0.926	ND	ND	0.429	55.465
	Brown rhomb calcite (septarian cracks)	30	ND	53.99	0.6	bd	0.003	0.34	54.933
Y2(3)	Celestite (central conduit of small tubular concretions)	10	43.76	0.04	bd	55.15	0.75	ND	99.7
Pr27	Celestite (septarian cracks)	14	43.76	bd	bd	55.73	1.3	ND	100.76
Nord	Celestite (epigenic replacement of prismatic barite)	3	40.69	0.13	0.036	43.62	16.95	ND	101.426
		rim	34.23	bd	bd	3.94	64.04	ND	102.21
		inter	34.07	bd	0.103	3.32	63.6	ND	101.09
Nord	Lightly zoned prismatic barite	core	33.9	bd	bd	1.45	66.05	ND	101.4
		inter	34.29	bd	bd	3.44	64.14	ND	101.87
		rim	34.5	bd	bd	3.14	63.76	ND	101.4

N = number of measures; ND = non determined; bd = below detection.

range from 0.5 to 8 mm, the larger being rhomb calcites. In some concretions, the two types of calcites can be imbricated, suggesting a synchronous crystallisation. Stable isotopes analyses give low $\delta^{18}O$ values (mean = −8.7; mean $\delta^{13}C$ = −1.5; Table 1).

Thin section observations of the textural relationship between calcite and subhedral celestite obviously show that white celestite was the mineral to precipitate second. Crystals are 2 or 3 cm long. They fill the voids of the cracks lined by brown calcite, but residual voids can remain in large cracks. Celestite can reach crack borders, especially where disseminated rhomb calcites are present. The celestites have almost pure compositions (see Table 3).

6.2. Crystalline central conduits of the small tubular concretions

The small tubular concretions (Fig. 8), which exhibit a crystalline central conduit, are mainly found in the upper series, close to concretions Pr4 and Pr15, and connected to concretion Pr24. Two small tubular concretions (near Pr24) are branched and parallel to the marl layers. The central circular conduits of the small tubular concretions have a diameter from 0.8 to 2.5 cm. Brown dogtooth calcites line the conduit and a large crystal of anhedral celestite fills completely or partly the remaining central void (Fig. 9A). Sometimes, the outer part of the central conduit exhibits a thin layer of pyrite. Textures of minerals are similar to those filling septarian cracks in other concretions. The isotopic values of the brown calcites ($\delta^{13}C$ = −2.71; $\delta^{18}O$ = −8.51) are also close to those found in septarian concretions. Three pieces of small tubular broken concretions located close to Pr15 show a central conduit partly filled with small autochthonous angular clasts of concretion coated by microcrystalline white calcite. From the center outward the same calcite fill a radial to concentric network of thin veins. Such a brecciation suggests a hydraulic fracturing of the inner wall of the tubular concretion (Fig. 9B).

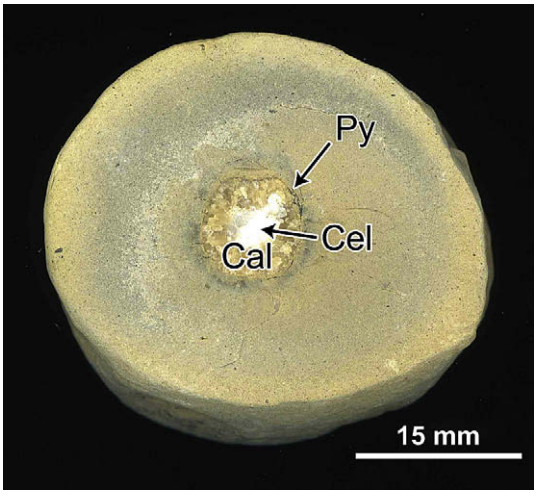


Fig. 8. Section of a small tubular concretion found near Pr15. The central conduit is probably an initially empty *Paratisoa contorta* bioturbation (Gaillard, 1972). The conduit partly bounded by pyrite (Py) is then filled by dogtooth brown calcite (Cal) and by subeuhedral pure celestite (Cel). Small fractures filled with brown calcite can be seen around the central conduit. Colour variations of the concretion, due to weathering, are also easily observable.

6.3. Conduits containing prismatic barite

Conduits containing prismatic barite (Fig. 10A) appear in seven concretions: one flat concretion (Pr3′), three cylindrical-complex concretions (Pr1, Pr2, and Pr38), two cylindrical concretions (Pr32 and Pr36) and one broken concretion showing pieces of conduits with prismatic barite (Pr8). These conduits, with diameters from 4 to 6 cm, are the only structures containing barites, and do not appear at the bottom of the series. Conduits show several orientations in the concretions: (i) horizontal and located at the center of Pr3′ and Pr36, (ii) oblique and following the long axis of the concretion (Pr2 and Pr32), and (iii) without particular orientation (Pr1). They exhibit a complex internal structure (Fig. 10B): (i) at the center, a 1- to 2-cm wide cylinder filled with dolomite can contain disoriented angular dolomitic intraclasts; and (ii) around it, xenormorphic celestite has partly filled the porosity of the dolomitic matrix (Fig. 11A). Here, the composition of the dolomite rhombs changes from pure dolomite at the center to Ca-rich dolomite at the outer part. This part of the conduit also contains the euhedral prismatic crystals of barite, with sizes up to 1 cm (Fig. 11B); (iii) the edge between the conduit and the concretion is often lined by a fracture filled with celestite. In one concretion, this fracture is clearly linked with septarian cracks (Pr38) (Fig. 10B).

The strontium content of prismatic barite crystals can slightly change from border to center, but compositional zoning in the crystals has not been observed (Table 1). In addition, epigenetic celestite can partly replace barite (Fig. 11B). This texture is confined to the outer edge of the barite crystals. Combinations of Ba-rich celestite and Sr-rich barite between dolomite rhombs and calcite cements of the conduits matrix are also found, mainly near the prismatic barite crystals (Fig. 12A). In a few cases, the prismatic barite crystals are almost completely replaced by epigenetic celestite (Fig. 12B).

7. Discussion

7.1. Origin of concretions

7.1.1. Mechanisms of formation

Carbonate concretions in fine grain sediments are generally believed to form from interstitial waters of the host sediment

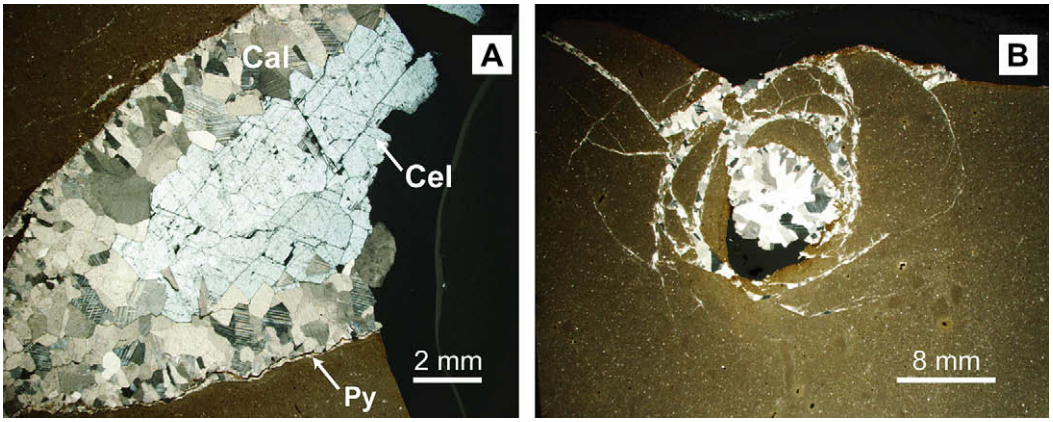


Fig. 9. (A) Thin section photograph (crossed nicols) of a longitudinal section of the central conduit of a small tubular concretion found near Pr15. Brown dogtooth calcite crystals (Cal) can be seen on the edge of the conduit. Its center is filled on by a unique celestite crystal (Cel). Pyrite is present on the outer edge of the conduit (Py). (B) Thin section photograph (crossed nicols) of a transverse section of the central conduit of a small tubular concretion. The central conduit is partly filled with non-oriented clasts similar to the concretion matrix. The aspect of the clasts suggests hydraulic fracturing figures, with sparry calcite between clasts.

during early burial diagenesis (e.g., De Craen et al., 1999; Stewart et al., 2000). The bacterial oxidation of organic matter is the main source of carbon for concretionary carbonates, as demonstrated by carbon isotopes studies (e.g., Raiswell and Fisher, 2000). Calcium and magnesium are thought to be provided by interstitial waters of marls (e.g., Raiswell and Fisher, 2004). Ca and Mg may also come from the dissolution of pre-existing carbonate phases during the diagenetic process (Mazzullo, 2000). Concretionary carbonate cements fill the initial porosity of sediments during concretion growth, but displacive and replacive fabrics are also observed (Raiswell and Fisher, 2000). Diagenetic carbonate concretions tend to be ovoid, with shapes related to the vertical compaction of sediments (Seilacher, 2001).

The positive $\delta^{13}C$ values of the carbonate fraction (Table 1) of Biñas d'Ena concretions are higher than those of marine Middle Eocene limestones ($\delta^{13}C$ ranging from −0.15 to +2.8; Shackleton and Kennett, 1975; Hudson and Anderson, 1989; Zachos et al., 2001). They are characteristic of the alkalinity of residual interstitial waters produced by bacterial methanogenesis, an efficient process in the fractionation of C isotopes (Irwin et al., 1977). The formation of dolomitic concretions may be favoured in this zone of organic matter oxidation, especially under high sedimentation rates (Mozley and Burns, 1993; Warren, 2000; Hesse et al., 2004). However, other factors influence dolomite formation. For example, the inhibitive effect of dissolved sulfate on dolomite precipitation, although highly debated, is generally admitted (Mazzullo, 2000; Warren, 2000; Hesse et al., 2004). The marls of Biñas d'Ena are rich in Mg–calcite micrite and could provide the Mg and Ca necessary for dolomite precipitation. However, the unusually long shape of many concretions of Biñas d'Ena, which can be as long as 2 m, do not correspond to the circular to ovoid shapes expected for such a growth mechanism (Seilacher, 2001). These elongate morphologies could be related to a growth due to fluids moving through the sediments. Such a relationship between concretion formation and fluid movements in sediments has already been recognized in different environments (e.g., Sellés-Martínez, 1996; Stewart et al., 2000; Mozley and Davis, 2005). For example, Mozley and Davis (2005) describe concretions in sandstones that have axes parallel to water flows during their growth. Fluids expelled during compaction of the marly sediments might have also provided dissolved species required for the cementation of these particular concretions. Another possible explanation for the shapes of the concretions is that at least some of them grew around a sub-vertical bioturbation trace, as already observed in upper slope environments (i.e., Gaillard, 1980; Breton, 2006). This could be the case for small tubular concretions and concretions containing conduits with prismatic barites, as discussed later in the paper.

7.1.2. Depth of growth

Several observations indicate a growth of Biñas d'Ena concretions at an early diagenetic stage: (i) sub-horizontal bioturbations traces, made by burrowing organisms in the marls and later

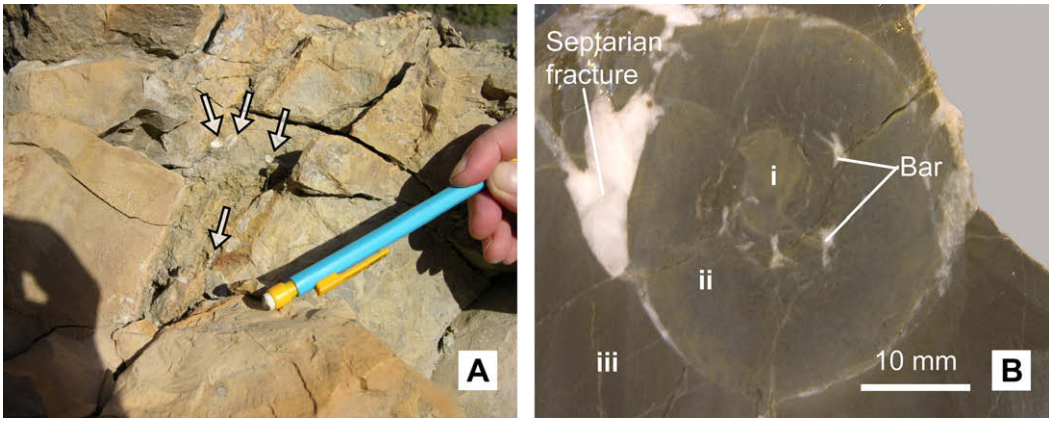


Fig. 10. (A) Conduit containing prismatic barite (Pr2). Prismatic barite crystals (arrows) are visible on the edge of the conduit in the concretion. (B) Photograph of the section of a concretion containing a conduit with prismatic barite (Pr38). The distinct parts of the conduit (i), (ii) and (iii) (see text for details) are specified. A septarian fracture, filled with celestite, surrounds the conduit. Bar = barite.

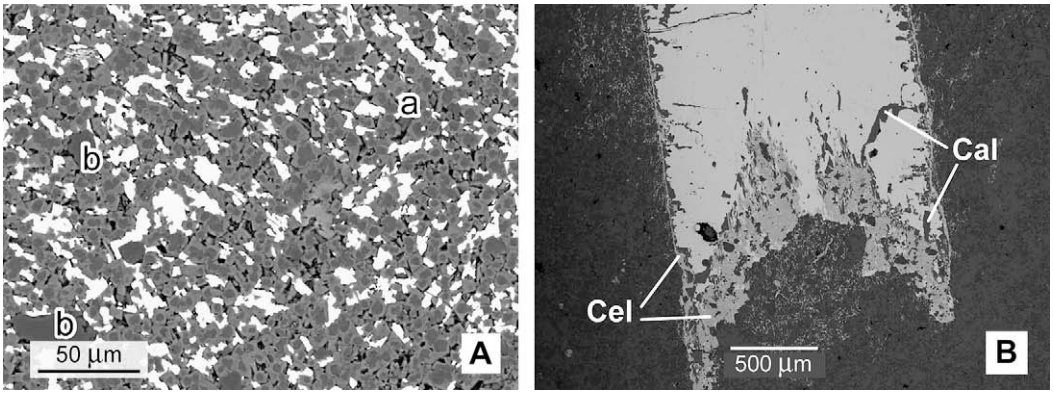


Fig. 11. (A) BSE image of xenomorphic celestite (in white) crystallized between euhedral dolomite rhombs (a) in a conduit containing prismatic barite. Detrital grains similar to those of the marls (calcites, quartz, clays) are also visible (b). Note the significant porosity. (B) BSE picture of a thin section in a prismatic barite crystal. Epigenetic celestite (Cel) associated with small calcium carbonate grains (Cal) bounds the crystal which presents an altered texture. Small celestite and calcium carbonate grains outline the symmetry of the prismatic barite crystal. Mixed celestite and barite xenomorphic grains are present around the prismatic crystal.

imprinted in concretions, are observed in several polished sections. They are only slightly flattened which may indicate a fast lithification of the concretions. For comparison, a 50% compaction has been calculated from mean values of flattening measurements of 16 *Planolites* horizontal burrows found in the marls and supposed initially cylindrical. (ii) The synsedimentary growth of the Boltaña and Mediano anticlines at late Lutetian implies that the earlier the series of the Sobrarbe delta have been deposed, the more important their dip is (Dreyer et al., 1999). Only 200 m of deposits separate the horizontal last fluvial deposits of the deltaic succession (Buil CS of Dreyer et al., 1999) and the marls of Biñas d'Ena (top of Las Gorgas CS of Dreyer et al., 1999). The orientation of the concretions is strongly related to the dip of the marls which is 30°E (Fig. 4). This means that they formed before the tilting of the marls, i.e., at a burial depth shallower than 200 m (after compaction). The deviation of laminas around concretions is a usual criterion for the recognition of an early growth, but in our case the lack of fine laminas and the important surface weathering of the marls did not allow precise compaction observations by this method. Furthermore, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values for Pr19 (flat concretion) decrease between its center and its border (Table 2). This could indicate that dolomite continued to precipitate under deeper burial, with the influence of a lighter source of carbon.

Temperatures and depths of formation of concretions were also calculated from $\delta^{18}O$ isotopic values (Table 1) using the fractionation laws of Coplen (1988) and Vasconcelos et al. (2005) for dolomite. They were compared with the depths calculated from the $\delta^{18}O$ of the host marls with the fractionation laws of Friedman and O'Neil (1977) for calcite. A $\delta^{18}O$ isotopic value of -1 (SMOW) for early Eocene marine waters, a seawater bottom temperature of 15 °C (Shackleton and Kennett, 1975) and a normal geothermic gradient of 30 °C/km were retained for the calculations. $\delta^{18}O$ results for marls give an average temperature of precipitation of 40 °C, corresponding to burial depth of 750–1000 m for the series. Temperatures of precipitation for dolomitic concretions range between 23 °C and 38 °C, which give burial depths of 250–800 m. Depth values obtained for concretions by isotopic are generally higher than those estimated from field observations. Several hypotheses can be proposed to explain the discrepancy between field observations and $\delta^{18}O$ values: (i) a partial resetting of the $\delta^{18}O$ isotopic signal during further burial of the concretions, (ii) a prolonged pervasive growth of the concretions during deeper burial, as such influencing the final isotopic signal, and (iii) a $\delta^{18}O$-depleted source for the concretionary dolomites at low burial depth. We tend to favour the first assumption because the low $\delta^{18}O$ values for host marls is probably recording the resetting of the marine carbonate oxygen isotope at depth, due to an increase in temperature or to the influence of $\delta^{18}O$-depleted fluids. Indeed, calcites filling tectonic fractures show $\delta^{18}O$ values close to those observed in marls of the series. Resetting of the isotopic signals of marls could thus be directly linked with the Boltaña anticline growth, which involved the creation of the tectonic fractures, and could indicate a partial

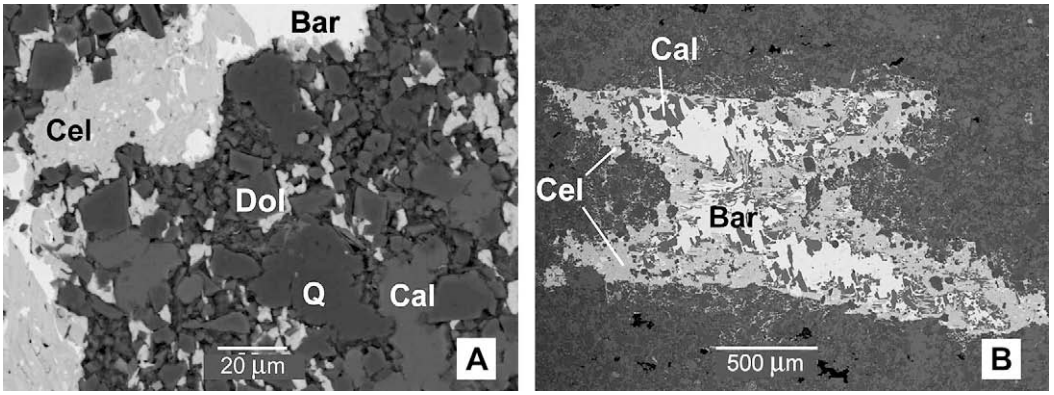


Fig. 12. (A) BSE picture of a thin section showing the detail of the small celestite (Cel) and barite (Bar) grains around the prismatic barite crystals. The two phases are mingled. Around sulfate phases are dolomite rhombs (Dol), xenomorphic calcite (Cal) and quartz (Q). Note the important porosity between grains (in black). (B) BSE picture of a thin section showing an altered prismatic barite crystal (Bar) almost entirely replaced by celestite (Cel). Pure calcite grains (Cal) appear mainly in the barite. This prismatic barite crystal and the one presented on Fig. 11B belong to the same conduit.

reprecipitation of magnesian micrite. As shown for Pr19, it is possible that, at least for some concretions, dolomite precipitation took place at deeper burial depths.

7.1.3. Sedimentary instabilities

Numerous sediments instabilities can be observed in the Sobrarbe delta (DeFederico, 1981; Wadsworth, 1994; Dreyer et al., 1999). A detailed study and mapping of these instabilities is given in Callot et al. (submitted for publication) for the western part of the delta where the concretions have been found: the depression caused by the sudden movement of significant volumes of sediments after a submarine slide creates a local increase in the accommodation space, involving a significant sedimentation rate into the depression and thus local undercompaction of the newly deposited sediments. The global sedimentation rate in the delta is estimated to be 70–87.5 cm/ky (not corrected for compaction, Callot et al., submitted for publication), but can reach values as high as 7–8.75 m/ky in the depressions (Callot et al., submitted for publication). Biñas d'Ena concretions are located a few meters above an important fossil submarine erosive surface (S3, see Fig. 3) and a slide scar depression (S2 on Fig. 3). This location implies a significant rate of sedimentation compatible with the dolomitic nature of the concretions, their growth in the methanogenic zone (Mozley and Burns, 1993) and an enhanced upward expulsion of interstital waters during compaction, responsible for the elongated shape of several concretions. Their growth, first due to a burial diagenetic process, may hence be influenced by the high sedimentation rate resulting from sedimentary instabilities in the sequence of deposition.

7.1.4. Spatial organization

A peculiar characteristic of Biñas d'Ena concretions is the vertical organization of both the concretion shapes and the associated minerals. Concretions are flat at the bottom of the outcrop, then sub-vertical cylindrical and cylindrical-complex in the middle, while stocky concretions are found at the top of the series. As proposed by Seilacher (2001), the shape of carbonate concretions may be due to the compaction of sediments during the growth of concretions. Compacted sediments present a reduced permeability in the vertical direction, favouring the growth of ellipsoidal concretions with a horizontal long axis. Spherical concretions are more prone to grow in isotropic (i.e., uncompacted) sediments. Differences in compaction between the bottom and the top of the series could thus explain the differences in concretions shapes (flat at the bottom, stocky on top), and cylindrical and cylindrical-complex concretions could result from localized upward fluid migration in sediments or from a growth around bioturbation traces. This hypothesis could be compatible with the growth of concretions at an early stage, but does not explain the presence of stocky concretions in the three parts of the outcrop. Other parameters, still underdetermined, may thus be involved in the growth of different types of concretions.

7.2. Origin of small tubular concretions and conduits containing prismatic barites

7.2.1. Small tubular concretions

Numerous carbonate concretions with cylindrical or tubular shapes have been described in marls and interpreted as fossil cold-seeps (Ledésert et al., 2003; Mazzini et al., 2003; Díaz-del-Río et al., 2003; Nyman et al., 2006). These particular morphologies have also been interpreted as traces of marine organisms or coatings around vertical burrows (Seilacher, 2001; De Gibert et al., 2005). The small tubular concretions of Biñas d'Ena look like cylindrical concretions found in shales and linked to fossil cold-seeps, as those of the Vocontian Basin (south-eastern France) (Potdevin, personal communication). However, morphological and textural characteristics of the small tubular concretions of Biñas d'Ena (small diameter, preserved textures of the marly host sediment, absence of vugs, pyrite rim around the conduit) suggest that they were formed by dolomitic cementation of marls around *Paratisoa contorta* (Gaillard, 1972) cylindrical burrows. Thus the production of organic matter by living organisms and its subsequent oxidation may have locally increased the alkalinity of interstitial waters and thus favoured carbonate precipitation (Mazzullo, 2000). Moreover, the very low $\delta^{13}C$ characteristics of methane seep-related carbonates (Peckmann and Thiel, 2004) are not found in small tubular concretions of Biñas d'Ena. Instead $\delta^{13}C$ values of small tubular concretions suggest a slightly altered marine source for carbon. Oxygen isotopes give a depth of about 500 m for the precipitation of these concretions. As for several other concretions, such a $\delta^{18}O$ value indicates partial resetting of the initial isotope signal. Indeed, the central conduit of small tubular concretions does not exhibit the traces of compaction that should be found if concretions had formed at important depths.

The central conduit of these particular concretions may have been the locus of fluid circulation in the marly sediments, as suggested by Mazzini et al. (2003) for hydrocarbon-rich fluids associated with small cylindrical structures in cold-seeps environments. Focused circulation of fluids, probably interstitial waters, can explain the presence of angular lithoclasts in the central conduit of a few small tubular concretions.

7.2.2. Conduits containing prismatic barite

Prismatic barite has been found in cylindrical conduits of seven concretions, most of the conduits being located at the center of the concretions. Similarly to the small tubular concretions, the conduits containing prismatic barite are interpreted as the result of burrow traces. Indeed, the morphology of several concretions containing conduits with prismatic barite crystals looks like concretions developed around *Megagyrolites ardescensis* (Gaillard, 1980). The external part of the conduits is likely the result of a complex diagenesis of the interface between the concretion and the central burrow trace, involving precipitation of celestite and prismatic barite. C and O isotopes are thus difficult to interpret because of the scatter in the data (Fig. 6). They probably reflect the mixing of several isotopic signals due to complex diagenetic processes.

It appears that bioturbations can result in different structures: simple bioturbation traces, small tubular concretions and conduits containing prismatic barite. Indeed, the presence of bioturbation seems to be an important but not essential parameter to initiate the growth of dolomitic concretions, probably by increasing bacterial activity around the burrows. The reason why similar early diagenetic events result in different diagenetic responses can only be solved with detailed compositional studies of marls and concretions. However, the presence of angular lithoclasts in the two types of conduits suggests that both have been the locus of fluid circulations.

7.3. Origin of calcite, barite and celestite

7.3.1. Brown calcite

Brown calcite crystals are observed as linings of septarian cracks and central conduits of most small tubular concretions. Their euhedral morphologies and comparable elemental compositions are a sign of a common origin. Fibrous or bladed brown calcite crystals are often present in concretions as septarian crack linings, and often exhibit isotopic and elemental compositions roughly similar to those of the concretion body, suggesting an early precipitation (Pratt, 2001; Hudson et al., 2001). The brown calcite of Biñas d'Ena displays similar $\delta^{13}C$ but different $\delta^{18}O$ values than those for dolomite concretions. The low $\delta^{18}O$ values of this calcite could be related to

a late precipitation at an average temperature of 55 °C, corresponding to a depth of 1350–1450 m, if precipitation is assumed to have occurred from marine interstitial waters. However, the fact that brown calcite constitutes the first void-filling cement in concretions precludes a late diagenetic origin. The low value of the isotope data may thus result from the influence of δ^{18}O-depleted waters on the precipitation of brown calcite. Meteoric waters are known to be δ^{18}O-depleted (e.g., Lohmann, 1988) and could be recorded in the δ^{18}O values of brown calcite, as currently observed for calcite cements (e.g., Hudson et al., 2001). As brown calcite precipitated after the concretions growth in the methanogenic zone, it is suggested that marine carbonate $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $\delta^{13}C$ values indicate the dissolution of marine pre-existing carbonates as source for carbon and cations, maybe under the influence of Eocene meteoric aquifers. Indeed, several recent studies point to the possibility for meteoric aquifers to migrate from the coast line and influence diagenesis of marine sediments (Swarzenski, 2007). This may have applied to ancient coastal environments like the Eocene Sobrarbe delta.

7.3.2. Barite

Barite is a minor but common mineral in marine sediments (Hanor, 2000). Biogenic barite forms in the water column and settles down in the sediments as tiny (1 μm) crystals. Formation of barite in the sediments can have several causes. (i) Mixing of fluids during diagenetic processes (Torres et al., 1996a; Bréhéret and Brumsack, 2000): under the sulfate reduction zone of marine sediments, the decrease of dissolved sulfate leads to the dissolution of biogenic barite crystals, as such leading to an increase of the barium content of interstitial waters. The upward migration of the Ba-rich fluids or the downward diffusion of the sulfate ions leads to the precipitation of diagenetic barite. (ii) Supply of barium by hydrothermal fluids (Derkatchev et al., 2000; Torres et al., 1996b). (iii) Dissolution of Ba-rich aragonite (Nielsen and Hanken, 2002) or other biologically precipitated materials (Hanor, 2000) can also lead to secondary barite precipitation. (iv) Interstitial waters rich in dissolved barium can be mixed with SO_4^{2-}-rich basinal brines, leading to precipitation of diagenetic barite (Torres et al., 1996a).

At Biñas d'Ena, euhedral prismatic barites are only found in conduits attributed to burrow traces, within dolomitic concretions. The occurrence of barite in fossil burrows is reported in several studies: Derkatchev et al. (2000) describe microscopic barite crystals in burrows in association with fluid circulation in cold-seeps. Bréhéret and Brumsack (2000) describe sub-millimetric barite crystals in sub-vertical tubes in the "marnes-bleues" formation of the Vocontian Basin (SE France). However, to our knowledge, no centimetric crystals of barite have been described in such a context. Although the data on alkaline earth elements behaviour during dolomitization are scarce, the neomorphosis of calcite or Mg–calcite into dolomite may release Ba^{2+} to the interstitial waters of the sediments (Schijf and Byrne, 2007). Barite formation could thus occur during or after the growth of concretions if the interstitial waters of the conduits contain sufficient amount of dissolved sulfate. Following this hypothesis, barite is considered to be diagenetic, but the origin of dissolved barium does not seem to match well with usually admitted sources. Therefore, a detailed study, involving mass-balance computations, is a necessary step to understand if barite can have precipitated in a closed-system or if interstitial waters circulation into the conduits must be invoked (see below).

7.3.3. Celestite

Celestite is the Sr endmember of the $(Ba,Sr)SO_4$ solid solution, but its modes of formation in sediments differ from those for barite. It mainly appears as diagenetic nodules or void fillings in marine sediments (Taberner et al., 2002). Strontium can be released to the aqueous solution by the dissolution of Sr-rich aragonite and the precipitation of Sr-poor calcite during burial diagenesis (Hanor, 2000). Baker and Bloomer (1988) showed that even in aragonite-poor marine deep sediments, surpersaturation with respect to celestite may be reached by this process. In this case the very low sedimentation rate permits an important penetration of dissolved sulfate into sediments. Thus, the major limitation of the precipitation of celestite in environments of high sedimentation rates and containing significant amounts of carbonates, as it is the case at Biñas d'Ena, is the availability of sulfate, and not that of Sr. As celestite was found in all types of voids (open septarian cracks, conduits, and the internal part of an isolated gastropod) in our work, we propose that saturation with respect to celestite was reached during burial of the series of Biñas d'Ena by destabilization of marine aragonites. Such an interpretation is consistent with the Eocene marine source for the strontium of celestites. Celestite precipitated in the voids that provided the needed space in partly compacted sediments. Three questions remain open. (i) The origin of sulfate: as shown above, celestite precipitated after fracturing of the concretions which grew because of the alkalinity increase in the zone of sulfate depletion. It is thus not probable that the sulfate of celestite directly comes from seawater. (ii) The link with tectonics: some of the calcitic fills of the tectonic fractures show small amounts of celestite. Their link with void-filling celestite is still unknown. However, as the tectonic fractures formed as a result of the Boltaña anticline synsedimentary growth, celestite must have precipitated relatively soon after the deposition of the series, but after at least a partial lithification of the marls. If the two types of celestites are synchronous, tectonics may have influenced void-filling celestite precipitation. (iii) The link between void-filling celestite, and xenomorphic celestite found in the conduits with prismatic barite: observations of polished sections of concretions with prismatic barite show that septarian fractures filled with celestite can reach the conduits. Thin section observations confirm the link between this celestite and the one found as pore fillings of the conduits. However, the fact that celestite partly replace barite shows that it precipitated after barite.

7.3.4. Spatial organization of brown calcites, barites and celestites

Similarly to the concretions, barite, celestite and brown calcite are organized in space at the outcrop (Fig. 5). Brown calcite and celestite are found in all the series, but they appear in different structures (fractures, conduits). Prismatic barite crystals are, however, restricted to the middle and upper part of the series, into cylindrical structures attributed to burrow traces. As discussed above, this suggests that brown calcite and celestite precipitated as burial cements in the space offered by septarian fractures and central conduits of small tubular concretions, from a low δ^{18}O-depleted fluid for brown calcite and from evolved marine interstitial waters of the sediment for celestite. Barite has a diagenetic origin related to the concretion growth around the burrow traces where it is precipitated. These observations show that the spatial organization of crystals is unequivocally due to the spatial organization of the structures in which they are found. Small tubular concretions and conduits containing prismatic barite may result from dolomitization around bioturbation traces, and the evolution of these traces may account for local variations of the multiple parameters controlling early diagenesis. Without an accurate knowledge of the composition of interstitial waters and sediments at this time, it is therefore hard to explain the spatial location of the conduits. The origin of the spatial organization of the septarian fractures is also difficult to resolve. Known for over a century, these structures are common in carbonate concretions. An explanation of their origin is given by Hendry et al. (2006) who link the genesis of septarian fractures to the decay of bacterial extracellular polysaccharide substances (EPS) in unlithified mud. The presence or absence of septarian fractures in concretions would then be related

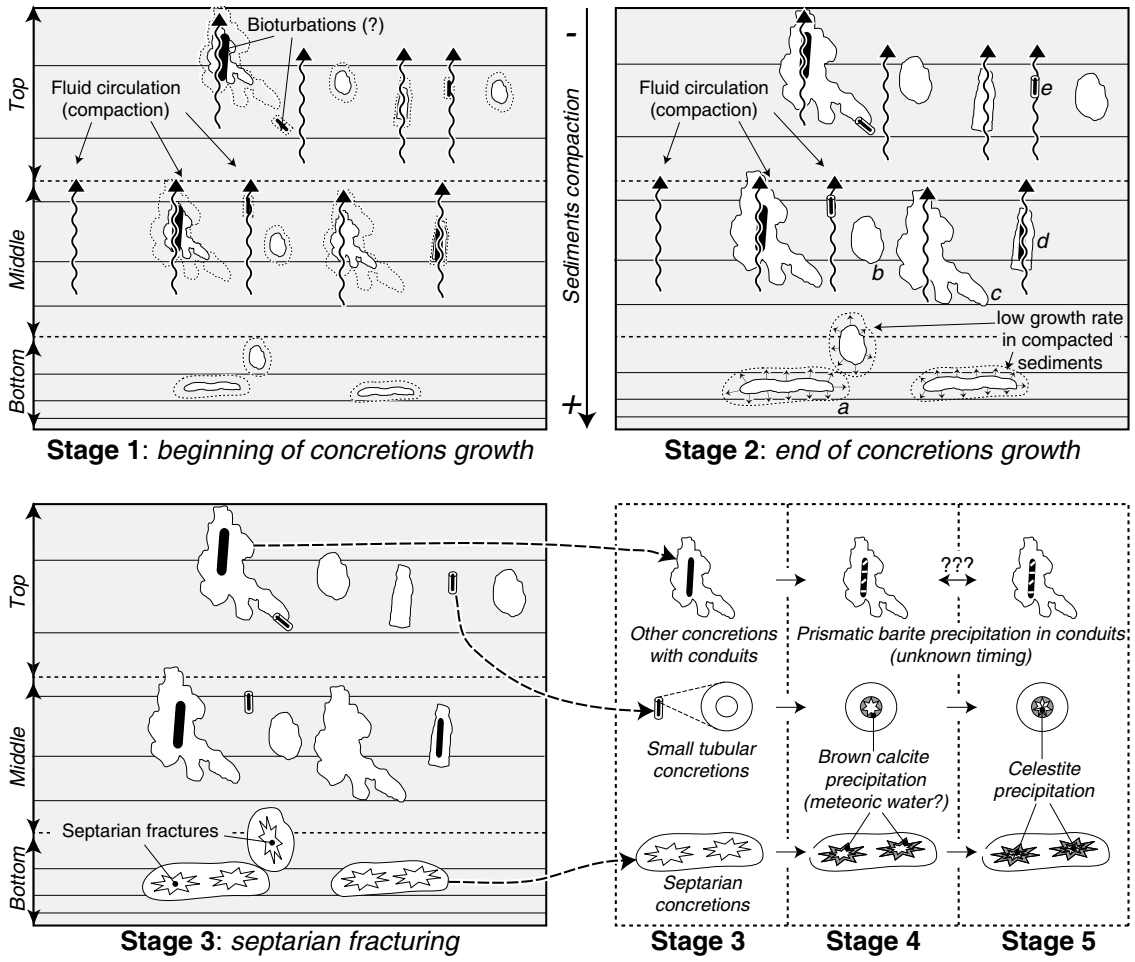


Fig. 13. Evolution in time and space of the formation of the concretions and associated minerals in the Biñas d'Ena marl series. Not to scale. Stage 1: free bioturbations and fluid circulations linked with compaction (bottom of the series) contribute to the initiation of the growth of the concretions in the methanogenesis zone. Stage 2: Formed concretions are mainly sub-vertical, except at the bottom of the series where concretions grow slowly in compacted sediments. Conduits of concretions can remain open with fluid circulations promoting hydraulic fracturing. a = flat concretions; b = stocky concretions; c = cylindrical-complex concretions; d = cylindrical concretions; and e = small tubular concretions. Stage 3: During burial, septarian cracks develop at the bottom of the series in slowly formed concretions. Stage 4/5: Open fractures and conduits of the small tubular concretions are filled with brown calcite, then celestite. The timing of precipitation of prismatic barite is, however, still undetermined.

to the rate of lithification of the concretions, a low rate being consistent with the opening of septarian fractures. This could mean that numerous concretions of the bottom of the series formed slower than other concretions, maybe in relation to differences in compaction at the time of formation.

8. Summary and conclusion

The first study of the dolomite concretions of Biñas d'Ena has allowed an interpretation of the diagenetic conditions that permitted their formation, and a first approach of later burial diagenetic events that affected them. A model for the formation of concretions and associated minerals is proposed on Fig. 13. The results obtained during this work are summarized below:

(i) Mineralogical, petrographic and isotopic analyses of concretions show that they grew by localized early dolomite cementation of the surrounding marls, within the sediment methanogenesis zone. Their growth occurred before the tilting of the deltaic series, i.e., at burial depth shallower than 400 m.

(ii) Their shapes are organized in the series, with flat concretions at the bottom and stocky concretions in the upper part. This organisation may be linked with the progressive compaction of the series as the same time as the concretions were growing. Septarian fractures only appear in concretions at the bottom of the outcrop. This implies that the lithification rates of concretions could have been lower in this part of the series.

(iii) The marl series is located above a major submarine slide scar and was deposited at a high sedimentation rate. Important compaction of the marls at this location may have enhanced upward circulation of fluids, explaining the presence of elongated dolomite concretions with various shapes (tubular, cylindrical-complex, complex).

(iv) Some of the concretions contain central filled conduits. These conduits may result from diagenetically altered bioturbation traces made before the growth of the concretions. The circulation of fluids may have been focused in these bioturbations as shown by the presence of angular dolomite lithoclasts. Brown calcite, celestite and barite are found as void fillings in the concretions. Microprobe analysis shows that all the brown calcite and celestite samples have comparable compositions. Calcite may have precipitated under the influence of meteoric waters whereas celestite and barite precipitated from marine-derived interstitial waters during burial diagenesis. Brown calcite precipitated before celestite, and backscatter electron analyses show that barite also precipitated before celestite. However, the time of precipitation of barite relative to brown calcite is not yet known.

(v) $^{87}Sr/^{86}Sr$ analyses indicate an Eocene marine source for cations in the carbonate and sulfate cements. This excludes a deep source for the fluid involved in their precipitation.

(vi) Saturation with respect to celestite occurred everywhere throughout the marl series during its burial, whereas saturation with respect to barite only occurred around bioturbations traces (conduits) in the concretions. Dissolved barium could have been provided from dolomitization of the marls during the growth of the concretions, but the reason why barites grew only around the bioturbations is unclear. The source(s) of dissolved sulfate involved in the precipitation of sulfate minerals also remains unknown.

Acknowledgements

This work has benefited of the support of the "instabilities" workgroup of the French CNRS-INSU GDR Marges project. Philippe de Parseval and Thierry Aigouy are thanked for their useful comments on BSE-EDS and electron microprobe results. Christiane Cavarre-Hester is thanked for her drawing of numerous figures. The authors greatly appreciated the help of Carole Boucayrand and Sebastien Gardoll for Sr isotopic analyses. We thank Pierre Giresse and Mike Pearson whose remarks led to greatly improve the first version of the manuscript.

References

Baker, P.A., Bloomer, S.H., 1988. The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 52, 335–339.

Bréhéret, J.G., Brumsack, H.J., 2000. Barite concretions as evidence of pauses in sedimentation in the Marnes Bleues Formation of Vocontian Basin (SE France). Sedimentary Geology 130, 205–228.

Breton, G., 2006. Paramoudras… et autres concrétions autour d'un terrier. Bulletin d' Information des Géologues du Bassin de Paris 43 (3), 18–43.

Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepink, R.B., Nelson, H.F., Orro, J.B., 1982. Variation of sea-water $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time. Geology 10, 516–519.

Callot, P., Odonne, F., Debroas, E.-J., Maillard, A., Dhont, D., Basile, C., Hoareau, G. 3D architecture and soft sediment deformations of submarine slide surfaces in the Eocene Sobrarbe deltaic complex (Ainsa, Spanish Pyrenees). Sedimentology, submitted for publication.

Canals, A., Cardellach, E., Moritz, R., Soler, A., 1999. The influence of enclosing rock type on barite deposits, eastern Pyrenees, Spain: fluid inclusion and isotope (Sr, S, O, C) data. Mineralium Deposita 34 (2), 199–210.

Chiquet, A., Michard, A., Nahon, D., Hamelin, B., 1999. Atmospheric input vs in situ weathering in the genesis of calcretes: an Sr isotope study at Gálvez (Central Spain). Geochimica and Cosmochimica Acta 63, 311–323.

Chow, N., Morad, S., Al-Aasm, I.S., 2000. Origin of authigenic Mn–Fe carbonates and pore-water evolution in marine sediments: evidence from Cenozoïc strata of the arctic ocean and Norwegian–Greenland sea (ODP LEG 151). Journal of Sedimentary Research 70 (3), 682–699.

Coplen, T.B., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. Chemical Geology 72 (4), 293–297.

De Craen, M., Swennen, R., Keppens, E., 1999. Petrography and geochemistry of septarian carbonate concretions from the Boom Clay Formation (Oligocene, Belgium). Geologie en Mijnbouw 77, 63–76.

DeFederico, A., 1981. La sedimentacion de talud en el sector occidental de la cuenca Paleogena de Ainsa. Universidad Autonoma de Barcelona Publicaciones de Geologia 12, 270.

De Gibert, J.M., Rejas, M., Taberner, C., Mata, P., Díaz-del-Río, V., Somoza, L., 2005. An alternative interpretation for the carbonate "chimneys" from The Gulf of Cádiz as concretions around burrows. Geophysical Research Abstracts 7, 03169.

DePaolo, D.J., Ingram, B.L., 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. Science 227, 938–941.

Derkatchev, A.N., Borhmann, G., Greinert, J., Mozherowskii, A.V., 2000. Authigenic carbonate and marine mineralization of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk). Lithology and Mineral Resources 35 (6), 504–519.

Díaz-del-Río, V., Somoza, L., Martínez-Frias, J., Mata, M.P., Delgado, A., Hernandez-Molina, F.J., Lunar, R., Martín-Rubí, J.A., Maestro, A., Fernández-Puga, M.C., León, R., Llave, E., Medialdea, T., Vázquez, J.T., 2003. Vast fields of hydrocarbon-derived carbonate chimneys related to the accretionary wedge/olistostrome of the Gulf of Cádiz. Marine Geology 195, 177–200.

Dreyer, D., Corregidor, J., Arbues, P., Puigdefabregas, C., 1999. Architecture of the tectonically influenced Sobrarbe deltaic complex in the Ainsa Basin, northern Spain. Sedimentary Geology 127, 127–169.

Friedman, I., O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Fleicher, M. (Ed.), Data of Geochemistry, US Geological Survey, Prof. Paper, 440-KK, KK1-KK12.

Gaillard, C., 1972. Paratisoa contorta, n. gen., n. sp., trace fossile nouvelle de l'Oxfordien du Jura. Archives des Sciences Genève 25 (1), 149–160.

Gaillard, C., 1980. Megagyrolithes ardescensis, n. gen., n. sp., trace fossile nouvelle du Valanginien d'Ardèche (France). Geobios 13 (3), 465–471.

Hanor, J.S., 2000. Barite–Celestine geochemistry and environments of formation. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 40, pp. 193–263.

Hendry, J.P., Pearson, M.J., Trewin, N.H., Fallick, A.E., 2006. Jurassic septarian concretions from NW Scotland record interdependent bacterial, physical and chemical processes of marine mudrock diagenesis. Sedimentology 53, 537–565.

Hesse, R., Shah, J., Islam, S., 2004. Physical and chemical growth conditions of Ordovician organogenic deep-water dolomite concretions: implications for the $\delta^{18}O$ of Early Palaeozoic sea water. Sedimentology 51, 601–625.

Hudson, J.D., Anderson, T.F., 1989. Ocean temperatures and isotopic compositions through time. Transactions of the Royal Society of Edinburgh 80, 183–192.

Hudson, J.D., Coleman, M.L., Barreiro, B.A., Hollingworth, N.T.J., 2001. Septarian concretions from the Oxford Clay (Jurassic, England, UK): involvement of original marine and multiple external pore fluids. Sedimentology 48, 507–531.

Irwin, H., Curtis, C., Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature 269, 209–213.

Ledésert, B., Buret, C., Chanier, F., Ferrière, J., Recourt, P., 2003. Cylindrical structures of northern Wairapara (New Zealand) as possible examples of ancient fluid expulsion in an accressionary prism: evidence from the field and petrographic observations. In: Van Rensbergen, P., Hillis, R.R., Maltman, A.J., Morley, C.K. (Eds.), Subsurface Sediment Mobilization. Geological Society of London Special Publication, vol. 216, pp. 95–107.

Lohmann, K.C., 1988. Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of Paleokarst. In: James, N.P., Choquette, P.W. (Eds.), Paleokarst. Springer Verlag, pp. 58–80.

Mazzini, A., Duranti, D., Jonk, R., Parnell, J., Cronin, B.T., Hurst, A., Quine, M., 2003. Palaeo-carbonate seep structures abovean oil reservoir, Gryphon Field, Tertiary, North Sea. Geo-Marine Letters 23, 323–339.

Mazzullo, S.J., 2000. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments. Journal of Sedimentary Research 70 (1), 10–23.

Mozley, P.S., Burns, S.J., 1993. Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: an overview. Journal of Sedimentary Petrology 63, 73–83.

Mozley, P.S., Davis, J.M., 2005. Internal structure and mode of growth of elongate calcite concretions: evidence for small-scale, microbially induced, chemical heterogeneity in groundwater. Geological Society of America Bulletin 117 (11/12), 1400–1412.

Muñoz, J.A., 1992. Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. In: McClay, K. (Ed.), Thrust Tectonics. Chapman and Hall, pp. 235–246.

Muñoz, J.A., McClay, K., Poblet, J., 1994. Synchronous extension and contraction in frontal thrust sheets of the Spanish Pyrenees. Geology 22, 921–924.

Nielsen, J.K., Hanken, N.-M., 2002. Late Permian carbonate concretions in the marine siliciclastic sediments of the Ravnefjeld Formation, East Greenland. Geology of Greenland Survey Bulletin 191, 126–132.

Nyman, S., Nelson, C., Campbell, K., Schellenberg, F., Pearson, M., Kamp, P., Browne, G., King, P., 2006. Ancient cold seeps and tubular carbonate concretions as evidence of hydrocarbon migration pathways: examples from North Island, New Zealand. In: 2006 NZ Petroleum Conference Proceedings, Auckland. http://www.crownminerals.govt.nz/cms/petroleum/index.html.

Peckmann, J., Thiel, V., 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. Chemical Geology 205, 443–467.

Pratt, B.R., 2001. Septarian concretions: internal cracking caused by synsedimentary earthquakes. Sedimentology 48, 189–213.

Puigdefàbregas, C., Muñoz, J.A., Verges, J., 1991. Trusting and foreland basin evolution in the southern Pyrenees. In: McClay, K. (Ed.), Thrust Tectonics. Chapman and Hall, pp. 247–254.

Pickering, K.T., Corregidor, J., 2005. Mass-transport complexes (MTCS) and tectonic control on basin-floor submarine fans, Middle Eocene, south Spanish Pyrenees. Journal of Sedimentary Research 75, 761–783.

Raiswell, R., Fisher, Q.J., 2000. Mudrock hosted carbonate concretions: a review of growth mecanisms and their influence on chemical and isotopical composition. Journal of the Geological Society of London 157, 239–251.

Raiswell, R., Fisher, Q.J., 2004. Rates of carbonates cementation associated with sulfate reduction in DSDP/ODP sediments: implications for the formation of concretions. Chemical Geology 211, 71–85.

Seilacher, A., 2001. Concretion morphologies reflecting diagenetic and epigenetic pathways. Sedimentary Geology 143, 41–57.

Sellés-Martínez, J., 1996. Concretion morphology, classification and genesis. Earth-Science Reviews 41, 177–210.

Shackleton, N.J., Kennett, J.P., 1975. Paleo-temperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279 and 281. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 29, 743–755.

Schijf, J., Byrne, R.H., 2007. Progressive dolomitization of Florida limestone recorded by alkaline earth element concentrations in saline, geothermal, submarine springs. Journal of Geophysical Research 112 (C01003), 1–17.

Stewart, R.N.T., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E., Wilkinson, M., Macaulay, C.I., 2000. Regional distribution of diagenetic carbonate cement in Palaeocene deepwater sandstones: North Sea. Clay Minerals 35, 119–133.

Swarzenski, P.W., 2007. U/Th series radionuclides as coastal groundwater Tracers. Chemical Reviews 107, 663–674.
Taberner, C., Marshall, J.D., Hendry, J.P., Pierre, C., Thirlwall, M.F., 2002. Celestite formation, bacterial sulfate reduction and carbonate cementation of Eocene reefs and basinal sediments (Igualada, NE Spain). Sedimentology 49, 171–190.
Torres, M.E., Brumsack, H.J., Bohrmann, G., Emeis, K.C., 1996a. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. Chemical Geology 127, 125–139.
Torres, M.E., Borhmann, G., Suess, E., 1996b. Authigenic barites and fluxes of barium associated with fluid seeps in the Peru subduction zone. Earth and Planetary Science Letters 144, 469–481.
Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Warthmann, R., Bernasconi, S.M., 2005. Calibration of the $\delta^{18}O$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. Geology 33 (4), 317–320.
Wadsworth, J.A., 1994. Sedimentology and sequence stratigraphy in an over-steepened ramp setting: Sobrarbe formation, Ainsa Basin, Spanish Pyrennees. PhD thesis, University of Liverpool, 195 pp.
Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. Earth-Science Reviews 52, 1–81.
Woo, K.S., Khim, B.-K., 2006. Stable oxygen and carbon isotopes of carbonate concretion of the Miocene Yeonil Group in the Pohang Basin, Korea: types of concretions and formation condition. Sedimentary Geology 183, 15–30.
Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to Present. Science 292, 686–692.

2.5. Résultats obtenus sur l'ensemble des affleurements

2.5.1. Lithologie et minéralogie des sediments

2.5.1.1. Lithologie

Les sédiments fins de toutes les séries sont composés d'environ 50% de carbonates fins et 50% de matériaux détritiques, principalement des silts et argiles. Ils sont régulièrement lités avec des lits d'épaisseurs généralement décimétriques. Leurs contacts sont progressifs en raison d'une intense activité de bioturbation (champs *Sud*, *Biñas d'Ena*, *Barranco Espuña*, *Barranco Espuña Gauche* et *Barranco Espuña Droite*), mais des contacts nets sont observés dans les champs *El Senal et O'Binero* Leur couleur varie du gris/roux (*O'Binero*) au gris foncé (*Biñas d'Ena*), en raison de la présence légèrement variable de silts, argiles et de matière organique (0.25 à 0.43 wt% ; **Tableau 2.1**). La présence de nodules d'oxydes de fer remplaçant des traces de bioturbations est marquée là où les faciès sont les plus fins et ont une couleur gris foncé (champs *Sud*, *Biñas d'Ena*, *Barranco Espuña*, *Barranco Espuña Gauche* et *Barranco Espuña Droite*). Les oxydes de fer sont des produits d'altération de sulfures de fer (pyrites) encore observés au centre des nodules. De manière générale, les séries marneuses sont toutes très monotones, à l'exception des champs *El Senal Sud* et *Biñas d'Ena* en haut desquels sont observées de fines couches de grès turbiditiques. La présence d'une gangue d'altération de plusieurs dizaines de centimètres à la surface des marnes a tendance à effacer les lamines et les couches pluri-centimétriques, ce qui complique les relevés sédimentologiques.

Echantillon	Champ	Lithologie	Carbone inorganique (% poids)	Carbone organique (% poids)	Soufre (% poids)
LOG PR2	Biñas d'Ena	Marne		0,427	0,441
LOG PR4	Biñas d'Ena	Marne		0,262	0,267
PR9 D1	Biñas d'Ena	Marne	6,66	0,321	0,318
PR4 D5	Biñas d'Ena	Marne		0,297	0,739
MH1-004	Biñas d'Ena	Marne	7,08		0,340
MV-096	Biñas d'Ena	Marne	6,39		0,574
ESN M4	El Senal Nord	Marne		0,253	0,264
ESMA7	El Senal	Marne	7,13	0,388	0,2196
GBE2M	Gauche Barranco Espuña	Marne	6,27	0,271	0,878
PR31	Biñas d'Ena	Concrétion	10,54		0,439
PR9 concr	Biñas d'Ena	Concrétion	9,69	0,254	0,191
PR4 concrint	Biñas d'Ena	Concrétion		0,172	0,311
ESN2	El Senal Nord	Concrétion		0,207	0,198
ES9	El Senal	Concrétion	10,56	0,249	0,201
ES11	El Senal	Concrétion	10,62		0,322
GBE2	Gauche Barranco Espuña	Concrétion	10,67	0,131	0,318

Tableau 2.1. Teneur des marnes et concrétions en carbone inorganique, carbone organique et soufre.

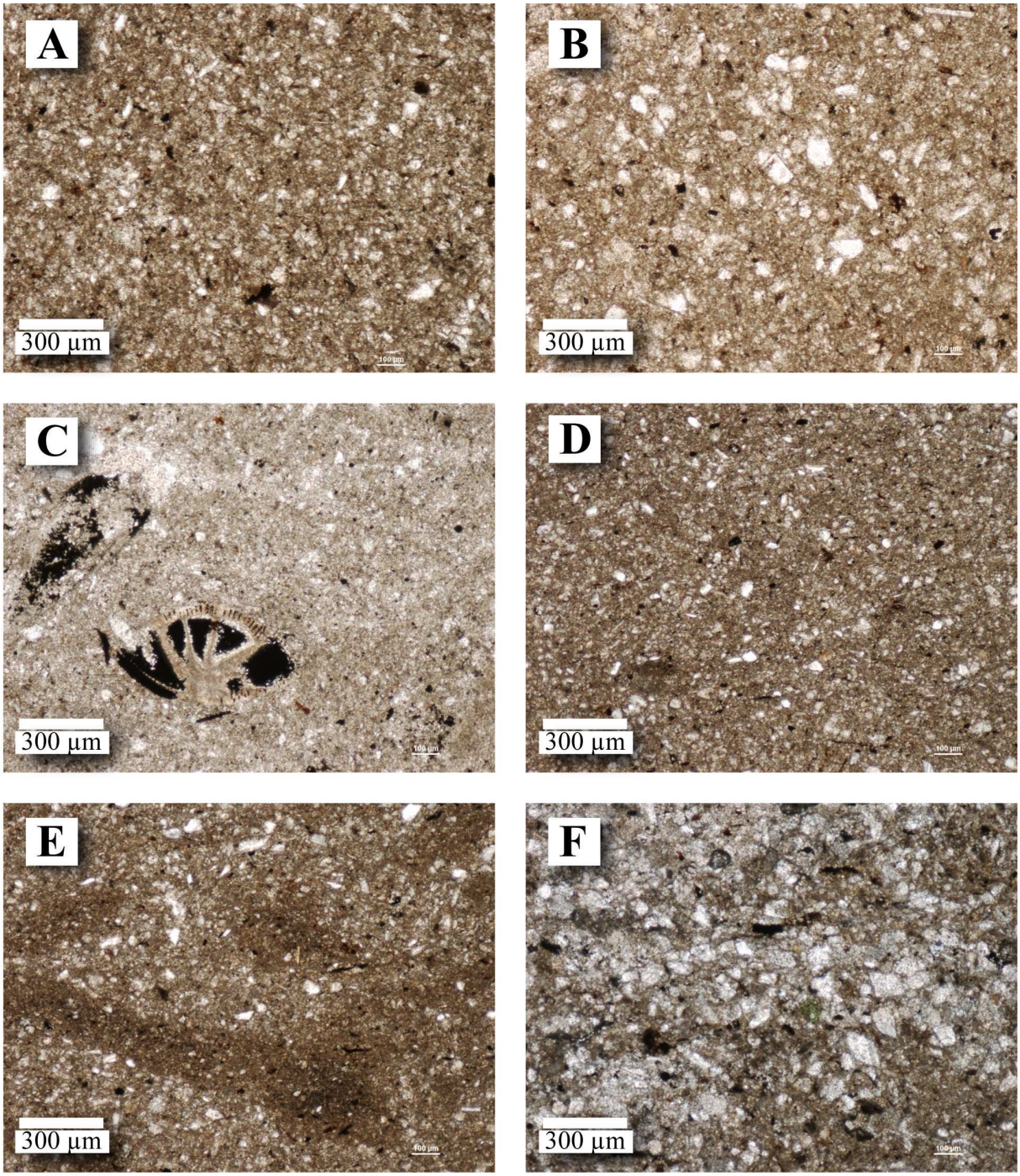


Figure 2.8. Aspect de lames minces de marnes provenant de différents champs au microscope optique (Lumière Polarisée Non Analysée, LPNA). (A) Biñas D'Ena ; (B) Barranco Espuña ; (C) Gauche Barranco Espuña. Remarquer la présence de débris de foraminifères remplis de pyrite ; (D) et (E) El Senal. Les traces millimétriques foncées sont des bioturbations de type *Chondrites* ; (F) El Senal Nord. La granulométrie est ici plus importante que dans les autres exemples, mais celle-ci peut varier dans un même champ.

2.5.1.2. Minéralogie

Les analyses de Rietveld sur diffractogrammes rayon X montrent que la fraction carbonatée des marnes est largement représentée par la calcite. Les minéraux argileux sont principalement de l'illite bien cristallisée, de la chlorite et de la kaolinite, et ce dans tous les affleurements. La présence de vermiculite dans plusieurs échantillons est un indice de l'altération récente des marnes, en surface, malgré les précautions prises pour prélever les

échantillons sous la gangue d'altération. Les éléments détritiques comprennent également des quartz, des calcites, de rares dolomites, des feldspaths potassiques et des minéraux réfractaires tels que rutiles, zircons, monazites et apatites. La taille des quartz, calcites et feldspaths détritiques (jusqu'à environ 100 µm) les classent dans la catégorie des silts (de 4 µm à 62 µm) et sables (de 62.5 µm à 2 mm) (**Figure 2.8**). En suivant la classification de Dean et al. (1985), les sédiments sont des marnes (mélange d'argiles et de carbonates) ou encore des marnes silteuses, voir des grès très fins silteux carbonatés. Néanmoins, comme la teneur en quartz et la proportion silts/argiles est susceptible de varier entre les différents affleurements étudiés, nous conservons tout au long de ce travail la dénomination générale 'marnes' employée par Pickering et Sutcliffe (2009) pour des faciès comparables du *Hecho Group* et sur les dépôts de *Biñas d'Ena* dans la publication 1.

2.5.2. Description des minéraux diagénétiques

Dans cette section sont présentées la texture et la chimie des minéraux diagénétiques observés dans les marnes et concrétions, en fonction de leur minéralogie (pyrite, dolomite, calcite, barytine, célestine). Chaque type de ciment se voit attribuer un code (exemple : C2b) déduit de l'ordre de précipitation des phases, déterminé à partir des relations texturales entre minéraux. Les descriptions présentées ici sont plus détaillées que celles présentées dans l'étude préliminaire du champ de *Biñas d'Ena* (publication 1) et prennent en compte les observations faites dans les différents champs.

2.5.2.1. Sulfures : pyrite

Des cristaux de pyrite sont observés par microscopie optique et au MEB dans les marnes et les concrétions. Les teneurs en soufre sur 5 échantillons de marnes sont ainsi de 0,44% à *Biñas d'Ena*, de 0,35% à *El Senal* et de 0,91% à *Barranco Espuña Gauche*. En plus des nodules centimétriques qui comblent des traces de bioturbations, les cristaux sont disséminés sous la forme d'amas framboïdaux (**Figure 2.9 A,E**), de cristaux automorphes cubiques ou octahédriques isolés (**Figure 2.9 B**), ou de framboïdes et cristaux automorphes remplissant les chambres de foraminifères et de petits gastropodes (**Figure 2.9 B,C,D**). Dans les concrétions, les cristaux cubiques sont entourés par le ciment dolomitique ou au contraire apparaissent dans la porosité résiduelle. La présence supposée de témoignages d'activité bactérienne autour de framboïdes de pyrite peut indiquer une médiation de bactéries dans leur formation (**Figure 2.9 F**). A *Biñas d'Ena*, les nodules de pyrite oxydés sont très abondants le long d'un même lit, qui est interprété comme représentant la surface d'inondation maximale (MFS) et est situé au-dessus des concrétions carbonatées. La présence de pyrite dans les sédiments fins peut-être attribuée à la réduction bactérienne des sulfates (Irwin et al., 1977). Une concentration plus importante de la matière organique dans les bioturbations est probablement à l'origine de l'abondance de pyrite que l'on y trouve (Bréhéret, 2004).

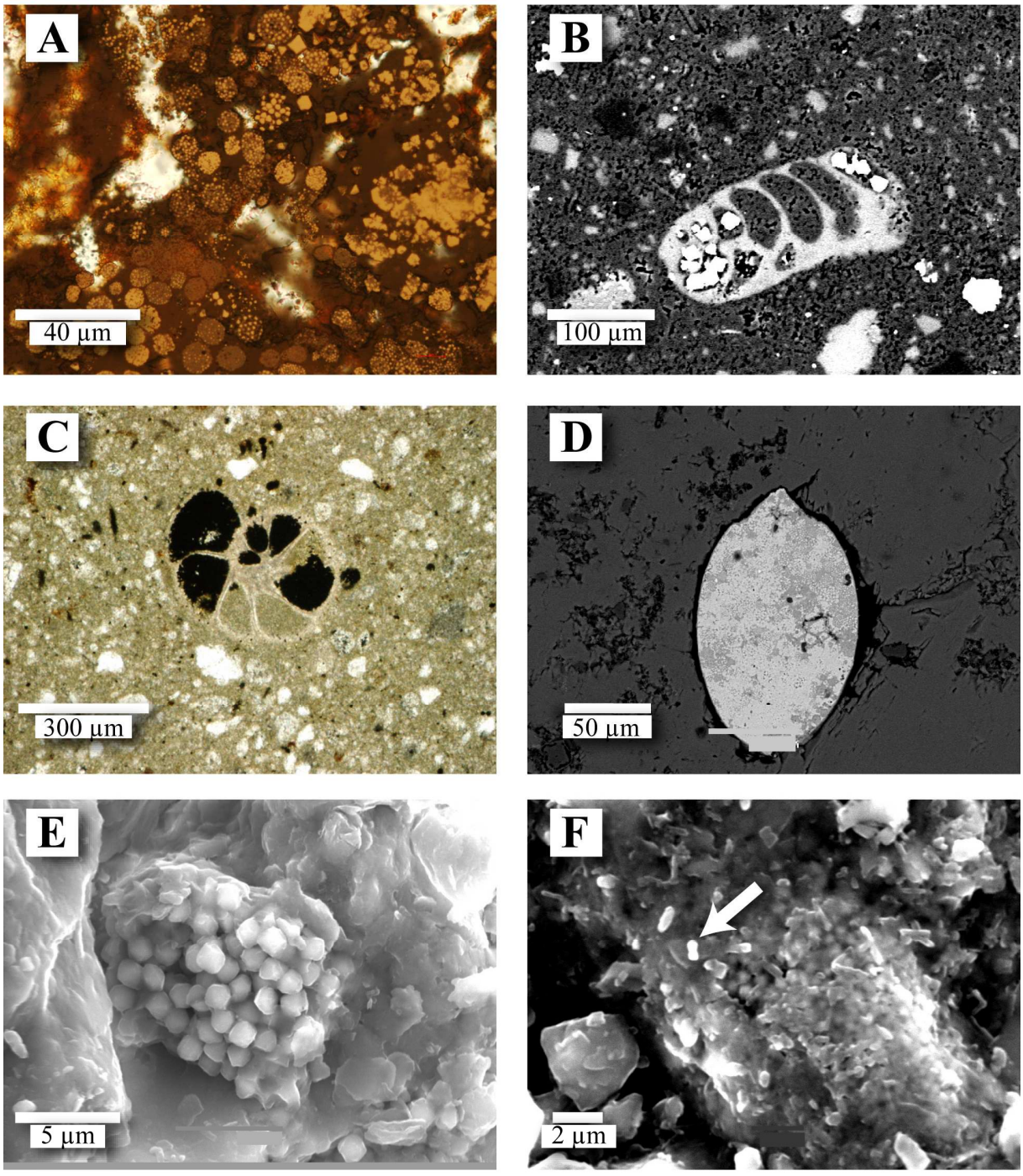


Figure 2.9. Exemples de textures de pyrites observées dans les marnes et concrétions dolomitiques. (A) Amas de pyrites framboïdales (flèche rouge) ou octahédriques (flèche verte) dans une concrétion de Biñas d'Ena. Mélange de LPNA et de lumière réfléchie (LR) ; (B) Cristaux cubiques et octaédriques dans des loges d'un test calcaire (MEB, électrons rétrodiffusés) ; (C) Pyrites dans les loges d'un test de foraminifère (LPNA) ; (D) Amas framboïdaux comblant entièrement un test calcaire dissous (MEB, électrons rétrodiffusé) ; (E) Gros plan sur un amas framboïdal (MEB, électrons secondaires). Noter la forme octaédrique des cristaux. (F) Amas faisant penser à des restes de bactéries (flèche blanche) autour d'un framboïde.

2.5.2.2. Dolomites

2.5.2.2.1 Dolomite disséminée dans les sédiments

La dolomite apparaît principalement sous la forme de ciment dolomitique concentré au niveau des concrétions. La pétrographie MEB montre également la présence de cristaux de dolomite rhomboédriques diagénétiques dans les marnes qui sont disséminés (**Figure 2.10**) ou rassemblés sous la forme de petits agrégats (10-100 µm environ), ou comblent rarement les loges de tests calcaires.

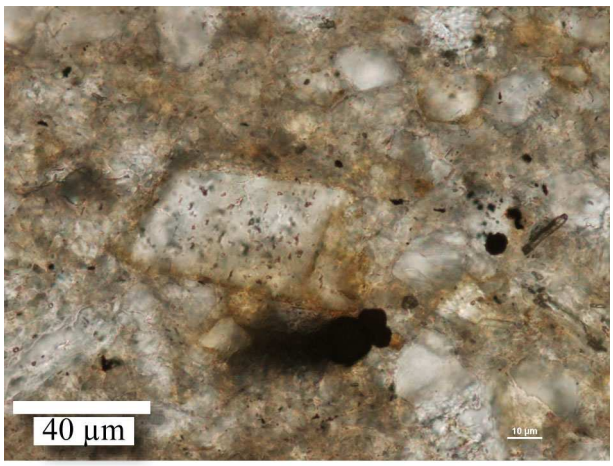


Figure 2.10. Rhomboèdre de dolomite riche en inclusions fluides, isolé dans les marnes (*El Senal*). LPNA.

Les cristaux rhomboédriques isolés ont des concentrations en Fe (2300 à 7000 ppm) comparables à celles des dolomites composant la matrice des concrétions carbonatées (**Figure 2.15** ; **Tableau 2.2**). Les cristaux rassemblés en agrégats ont des teneurs en Fe très variables (de 1360 à 60700 ppm). Les cristaux intragranulaires sont assez riches en Fe (12000 à 28000 ppm). La présence de cristaux de dolomite dans les marnes peut expliquer les teneurs en magnésium qui y sont observées à partir de mesures à l'EDS et qui nous avaient amenés à supposer la présence de calcite magnésienne dans les marnes (publication 1). Les études DRX montrent l'absence totale de calcite magnésienne, mais une teneur en dolomite pouvant représenter jusqu'à 8% des carbonates (le reste étant représenté uniquement par la calcite).

2.5.2.2.2 Dolomite des concrétions

Les dolomites constituant la phase principale des concrétions (taille ≈ 2 à 10 µm) apparaissent sous la forme de cristaux subautomorphes à automorphes rhomboédriques équigranulaires (fabrique hypidiotopique à idiotopique) (**Figure 2.12 A, B, C, D**) entre lesquels une porosité résiduelle importante peut être observée. Ces dolomites (D1), qui ont une luminescence jaune à la cathodoluminescence (CL) (**Figure 2.12 E, F**), ont une composition constante avec une teneur moyenne en Fe de 6500 ppm (**Figure 2.15** ; **Tableau 2.2**). La teneur en Ca des dolomites D1 (%Ca, soit Ca/(Ca+Mg) x 100 avec Ca et Mg en proportion molaire) varie entre 49 à 59%.

Les valeurs isotopiques (C et O) des dolomites D1 (**Figure 2.11 ; Tableau 2.3**) donnent des valeurs en $\delta^{13}C$ très variables (-14 à +9‰), avec une valeur moyenne de 1,5‰ en incluant les données présentées dans la publication 1. Les valeurs les plus extrêmes, de -14,2‰ à 9‰, sont obtenues à *Biñas d'Ena*, tandis que les valeurs obtenues dans des concrétions des champs *El Senal* et *Barranco Espuña* sont toutes proches de +5 à +7‰. Les valeurs $\delta^{18}O$ (-4.4 à 0‰)

sont disséminées autour d'une valeur moyenne de -1,6‰ avec 70% des mesures montrant des valeurs comprises entre supérieures à -2,5‰, ce qui correspond à des températures de précipitation de 27 à 52°C en considérant une source marine eau $\delta^{18}O$ égal à 0‰ (V-SMOW) (Hudson et Anderson, 1989).

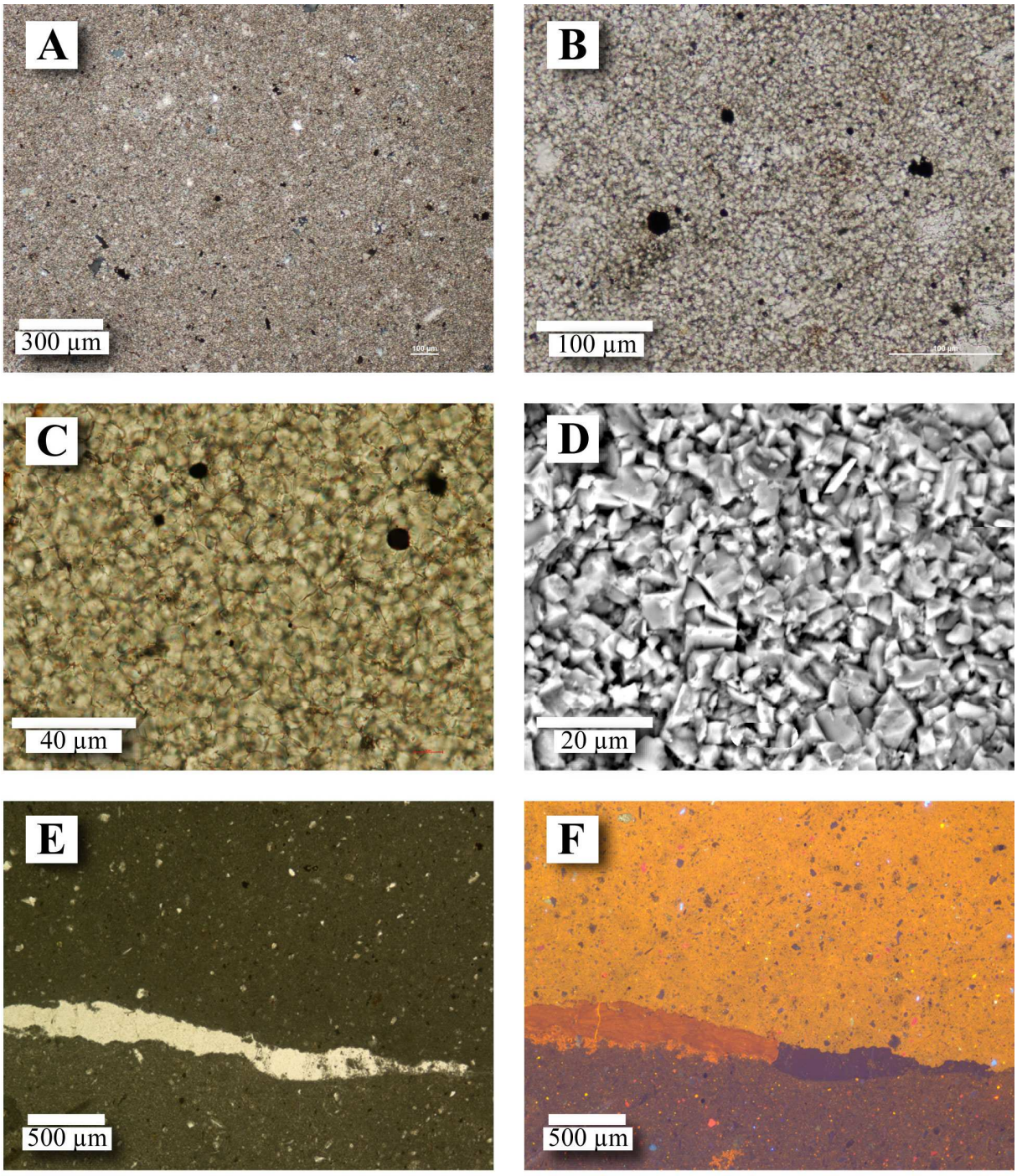


Figure 2.12. (A) à (C) : vues en lame mince (LPNA) de la matrice dolomitique (D1) des concrétions à travers un grossissement de plus en plus important. Remarquer la texture hypidiotopique et la présence plus faible de grains détritiques grossiers (quartz, calcites) par rapport aux marnes (El Senal). (D) Vue au MEB (électrons secondaires) des rhomboèdres D1 sur cassure fraîche (Biñas d'Ena) (E), (F) : vues en LPNA (E) et CL (F) d'une fracture remplie de calcite rousse (orange foncé en CL) et de célestine (violet en CL), séparant la matrice dolomitique D1 (en haut, jaune en CL) du contenu d'un conduit à barytines tabulaires rempli de célestine néomorphique (violet, en bas). Biñas d'Ena.

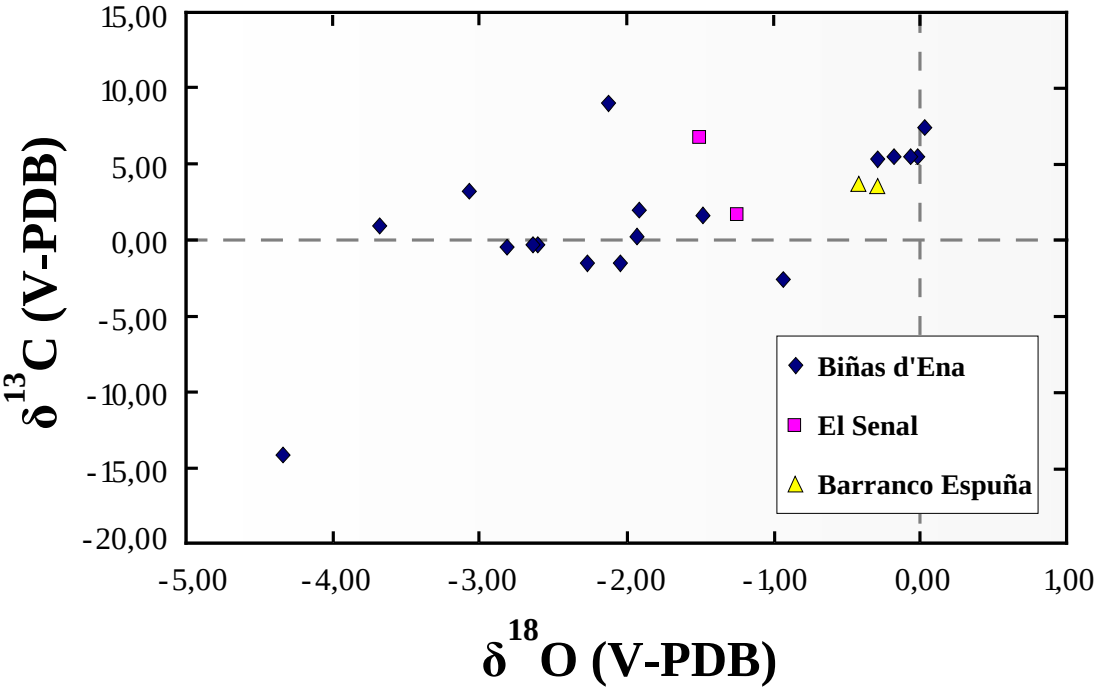


Figure 2.11. Diagramme des valeurs isotopiques (carbone, oxygène) de la matrice dolomitique des concrétions (D1). La valeur isolée ($\delta^{13}C$ = -14,2‰ ; $\delta^{18}O$ = -4,3‰) correspond à une concrétion de Biñas d'Ena.

Lithologie	Ciment	N		Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Concrétions	D1	66	MOYENNE	118976	4557	221205	216	6549	0	87
			MAX	132464	18737	246216	1031	22297	0	1022
			MIN	102674	0	198675	0	152	0	0
Concrétions	D2	26	MOYENNE	123572	2268	218946	449	7505	0	218
			MAX	132358	11237	228635	2010	38644	0	1173
			MIN	90008	0	213885	0	128	0	0
Concrétions	D3	28	MOYENNE	84007	4979	225353	904	53733	0	172
			MAX	119750	16441	295607	1866	88805	0	1407
			MIN	53848	0	208672	0	3377	0	0
Concrétions	D4	10	MOYENNE	87662	1419	222376	1134	53547	0	144
			MAX	101915	10359	243588	2064	62323	0	588
			MIN	72426	0	202658	425	40577	0	0
Marnes	Détritique	3	MOYENNE	127165	182	220383	183	341	0	45
			MAX	130488	303	222199	548	1024	0	134
			MIN	124616	75	216971	0	0	0	0
Marnes	D1?	3	MOYENNE	127304	1465	216420	0	4104	0	260
			MAX	129033	4054	216792	0	7090	0	465
			MIN	125638	13	215893	0	2259	0	0
Marnes	Dans fossile	2	MOYENNE	107049	4065	223244	354	20225	0	320
			MAX	110089	6300	232872	407	28359	0	640
			MIN	104009	1831	213617	300	12092	0	0
Marnes	Agrégat	3	MOYENNE	105963	821	233724	115	23217	0	41
			MAX	117035	1755	250359	311	60747	0	165
			MIN	92943	0	210246	5	1364	0	0

Tableau 2.2. Compositions moyenne, maximale et minimale des différents ciments de dolomites des marnes et concrétions. Le détail des compositions est présenté dans l'**Annexe 1**.

Nom initial	Champ	Type d'échantillon	Type de ciment	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
PR19 int	Biñas d'Ena	Intérieur concrétion plate	Dolomite D1	9,02	-2,12
PR19 ext	Biñas d'Ena	Bordure concrétion plate	Dolomite D1	3,26	-3,07
PR31	Biñas d'Ena	Bordure de concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	0,17	-1,92
PR38	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	5,55	-0,02
ES20	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	5,32	-0,29
Pr4	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	-0,28	-2,60
Pr12	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	-0,53	-2,81
Pr34	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	-14,16	-4,34
Pr15	Biñas d'Ena	Concrétion complexe-cylindrique	Dolomite D1	-2,61	-0,93
ES11a	Biñas d'Ena	Concrétion stocky	Dolomite D1	7,39	0,03
Pr5	Biñas d'Ena	Concrétion stocky	Dolomite D1	-1,52	-2,05
disque milieu	Biñas d'Ena	Intérieur concrétion stocky	Dolomite D1	5,56	-0,18
disque ext	Biñas d'Ena	Bordure concrétion stocky	Dolomite D1	5,57	-0,07
Pr3 bordure conduit	Biñas d'Ena	Bordure concrétion plate	Dolomite D1	-0,24	-2,63
Pr10 milieu	Biñas d'Ena	Concrétions cylindrique (intérieur)	Dolomite D1	1,93	-1,92
Pr10 extérieur	Biñas d'Ena	Concrétion cylindrique (bordure)	Dolomite D1	0,85	-3,68
Y1 intérieur	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire (centre)	Dolomite D1	-1,27	-2,23
Y1 milieu	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire (intermédiaire)	Dolomite D1	-1,12	-2,11
Y1 extérieur	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire (bordure)	Dolomite D1	-2,00	-2,72
ELS1	El Senal	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	1,62	-1,48
ELSa	El Senal Sud	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	1,69	-1,24
Bea	Barranco Espuña	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	3,81	-0,41
Beb	Barranco Espuña	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	3,63	-0,28
Pr5	El Senal	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	-1,56	-2,27
BBES	El Senal	Concrétion ovoïde	Dolomite D1	6,77	-1,49
PR38	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Dolomite D1+D2+D3	-1,15	-3,78
ES20	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Dolomite D1+D2+D3	0,45	-3,20
centre disque	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Dolomite D1+D2+D3	0,09	-7,65
MH1-008	Biñas d'Ena	Marnes (roche totale)	Calcites C2a	0,55	-6,12
MV-096	Biñas d'Ena	Marnes (roche totale)	Calcites C2a	-1,27	-5,46
PR19D1???	Biñas d'Ena	Marnes (roche totale)	Calcites C2a	0,38	-6,63
ESMV9	Biñas d'Ena	Marnes (roche totale)	Calcites C2a	0,18	-6,27
STR1	Biñas d'Ena	Calcites de fractures tectoniques	Calcite C2b	-1,87	-5,63
FPR19	Biñas d'Ena	Calcites de fractures tectoniques	Calcite C2b	1,49	-7,22
FES4?	Biñas d'Ena	Calcites de fractures tectoniques	Calcite C2b	0,27	-6,67
STR2	El Senal	Calcites de fractures tectoniques	Calcite C2b	-1,95	-6,72
PR28 ou 19	Biñas d'Ena	Calcite rousse rhombique dans fractures septariennes	Calcite C3a	0,42	-8,91
Y1	Biñas d'Ena	Calcite rousse scalénoédrique dans petites concrétions tubulaires	Calcite C3a	-2,71	-8,51
YGBE1	Barranco Espuña Gauche	Calcite rousse scalénoédrique dans petites concrétions tubulaires (interne)	Calcite C3a	-1,92	-7,34
YGBE2	Barranco Espuña Gauche	Calcite rousse scalénoédrique dans petites concrétions tubulaires (externe)	Calcite C3a	-2,26	-8,84
YPR4	Barranco Espuña Gauche	Calcite rousse scalénoédrique dans petites concrétions tubulaires (externe)	Calcite C3a	-2,40	-8,85
CRPR1	Biñas d'Ena	Calcites rousses radiales	Calcite C3a	-0,96	-8,39

Tableau 2.3. Valeurs des isotopes de l'oxygène et du carbone pour les carbonates étudiés dans lke delta du Sobrarbe.

2.5.2.2.3. Dolomites des *conduits*

Lors de l'étude préliminaire (publication 1) des traces de bioturbations altérées par la diagenèse (conduit*s* à barytine) ont été observées dans plusieurs concrétions de Biñas d'Ena. Les conduits ont par la suite été observés dans tous les champs étudiés. Ils présentent une organisation interne et une minéralogie très proche de la description qui en a été donnée à *Biñas d'Ena*. Par ailleurs, ils contiennent des dolomites rhomboédriques automorphes majoritairement isolées (texture non-équigranulaire, fabrique porphyrotopique), pouvant atteindre de grandes tailles (jusqu'à 80 µm) et qui résultent de la croissance successive de plusieurs générations de dolomite. La première génération est constituée de rhomboèdres de dolomite (D2), situés au centre des cristaux et qui remplacent les dolomites D1 par recristallisation. A la cathodoluminescence, elles apparaissent rouge très foncé à rouge brillant (**Figure 2.13 B,D**). La génération suivante (D3) se présente sous la forme d'une surcroissance syntaxiale autour des rhomboèdres D2 (**Figure 2.13 E,F**) qui apparaît éteinte à rouge foncé en CL. Au MEB, la génération D3 est en détail composée d'une multitude de bandes montrant de légères variations de teinte (**Figure 2.14**). La limite entre la génération D2 et la génération D3 est souvent très irrégulière, alors que les bandes de croissance sont régulières et suivent la forme rhomboédrique du cristal. L'irrégularité de la limite D2/D3 témoigne de processus de dissolution partielle ou de recristallisation de D2 lors de la croissance de D3.

Les dolomites D2 et D3 sont plus riches en Fe que les dolomites D1 (**Figure 2.15 ; Tableau 2.2**), avec des concentrations moyennes de 7980 ppm (D2) et 53700 ppm (D3). Les dolomites D3 ont ainsi une composition se rapprochant de l'ankérite. Si la teneur en Fe des dolomites augmente du cœur vers le bord (de D2 à D3), dans le détail la teneur en Fe diminue légèrement sur la bande la plus externe dans les rhomboèdres les plus volumineux**.**

Les valeurs des rapports isotopiques des conduits à barytine (Table 1 de la publication 1) peuvent être interprétées comme un mélange de dolomites D1 à D3 (± calcite) car la séparation physique des 3 ciments pour l'analyse n'est pas possible à cause leur trop faible taille. Les températures obtenues avec les valeurs de $\delta^{18}O$ vont de 48 à 75°C.

2.5.2.2.4. Dolomites ferreuses tardives

Des dolomites ferreuses xénomorphes (D4) sont remplissent parfois la porosité résiduelle entre les dolomites D1 et les dolomites D2-D3. Elles sont donc postérieures aux dolomites D3 mais ont la même composition que celles-ci (**Annexe 1**).

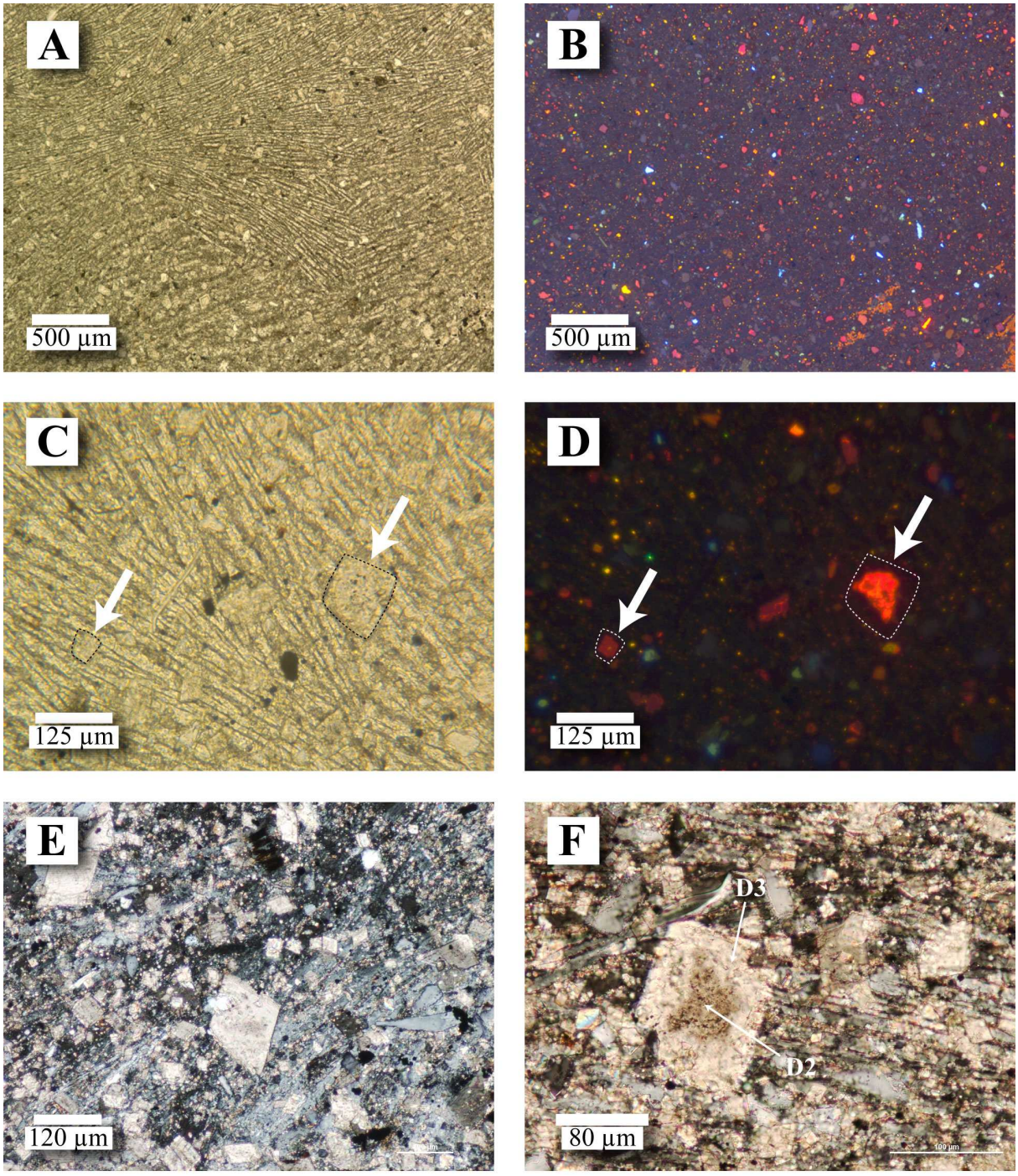


Figure 2.13. (A), (B) : Vue en lame mince en LMNA (A) et CL (B) de la texture du remplissage des conduits à barytine tabulaires. (El Senal). Les nombreux rhomboèdres de dolomite D2 et D3 (marron clair en LMNA, rouge/rose en CL) sont entourés par des baguettes de célestine poecelitique néomorphique (violet en CL). (C), (D) : vue plus rapprochée des dolomites D2/D3 en LPNA (C) et CL (D). Seule la génération D2 aux bordures (*suite de la page précédente*) irrégulières est luminescente en CL en raison d'une teneur en Fe plus faible. (E), (F) : Vues en LPNA des dolomites D2/D3. La génération D2 présente un cœur gris et riche en inclusions fluides.

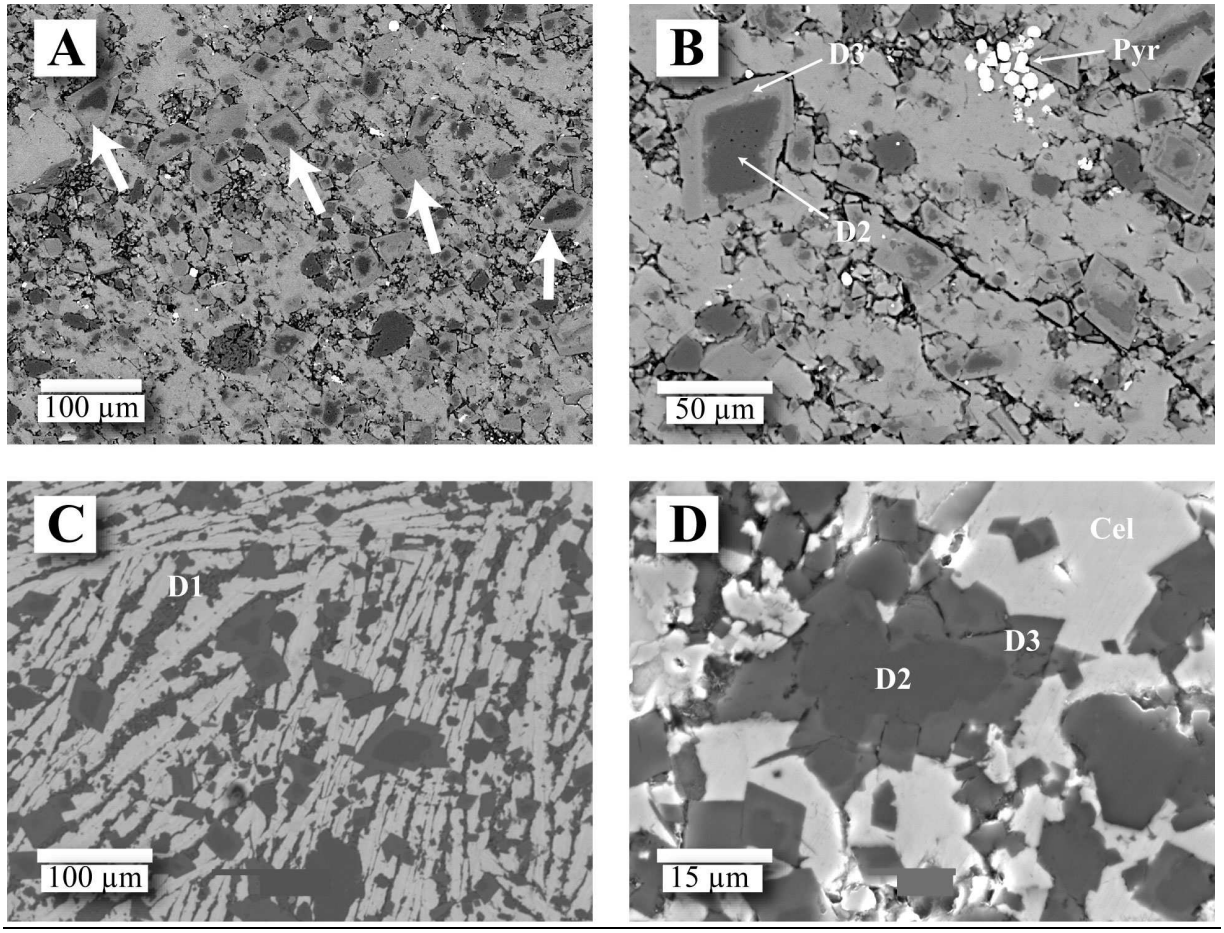


Figure 2.14. (A), (B) Vues au MEB (électrons rétrodiffusés) de dolomites D2/D3 (El Senal). Les dolomites sont entourées de calcite télogénétique (C4 ; gris clair) ayant remplacé la célestine poecelitique. La génération D2, plus pauvre en Fe, apparaît en gris foncé et est souvent partiellement dissoute au profit de la génération D3. On distingue aussi des pyrites automorphes (Pyr); (C), (D). Cristaux de dolomite D2/D3 (MEB, électrons rétrodiffusés (C) et secondaires (D)) entourés de baguettes de célestine poecelitique entre lesquelles sont visibles des petits rhomboèdres D1 (El Senal).

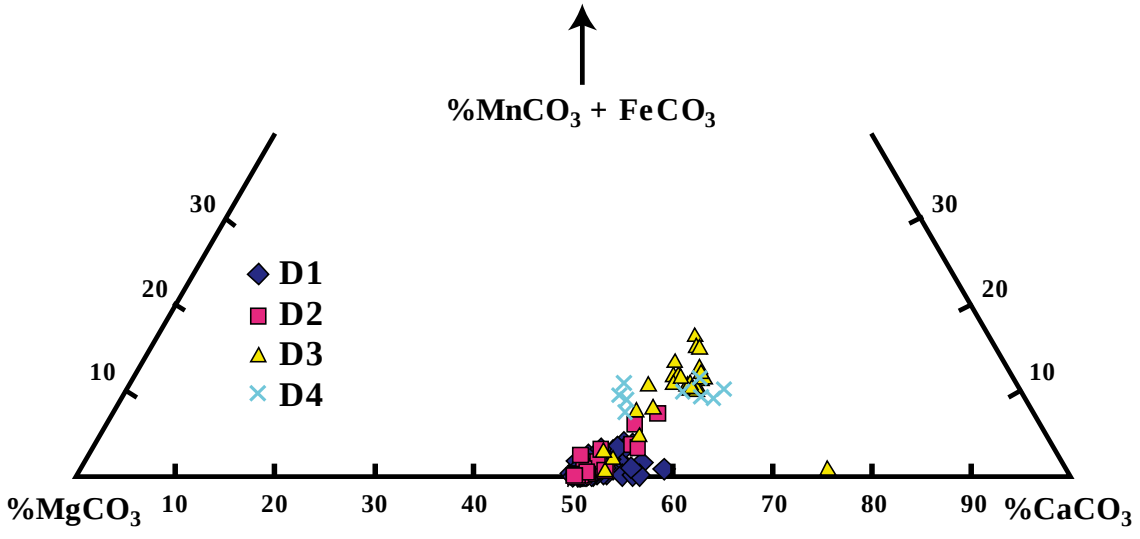


Figure 2.15. Composition modale des différentes générations de dolomites observées dans les marnes et concrétions

2.5.2.3. Calcites

Plusieurs générations de calcites observées dans les concrétions (calcites rousses, calcites comblant des fractures tectoniques) à *Biñas d'Ena*, ont été retrouvées dans tous les affleurements mais sans l'organisation dans l'espace qui est remarquée à *Biñas d'Ena*. D'autres générations de calcite ont également été observées dans la majorité des affleurements étudiés. Les compositions des différentes générations de calcite obtenues à l'aide de la microsonde électronique sont visibles sur la **Figure 2.16** ainsi que dans la l'**Annexe 2.**

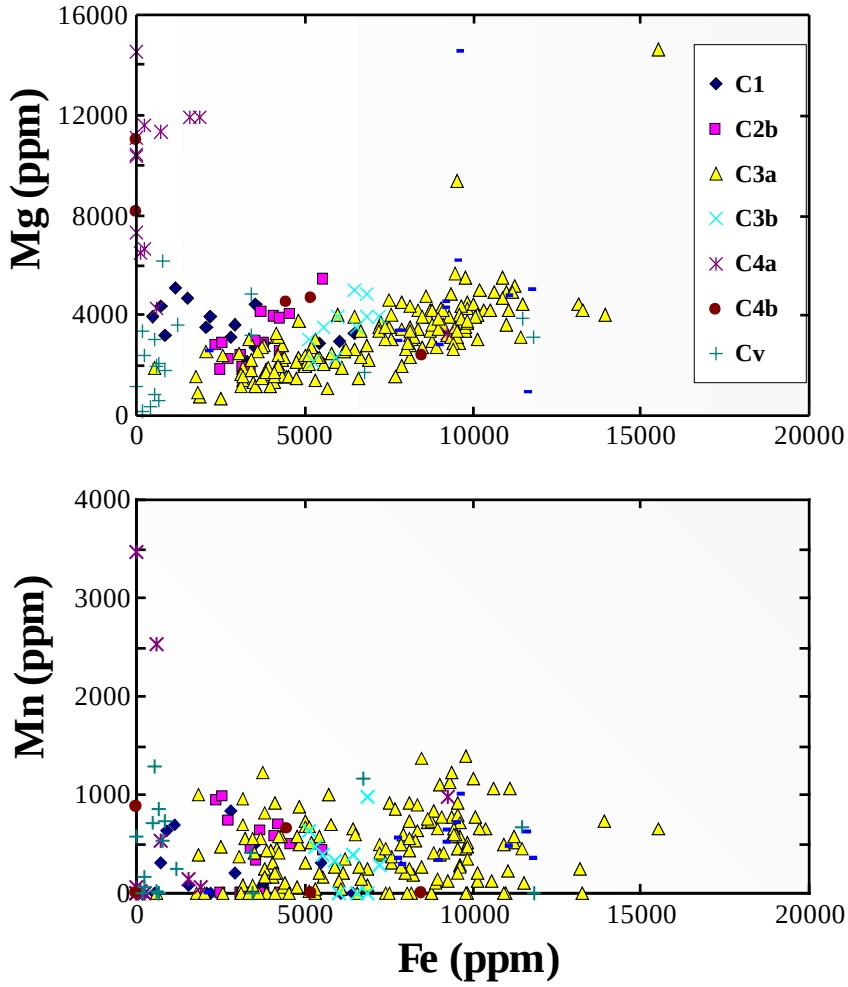


Figure 2.16. Concentrations en Mg, Mn et Fe des différentes générations de calcites observées dans les marnes et les concrétions

2.5.2.3.1. Calcites remplaçant les microfossiles

Les observations microscopiques des marnes mettent en évidence des signes de recristallisation des calcites biogéniques lors de l'enfouissement. Les parois initialement aragonitiques ou calcitiques des gastéropodes et foraminifères ont été remplacées par de la calcite sans limites de grains apparentes (**Figure 2.18A**). Cette génération de calcite diagénétique (C1) semble être la première à se former au cours de l'enfouissement. Elle possède une composition largement différente de tous les autres ciments de calcite (**Figure 2.16 ; Tableau 2.4**), caractérisée par une faible teneur en Mg et Fe, et une teneur en Mn

importante. La faible fréquence de tests dans les marnes a compliqué l'analyse des ciments y compris pour les isotopes stables que nous n'avons pas pu analyser.

Ciment	N		Mg ppm	Si ppm	Ca ppm	Mn ppm	Fe ppm	Sr ppm	Ba ppm
C1	16	MOYENNE	3546	7167	378535	228	2933	0	69
		MAX	5050	25615	394028	833	6456	0	731
		MIN	2167	478	365023	0	509	0	0
C2b	16	MOYENNE	3008	776	385635	390	3588	0	114
		MAX	5445	11090	402366	974	5542	0	620
		MIN	1736	0	366780	0	2361	0	0
C3a	220	MOYENNE	3252	504	384051	461	7343	0	34
		MAX	14585	13929	488516	1392	15520	0	1395
		MIN	655	0	332173	0	570	0	0
C3b	10	MOYENNE	3625	9	381502	351	6191	0	0
		MAX	5041	75	397405	986	7238	0	0
		MIN	2140	0	375290	0	5164	0	0
C4a	13	MOYENNE	9313	35	395569	599	1131	0	20
		MAX	14508	196	422396	3460	9241	0	187
		MIN	3291	0	369560	0	0	0	0
C4b	5	MOYENNE	6138	261	387212	306	3619	0	152
		MAX	11023	1224	398198	875	8473	0	760
		MIN	2412	0	369781	0	0	0	0

Tableau 2.4. Compositions moyenne, maximale et minimale des différents ciments de calcites des marnes et concrétions. Le détail des compositions est présenté dans l'**Annexe 2**.

2.5.2.3.2. Calcite microsparitique (recristallisation des marnes)

Un indice de recristallisation des composants carbonatés de la matrice des marnes est apporté par la présence de calcite microsparitique (C2a) en remplacement la micrite initiale (**Figures 2.10 et 2.18B**). L'analyse de la composition de ce ciment n'a pas donné de résultats exploitables, en raison de la présence d'argiles entre les grains. Les analyses d'isotopes du carbone et de l'oxygène des marnes sur roche totale réalisées à *Biñas d'Ena* (**Table 1** de la publication 1 et **Figure 2.17**) sont majoritairement influencées par ce ciment et indiquent des températures de précipitation de 43 à 49°C.

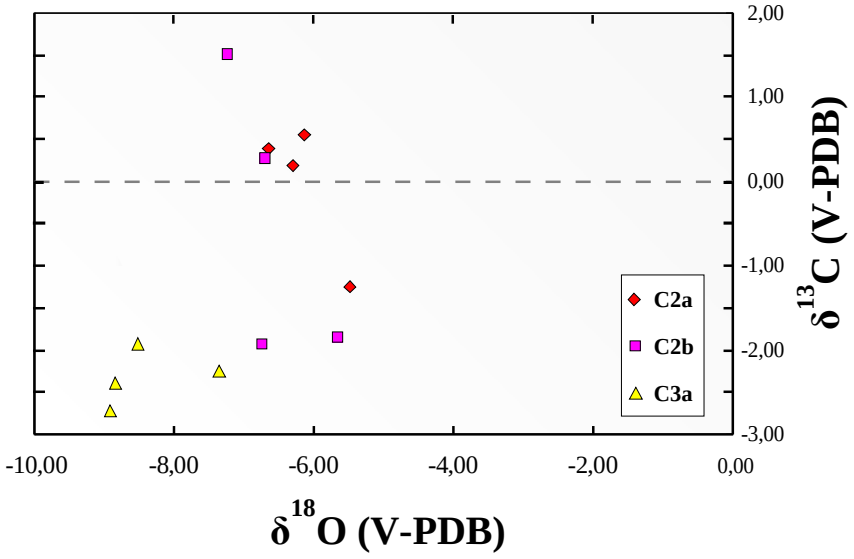


Figure 2.17. Diagramme des valeurs isotopiques (carbone, oxygène) des calcites de la matrice marneuse (C2a), des fractures tectoniques (C2b) et des calcites rousses (C3a).

Figure 2.18. (A) : Vues des calcites C1 remplaçant les parois de tests calcaires (LPNA, El Senal) ; (B) Texture pseudo-microsparitique de la matrice C2a des marnes (LPNA), indiquant probablement la recristallisation de la micrite initiale (El Senal); (C) Observation d'une fracture tectonique (LPA) comblée par de la calcite C2b et de la célestine (Cel). Remarquer la variété de tailles des calcites témoignant de recristallisation (Biñas d'Ena); (D) Détail d'une zone de déformation cisaillante au sein d'une fracture (LPA). La recristallisation des calcites dans la bande cisaillante montre que plusieurs évènements de déformation ont eu lieu. (E) Inclusions fluides biphasées dans les calcites C2b. Elles sont rares et souvent isolées.

2.5.2.3.3. Calcites comblant les fractures tectoniques

Ces calcites (C2b) sont retrouvées dans toute la zone d'étude, au sein de fractures tectoniques recoupant les marnes et présentant des fibres (*slickensides*) avec deux orientations (E-W et N-S) pouvant être trouvées dans la même fracture. Les calcites sont souvent déformées le long de zones de cisaillement d'épaisseur millimétrique, dans lesquels des textures microsparitiques attribuées à de la recristallisation sont communes (**Figure 2.18 C, D**). De nombreux cristaux massifs ont des sous-joints visibles et une extinction ondulée. L'orientation de la fabrique (axe d'allongement des grains oblique par rapport aux épontes) indique une croissance durant la déformation, probablement de nature transtensive (Mansurbeg et al., 2009).

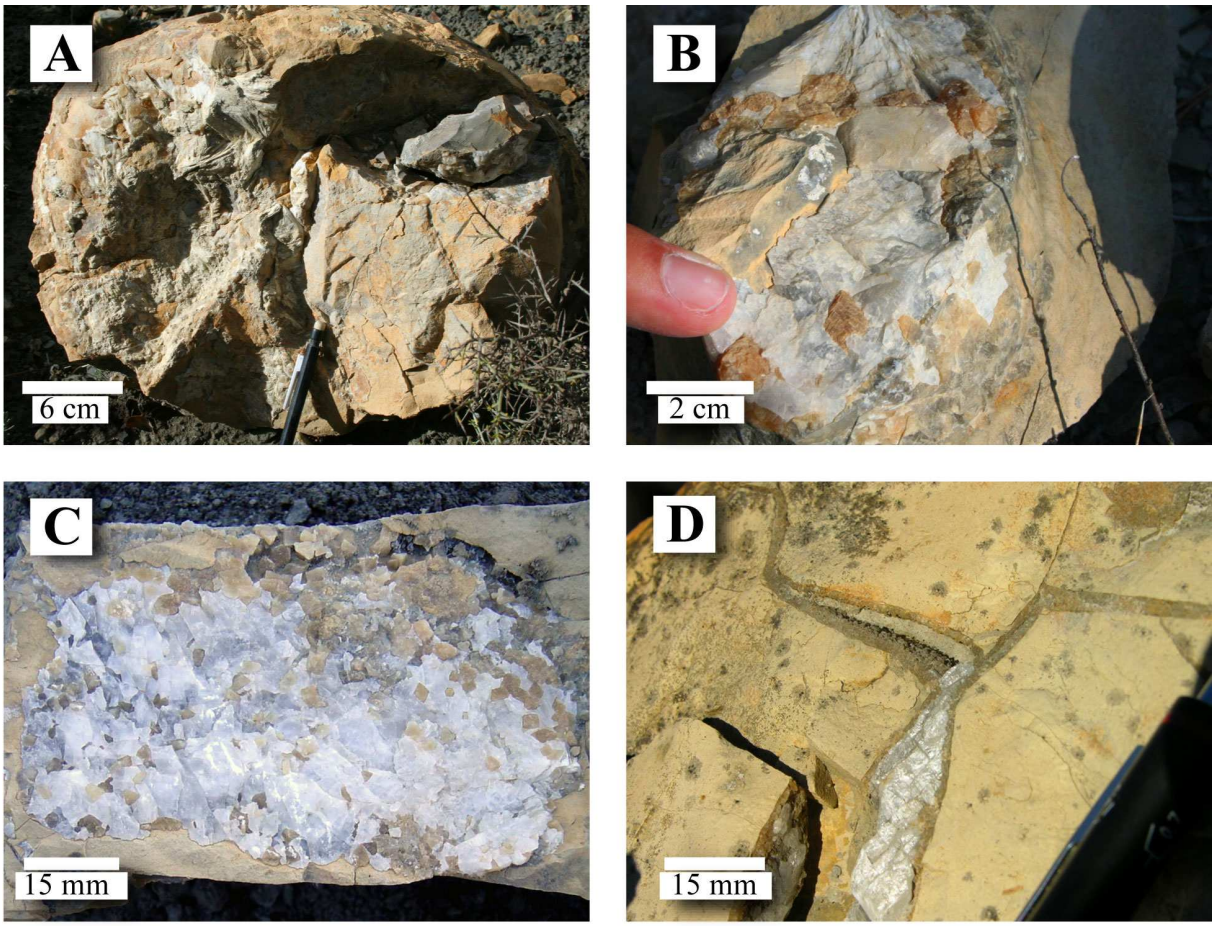


Figure 2.19. Exemples de textures macroscopiques de calcites rousses (C3a) observées sur le terrain. (A) Concrétion septarienne ovoïde contenant des calcites rousses et des gerbes de célestine (El Senal) ; (B) Cristaux centimétriques rhomboédriques de calcite rousse dans une fracture septarienne (Barranco Espuña Droite) comblée par de la célestine blanche ; (C) Agrégats de cristaux millimétriques rhomboédriques (Biñas d'Ena) et célestine; (D) Plaquage de cristaux scalénoédriques (en dent de chien) perpendiculaires aux épontes de fractures septariennes. La célestine blanche comble la fracture.

Les calcites C2b ont une teneur en Mg légèrement supérieure et une composition en Fe légèrement inférieure à celles des calcites rousses (*brown calcites*) (**Figure 2.16 ; Table 2.4**) et des valeurs isotopiques similaires aux valeurs obtenues pour les marnes (roche totale) (**Figure 2.17**). Un échantillon provenant de *Biñas d'Ena* montre des valeurs isotopiques légèrement différentes ($\delta^{13}C$ = +1,49‰; $\delta^{18}O$ = -7,22‰) ce qui peut indiquer que les fractures ne sont pas le fait d'un évènement tectonique unique. Les valeurs de $\delta^{18}O$ indiquent des températures de précipitation de 44 à 53°C.

28 mesures microthermométriques ont pu être réalisées sur ces calcites, dans des inclusions fluides biphasées (Liquide (L) + Vapeur (V)) isolées ou par groupes de 3-4 inclusions de taille inférieure à 20 µm (**Figure 2.18E**). La déformation subie par de nombreuses inclusions (*stretching*) est évidente : après un cycle de refroidissement (Tg comprise entre -45 et -50°C) la bulle de vapeur ne réapparait qu'à des températures supérieures à 150°C durant le chauffage. En raison de la présence de nombreuses inclusions solides diminuant la clarté du cristal là où les inclusions fluides ont été observées, la détermination de la température eutectique des inclusions biphasées s'est révélée très délicate puisque seules 7 Te, peu fiables, ont pu être mesurées ; elles varient entre -35°C et -26°C. Elles ne permettent pas de déterminer le sel majoritaire après NaCl. Les calcites C2b

échantillonnées à Biñas d'Ena ont des valeurs de Tfg de -3°C. Les valeurs de Tfg obtenues sur des calcites d'El Senal sont les plus élevées de tous les ciments étudiés avec des valeurs comprises entre -2,9 et -5,8°C. Les salinités déterminées à l'aide du logiciel BULK (Bakker, 2003) (équivalent NaCl) varient entre 47 et 87‰.

2.5.2.3.4. Calcites rousses

La présence des calcites rousses millimétriques (C3a) (*brown calcites* de la publication 1) dans des fractures septariennes de concrétions est relevée dans tous les champs où des fractures septariennes ont été observées : *Droite Barranco Espuña* (**Figure 2.19B**), *El Senal* (**Figure 2.19A**), *Biñas d'Ena* (**Figure 2.19 C,D**) et *Sud*. On les retrouve également dans les conduits centraux de petites concrétions tubulaires à *Biñas d'Ena* (Figure 8 de la publication 1) et à *Gauche Barranco Espuña*. Les calcites rousses sont toujours les premiers ciments comblant vides et fractures dans les concrétions. Elles ont des morphologies et des textures variant selon les structures qui les contiennent :

- dans les fractures septariennes, les cristaux sont millimétriques (jusqu'à 10-15mm dans le champ *Droite Barranco Espuña*), isolés, et de forme en lame à terminaison scalénohédrique ou rhombique (**Figure 2.20 A, B**) et ont souvent des faces courbes et une extinction roulante. Dans les fractures septariennes de certaines concrétions, les fabriques de comblement de vides et de fractures sont imbriquées. Dans d'autres, des cristaux qui ont une texture sparitique et massive ont été rattachés à la génération des calcites rousses en raison de leur similarité de composition et de luminescence.
- dans les conduits centraux de petites concrétions tubulaires, les cristaux ont une morphologie en lames à équigranulaire le long du substrat, et une forme scalénoédrique vers le centre (Figure 9, publication 1 et **Figure 2.21**). La couleur des cristaux en scalénoèdre peut évoluer du roux vers le blanc, mais cette variation n'est pas toujours observée. Des cristaux granulaires à massifs, de teinte marron à blanc, sont aussi rarement observés dans le champ *Sud*.
- les calcites rousses peuvent remplacer les dolomites D1 à D3 dans certaines concrétions d'*El Senal* et *Biñas d'Ena* (**Figure 2.20 C,D**). Elles ont une texture fibreuse radiale, sont riches en inclusions solides et situées dans le prolongement de fractures comblées par des calcites rousses scalénoédriques ou rhomboédriques.
- des fractures apparues après le remplacement des dolomites par les calcites rousses radiales sont comblées par des petites calcites granulaires (**Figure 2.20 C,D**) (C3b) éteintes sous la CL. Elles présentent une composition intermédiaire entre les calcites rousses comblant les fractures et les calcites rousses comblant les conduits de concrétions tubulaires (**Figure 2.16 ; Tableau 2.4**).
- de rares cavités peuvent être remplies par de la calcite. Les analyses de composition les rattachent aux calcites rousses (**Figure 2.17 ; Tableau 2.4**).

Sous la cathodoluminescence, les calcites rousses sont quasiment éteintes en raison de teneurs en Fe élevées. Sur les calcites rousses comblant des tunnels centraux de concrétions tubulaires, des temps d'exposition importants permettent de distinguer deux séquences successives (CL1 et CL2) composées chacune de 2 bandes (orange foncé puis jaune/orange) suivies par une troisième (orange très foncé, CL3) (**Figure 2.21**). Les 2 dernières séquences ne sont observées que quand les cristaux ont une couleur blanche. Sur les calcites rousses comblant les fractures, la luminescence augmente progressivement de l'orange foncé vers le jaune/orange foncé, mais les zonations sont moins marquées (**Figure 2.20 A,B**). Les calcites fibreuses radiales ont une couleur orange très foncé en CL (**Figure 2.20 C,D**).

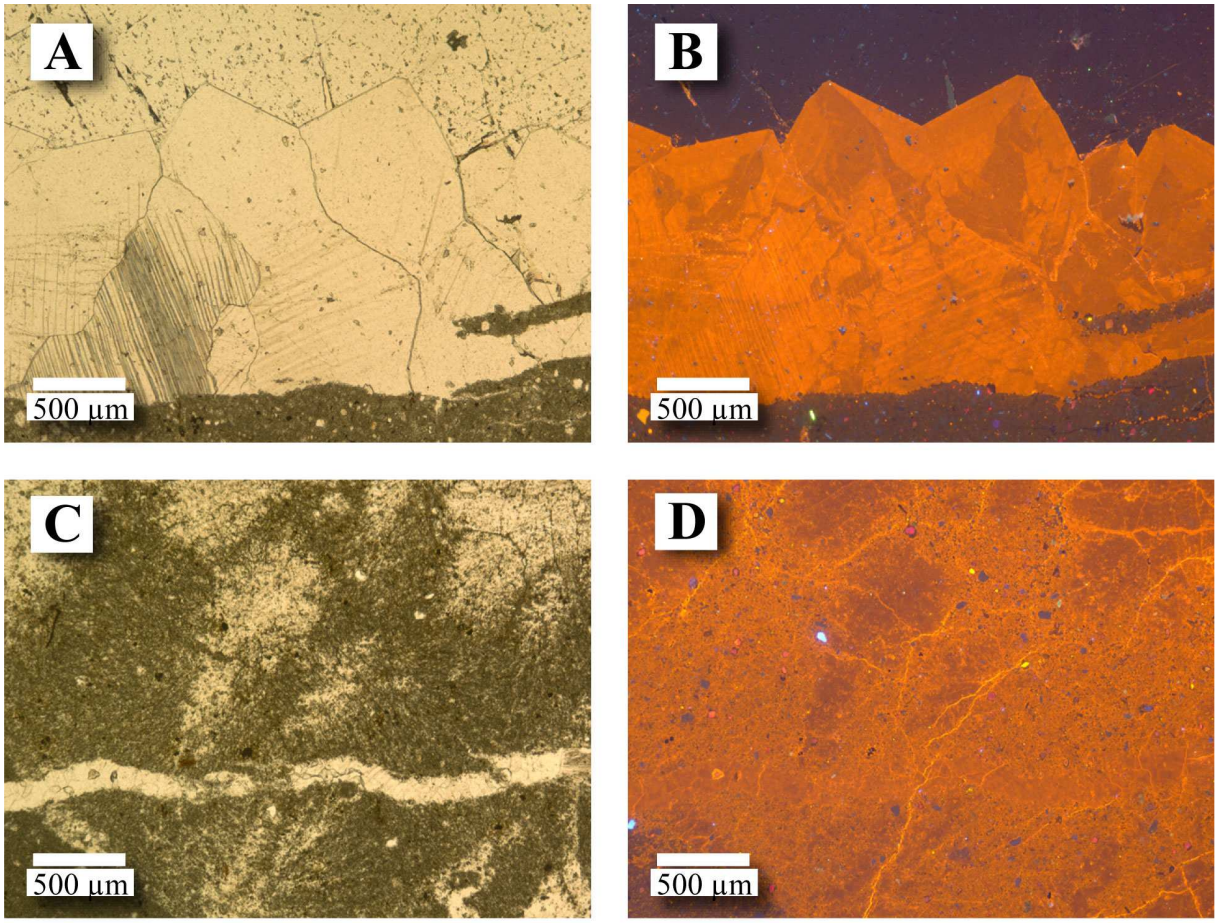


Figure 2.20. (A), (B) : Vue en lame mince ((A), LPNA et (B), CL) de calcites rousses en lames à terminaison scalénoédriques (Biñas d'Ena). Les zonations complexes en CL ne permettent pas de distinguer clairement plusieurs phases de croissance ; (C), (D) : calcites rousses fibreuses radiales (C3a) remplaçant la matrice dolomitique, recoupées par une fracture comblée également de calcite rousse (C3b). Les similarités de composition entre les deux types de calcites (figure 3.20) se traduisent par des colorations proches en CL.

Les teneurs en Fe, Mg et Mn des calcites C3 sont bien corrélées (**Figure 2.16 ; Tableau 2.4**). Les calcites rousses qui comblent les fractures septariennes ont des teneurs en Mg et Fe inférieures aux teneurs observées sur la première séquence de CL des calcites. Elles ont en revanche une composition identique aux calcites, comblant les conduits centraux, analysées dans les 2ème et 3ème séquences de CL.

Les calcites rousses comblant les fractures septariennes ou radiales ont des valeurs isotopiques en carbone ($\delta^{13}C$ = +0,4 et -1‰) (**Figure 2.17 ; Tableau 2.3**) légèrement plus élevées que les calcites comblant des conduits centraux de concrétions tubulaires ($\delta^{13}C$ = -2,7 et -1,9‰). Les valeurs de $\delta^{18}O$ sont par contre très proches dans tous les types de calcites C3, avec des valeurs comprises entre -8,8 et -7,3‰. Elles indiquent des températures de précipitation de 54 à 64°C.

En raison de leur faible taille (< 5µm), les inclusions fluides n'ont pas pu être analysées.

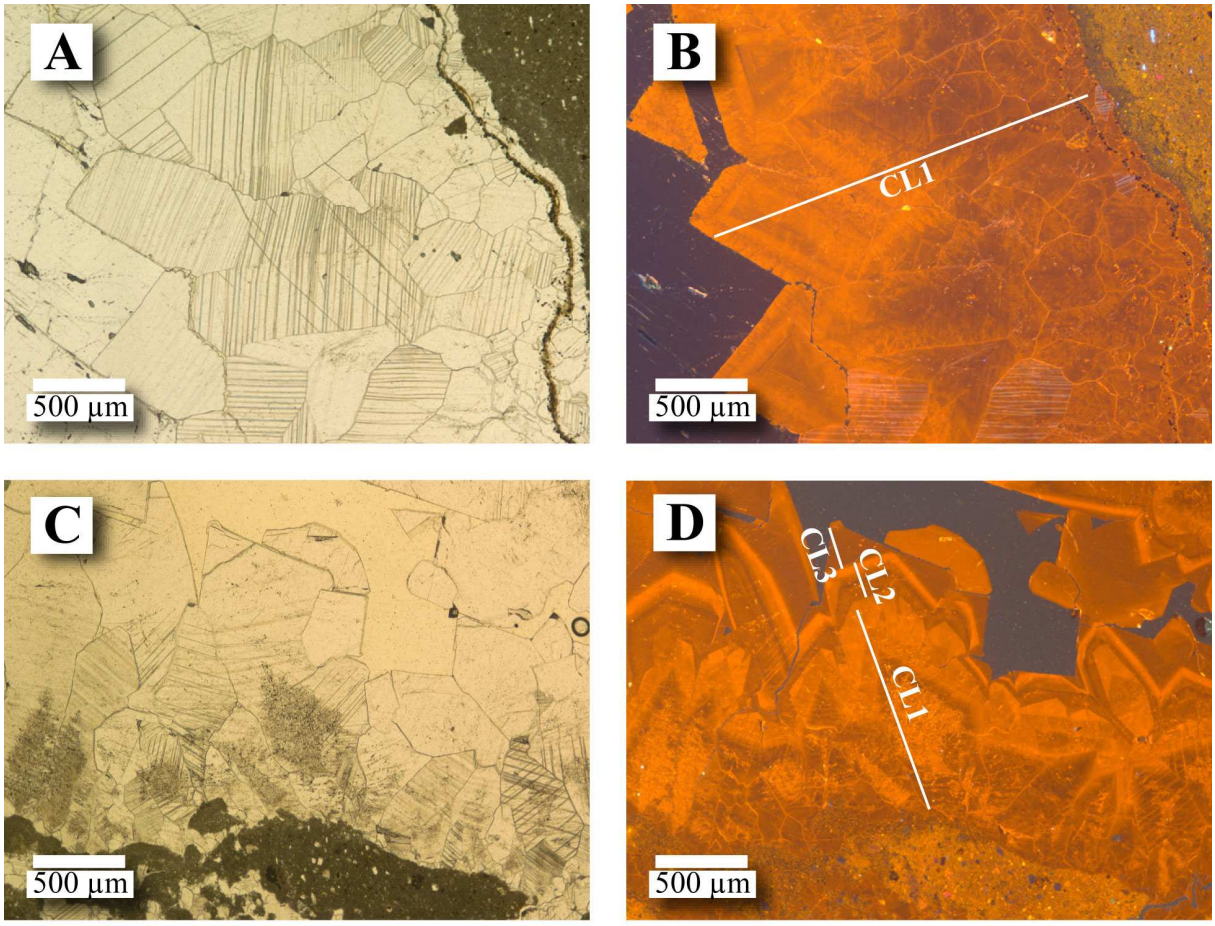


Figure 2.21. (A), (B) : Vue en lame mince ((A), LPNA et (B), CL) de calcites rousses équigranulaires puis en scalénohèdre en bordure d'un conduit central de concrétion tubulaire (Biñas d'Ena). Remarquer les indices de croissance displacive (couronne de pyrite séparée de la bordure) et la transition de teinte de rouge foncé à orange en CL (1ère séquence de CL, CL1, voir texte) ; (C), (D) : Idem, dans une concrétion tubulaire du champ Sud. Ici on observe deux séquences de CL supplémentaires, témoignant d'une croissance prolongée.

2.4.2.3.5. Calcites télogénétiques

Les dernières générations de calcite à apparaître sont principalement présentes là où les échantillons sont altérés ce qui indique clairement une origine télogénétique. Ces ciments peuvent remplacer tous les ciments précédents (carbonatés ou sulfatés). En particulier, des calcites de texture sparitique équigranulaire (C4a) (**Figure 2.22A, B**) comblent des fantômes de cristaux de barytine et de célestine. Le ciment a une composition distincte de tous les autres ciments (**Figure 2.16**), avec une teneur en Fe faible et une teneur élevée en Mg et Mn. En CL, les calcites C4a sont quasiment éteintes. Une autre génération (C4b), postérieure au ciment C4a et non analysée à la microsonde, présente une couleur jaune vive caractéristique à la CL (**Figure 2.22 B, D**). Quand elles comblent des fantômes de sulfates, les calcites C4b présentent une alternance de nombreuses bandes de couleur jaune vif et de bandes éteintes (**Figure 2.22 D**). Ce ciment correspond aux calcites observées sur la Figure 12 de la publication 1.

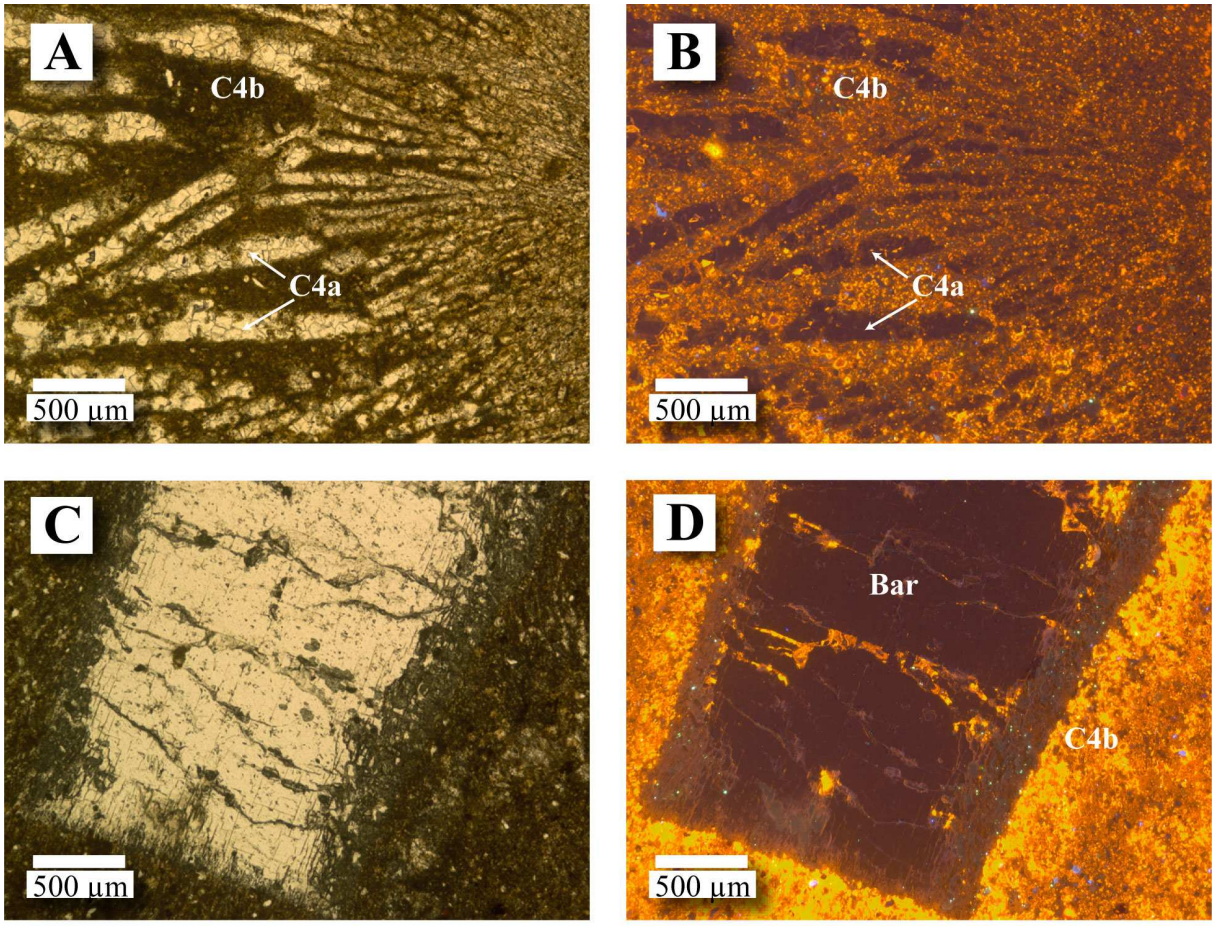


Figure 2.22. (A), (B) : Calcites sparitiques tardives C4 remplaçant les phases précédentes dans un conduit à barytine tabulaire ((A), LPNA et (B), CL) (Biñas d'Ena). La génération C4a (éteint en CL) comble des fantômes de célestines en baguette, tandis que la génération C4b (jaune vif en CL) remplace les dolomites du conduit ; (C), (D) : Calcites C4b ayant remplacé les dolomites d'un conduit à barytine tabulaire et comblé des fractures au sein d'un cristal de barytine automorphe (Bar). Elles apparaissent en jaune vif en CL (D) et montrent une succession de bandes de luminescence dans les fractures.

2.4.2.3.6. Ciment indéterminé

Lors d'analyses à la microsonde réalisées sur un échantillon provenant du champ El Senal, un ciment de calcite postérieur au ciment C2a et caractérisé par ses faibles teneurs en Mg et Fe (**Figure 2.16 ; Tableau 2.4**) a été observé dans une petite fracture, mais nous n'avons pas pu le rattacher aux générations de calcite déjà décrites.

2.5.2.4. Sulfates

2.5.2.4.1. Barytine

Les barytines décrites dans les conduits de *Biñas d'Ena* (publication 1) ont été retrouvées dans des concrétions de tous les autres champs, uniquement dans des structures de type conduits à barytine (Figure 10 de la publication 1 ; **Figure 2.24 A, B**) et dont l'organisation interne est comparable à celle décrite à *Biñas d'Ena*. Les conduits peuvent être grandement fracturés, les fractures étant comblées par de la célestine ou de la calcite rousse (**Figure 2.24C**). Dans ce dernier cas, les cristaux de barytines peuvent être eux même disloqués par la fracturation. Les cristaux ont une orientation aléatoire dans les conduits, sauf à *Biñas d'Ena* où dans une concrétion (PR8) des cristaux orientés parallèlement au conduit. Les cristaux de

barytine ont principalement un habitus tabulaire mais présentent aussi des formes prismatiques et des formes intermédiaires. Les cristaux de *Biñas d'Ena* (5 mm à 10 mm de longs, voir Figures 10, 11 et 12 de la Publication 1) sont plus petits que ceux relevés aux autres endroits (jusqu'à 20 mm à *El Senal ;* **Figure 2.24 B,C**). Des cristaux de barytine en baguette, souvent partiellement remplacés par la célestine, sont également observés en bordure des cristaux automorphes (**Figure 2.24 D,E**).

Les cristaux de barytine provenant du champ *El Senal* ont parfois une zonation texturale caractérisée par 3 parties distinctes : la partie centrale, de forme prismatique, est entourée par une zone présentant de nombreuses plages dissoutes selon les plans cristallins puis une bordure limpide (**Figure 2.24 F**). Aucune variation de composition n'est visible dans ces cristaux. De manière générale, les cristaux de barytine ont une faible teneur en Sr (**Tableau 2.6** ; **Annexe 3**).

Les analyses isotopiques du strontium ont été réalisées seulement sur des barytines provenant de *Biñas d'Ena* (Table 2 de la publication 1). Nous avons montré que le strontium des barytines a un signal Éocène et semble dériver de la recristallisation de carbonates. Les analyses isotopiques du soufre, réalisées sur des barytines de *Biñas d'Ena* et *El Senal*, montrent des valeurs légèrement différentes selon le lieu de prélèvement : $\delta^{34}S$ = 22,4‰ à *Biñas d'Ena* et 24,1‰ à *El Senal* (**Figure 2.23 ; Tableau 2.5**).

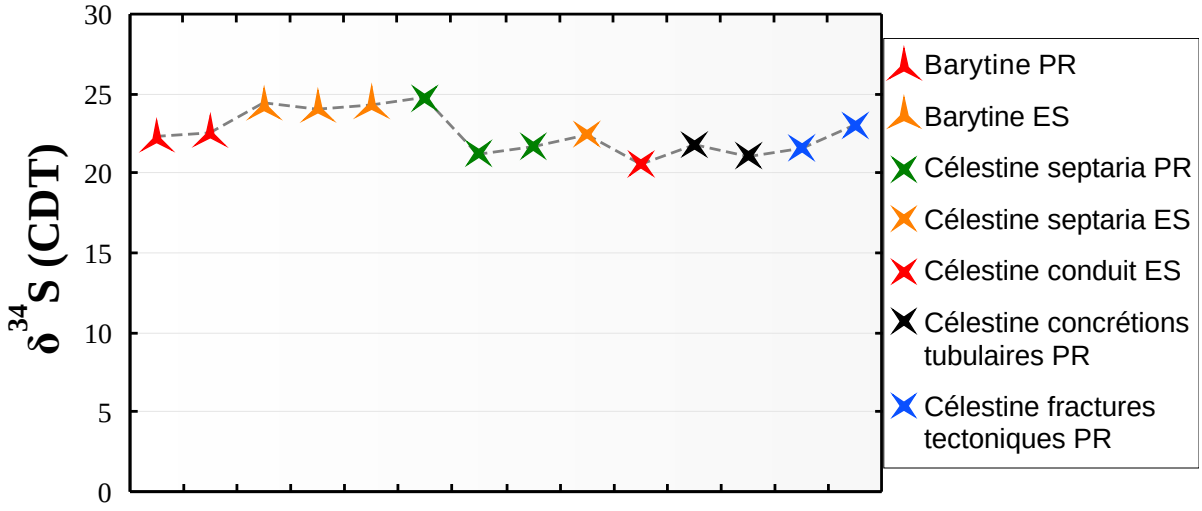


Figure 2.24. Valeurs isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$) obtenues sur les sulfates prélevés à Biñas d'Ena et El Senal.

Nom	Champ	Type de ciment	$\delta^{34}S$ (±0,5‰)
Pr8 bata 3	Biñas d'Ena	Barytine	22,3
Pr36 bata 3	Biñas d'Ena	Barytine	22,6
Ess1 bata 3	El Senal	Barytine	24,3
Ess2 bata1	El Senal	Barytine	24,0
ES20 bata 1	El Senal	Barytine	24,3
Pr36 cel 1	Biñas d'Ena	Célestine 1 (fracture septarienne)	24,8
Pr38 cel 3	Biñas d'Ena	Célestine 1 (fracture septarienne)	21,2
Pr28 cel 1	Biñas d'Ena	Célestine 1 (fracture septarienne)	21,7
ESS2 cel 3	El Senal	Célestine 1 (fracture septarienne)	22,4
Y cel 1	Biñas d'Ena	Célestine 1 (petites concrétions tubulaires)	21,8
Y cel 2	Biñas d'Ena	Célestine 1 (petites concrétions tubulaires)	21,1
Str1 cel	Biñas d'Ena	Célestine 1 (fractures tectoniques)	21,6
Str2 cel	Biñas d'Ena	Célestine 1 (fractures tectoniques)	23,0
ES20 conduit cel 1	El Senal	Célestine 1 ou 2 (?) (conduits à barytine)	20,6

Tableau 2.5. Valeurs des isotopes du soufre dans les barytines et célestines du delta du Sobrarbe.

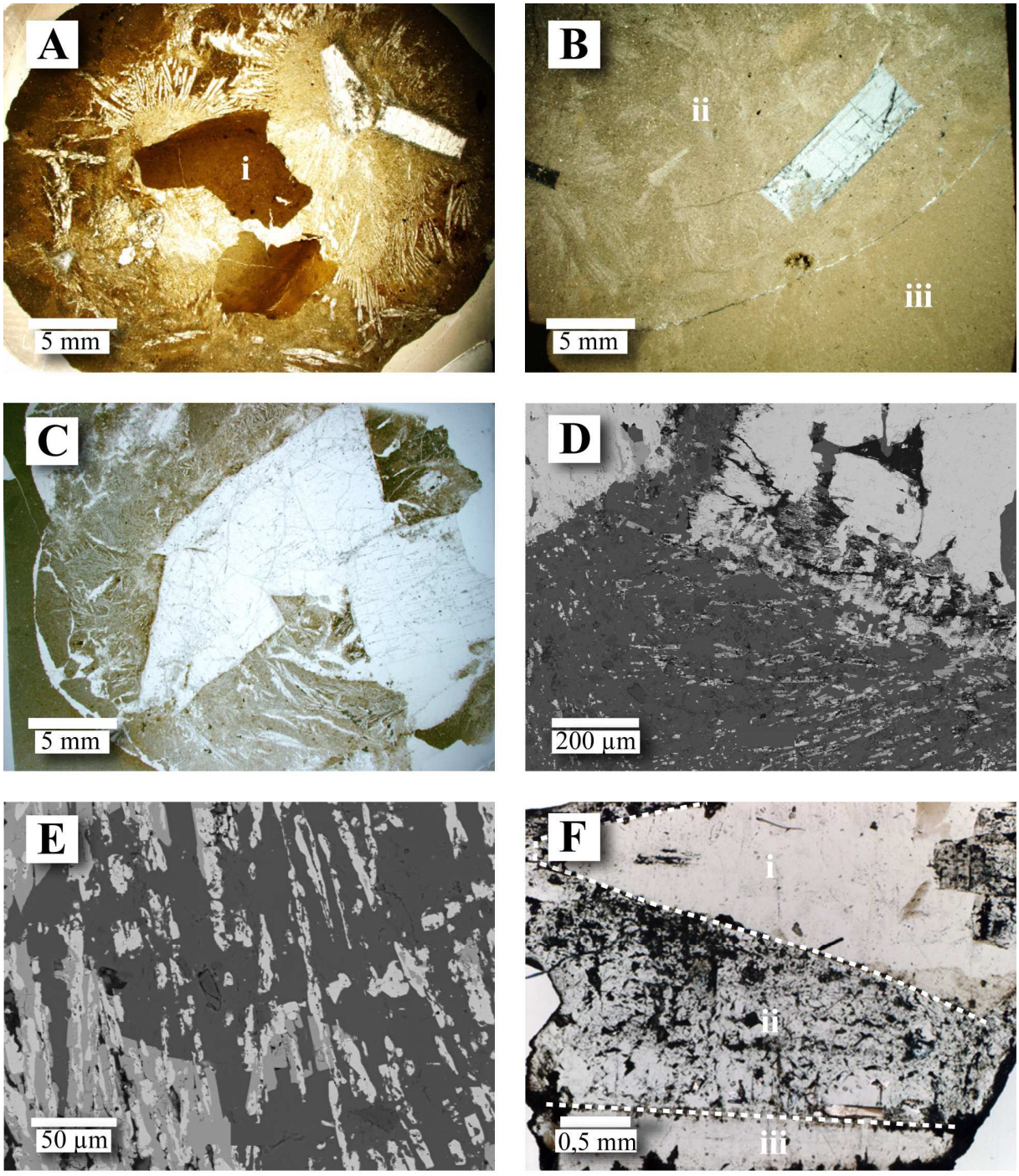


Figure 2.23. (A) Vue d'une section transversale de conduit à barytines (Biñas d'Ena, LPA). Les cristaux tabulaires automorphes sont entourés de baguettes de célestine. La partie centrale du conduit (i) est caractérisée par la présence de lithoclastes résiduels ; (B) Portion de section transversale de conduit à barytine (El Senal, LPA). Le cristal automorphe bien développé est entouré de célestine poecelitique en baguettes. La partie externe (iii, matrice dolomitique de la concrétion) ne contient pas de sulfates et est séparée de la partie (ii) par une fracture circulaire remplie de célestine ; (C) Fractures septariennes ayant disloqué la matrice d'un conduit contenant des barytines centimétriques (El Senal, LPNA). (D) Détail de la bordure des barytines tabulaires qui sont épigénisées par la célestine (MEB, électrons rétrodiffusés). Des baguettes de barytine souvent pseudomorphosées en célestine émergent du cristal. (E) Détail des baguettes de barytines résiduelles (bar) et des baguettes de célestine (cel). La calcite (cal) est de la génération C4 ; (F) Cristal de barytine prismatique présentant une zonation texturale (El Senal, LPNA). La partie externe (ii) est partiellement dissoute. La bordure (iii) ne présente pas d'inclusions.

La pétrographie et microthermométrie sur inclusions fluides dans les barytines permet de distinguer 4 types d'inclusions (T1 à T4), marquées par des FIA distincts (**Figure 2.25**). Les deux premiers types sont majoritaires :

- T1 (**Figure 2.25 A,B**): inclusions aqueuses de faible taille (généralement ≤ 15 µm), ovoïdes, monophasées et rarement biphasées (L+V) avec un rapport L/V très important, souvent réparties en plans. Secondaires ou pseudo-secondaires.
- T2 (**Figure 2.25C**): inclusions aqueuses de taille variable pouvant dépasser 50 µm, de formes étirées, monophasées et rarement biphasées avec rapport L/V variable. Secondaires.
- T3 (**Figure 2.25D**): inclusions étirées, de longueur variable pouvant dépasser 50 µm, digitées, réparties sur des plans et monophasées. Elles apparaissent souvent noires au microscope. Secondaires.
- T4 (**Figure 2.25F**): Inclusions ovoïdes, parfois en crystal négatif (taille inférieure à 50 µm), alignées selon des fractures et monophasées. Secondaires.

La disposition de certaines inclusions T1 et T2 dans des cristaux provenant d'El Senal (allongement dans le sens de la croissance du cristal, suite d'inclusions perpendiculaires aux bordures) signant de manière certaine une origine primaire (**Figure 2.25B**). Toutes ces inclusions sont uniquement monophasées. Lors des cycles microthermométriques, de nombreuses inclusions monophasées (T1 à T4) voient l'apparition d'une bulle de gaz, après le premier cycle de refroidissement jusqu'à Tf. Cela montre que le volume des inclusions est modifié par la pression exercée par la glace sur leur paroi (*stretching*). Ce comportement est caractéristique de familles de minéraux facilement déformables tels que les sulfates (Ulrich et Bodnar, 1988).

Des mesures de Th ont pu être effectuées sur des petites inclusions biphasées de type T1, observées avant les cycles microthermométriques et ayant une bulle de gaz très petite et animée d'un mouvement brownien. Cette démarche est censé permettre de limiter le plus possible l'influence des phénomènes de *stretching* qui affectent plus facilement les inclusions de volume important, en raison d'un plus faible rapport surface/volume. La seule Th obtenue est de 56°C, ce qui est compatible avec la nature monophasée de la plupart des inclusions, témoignant d'un piégeage de la phase liquide à des températures inférieures à 50-60°C (Michel Dubois, communication personnelle). Seulement 3 mesures de Te ont pu être effectuées de manière fiable sur les inclusions biphasées, principalement en raison de leur petite taille, rendant difficiles les observations d'apparition de la phase solide. Les inclusions biphasées montrent des Te variant de -40,8 à -20,5°C. Ces Te caractérisent un système dominé par NaCl + $MgCl_2$ ou NaCl seul (Goldstein et Reynolds, 1994). Les valeurs de Tfg, obtenues sur 16 inclusions (T1 et T2) sont comprises entre -3.4 et -1°C (**Figure 2.26A**). Les salinités de la phase aqueuse (équivalent NaCl) calculées à partir du programme BULK (Bakker, 2003) varient entre 17,4‰ et 54,6‰.

2.5.2.4.2. Célestines

La célestine est un minéral présent dans toutes les zones étudiées. Elle s'est formée dans toutes les structures où un espace suffisant était disponible pour sa précipitation : des fractures septariennes et tectoniques dans les concrétions (**Figure 2.19**), comme minéral accessoire dans des fractures tectoniques comblées par les calcites C2b (**Figure 2.18D**), au sein d'un gastéropode retrouvé dans le champ Sud (*Velates*), ainsi que dans les conduits à barytines et des conduits centraux de concrétions tubulaires (**Figures 8 et 9**, publication 1 ; **Figure 2.23**). Tout comme à *Biñas d'Ena*, les minéraux présentent deux morphologies : cristaux subautomorphes ou en gerbes centimétriques lorsque les vides ont un volume important (fractures septariennes et tectoniques, conduits centraux de petites concrétions et gastéropode) et cristaux poecelitiques en baguettes dans les conduits à barytines (**Figure 2.23**). La célestine

épigénique remplace très souvent partiellement les cristaux tabulaires de barytine (Figure 12 de la publication 1 ; **Figure 2.23D**) qui peuvent aussi lui servir de nucleus: les baguettes émergent en gerbe des cristaux tabulaires (**Figure 2.23 A,B**). Dans ce cas, la célestine peut être zonée (**Figure 2.27B**). Dans les fractures tectoniques, la célestine comble les cavités résiduelles pendant la déformation. En effet, la déformation cisaillante des cristaux intervient clairement durant leur croissance (**Figure 2.31C**).

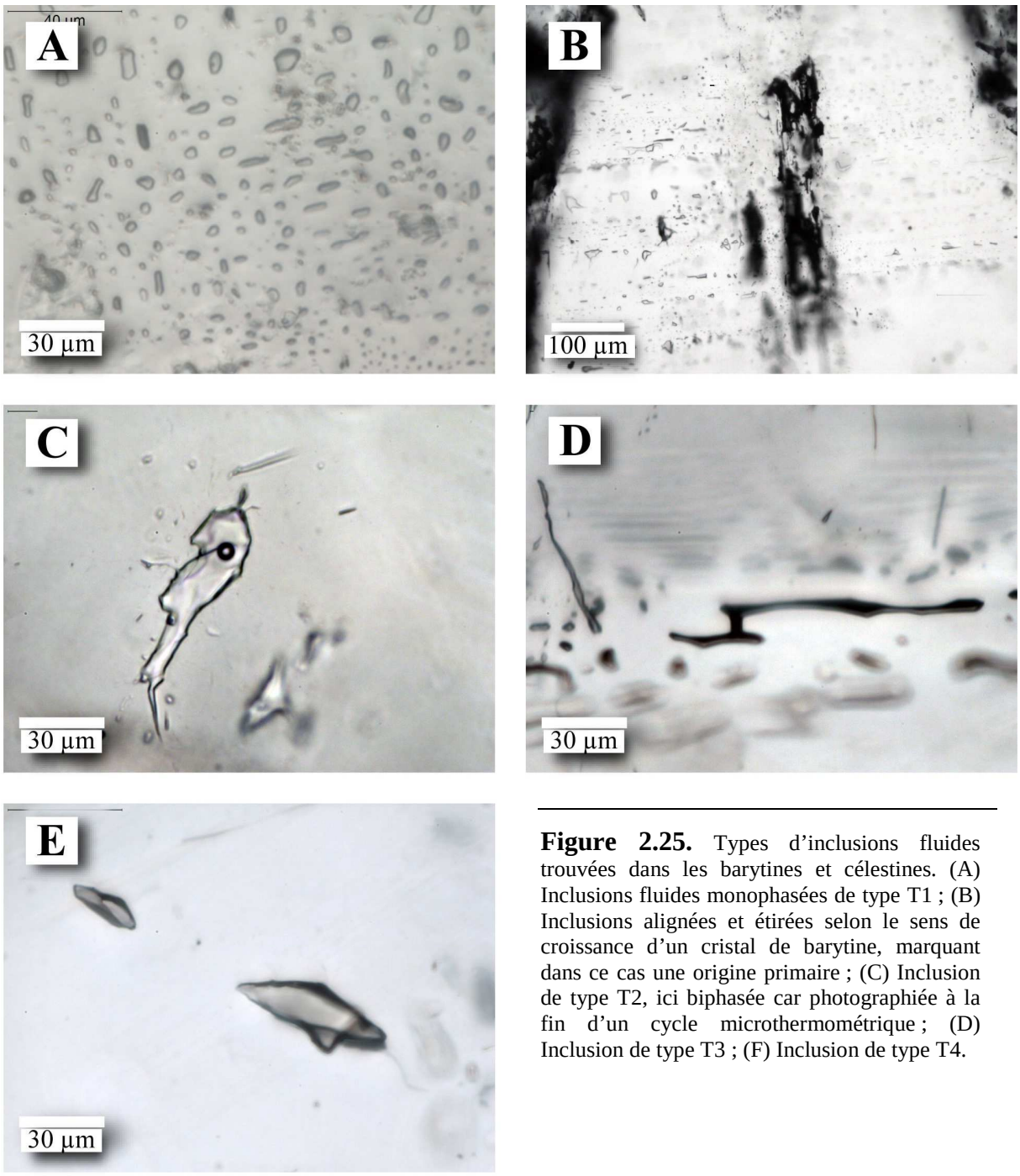


Figure 2.25. Types d'inclusions fluides trouvées dans les barytines et célestines. (A) Inclusions fluides monophasées de type T1 ; (B) Inclusions alignées et étirées selon le sens de croissance d'un cristal de barytine, marquant dans ce cas une origine primaire ; (C) Inclusion de type T2, ici biphasée car photographiée à la fin d'un cycle microthermométrique ; (D) Inclusion de type T3 ; (F) Inclusion de type T4.

Ciment	N		Si (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Barytine	97	MOYENNE	132	140036	211	481	41596	555437
		MAX	574	148609	4414	8351	142547	603467
		MIN	0	134503	0	0	3771	431672
Célestine tectonique	11	MOYENNE	223	174682	1196	355	440822	42927
		MAX	619	180548	9722	1135	464751	313672
		MIN	0	150595	0	0	245562	4252
Célestine Cél 1	10	MOYENNE	347	171688	440	386	397841	92641
		MAX	1409	178114	937	700	469132	165003
		MIN	0	166682	33	0	334744	17287
Célestine Cél 2	49	MOYENNE	212	170673	840	253	438638	51527
		MAX	1638	178487	4566	1619	489749	172155
		MIN	0	105539	0	0	330746	1292

Tableau 2.6. Compositions moyenne, maximale et minimale des différents ciments de sulfates des marnes et concrétions. Le détail des compositions est présenté dans l'**Annexe 3**.

Nous avons distingué deux générations de célestines (Cél 1 et Cél 2) sur la base de leurs relations texturales avec les calcites rousses (C3): les célestines en baguette (Cél 1) sont recoupées par les calcites rousses, ce qui montre qu'elles leur sont antérieures (Figure 3.31 A). En revanche, les célestines centimétriques subautomorphes (Cél 2) constituent toujours le dernier ciment à précipiter lors de l'enfouissement. Seules les calcites télogénétiques (C4) se sont formées après ces célestines (**Figure 2.27D**).

Les analyses de composition de la célestine montrent des teneurs variables en Ba, en fonction de la morphologie. Les cristaux subautomorphes sont très pauvres en Ba, tandis que les cristaux en baguettes (**Figure 2.27A**) peuvent avoir des teneurs en Ba importantes (**Annexe 3**), notamment à proximité des barytines.

Les mesures du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, présentées dans la publication 1, sont en accord avec une source marine Éocène pour le Sr.

Les mesures isotopiques du soufre (**Tableau 2.6 ; Figure 2.28**) montrent des valeurs de $\delta^{34}S$ comprises entre 20,6 et 24,8‰. Ces valeurs sont majoritairement légèrement inférieures aux résultats obtenus sur les barytines. Il est intéressant de noter que 2 mesures effectuées sur de la célestine prélevée dans deux concrétions situées à seulement quelques mètres de distance (PR36 et PR38) montrent des valeurs très différentes (respectivement 24, 8 et 21,2‰).

La pétrographie des inclusions fluides dans les célestines permet de distinguer les mêmes FIA (T1 à T5) que celles observées dans les barytines. De manière générale, les inclusions fluides sont beaucoup plus nombreuses que dans les barytines, avec une proportion de T2 à T5 plus importante. Nous n'avons pas trouvé d'indices permettant d'affirmer une origine primaire pour un des types d'inclusions. Elles sont toujours alignées selon des plans sans lien avec la structure cristalline, indiquant la guérison de fractures secondaires. Les inclusions sont majoritairement monophasées. Les inclusions biphasées (L+V) ont des bulles de volume variable à température ambiante, y compris au sein d'un même groupe d'inclusions. Cette caractéristique peut signer un piégeage dans la zone vadose ou un *stretching* des inclusions impliquant une augmentation de leur volume. Les Te observées varient de -40 à -18,9°C, avec deux modes à environ -36°C et -20°C (**Annexe 4**). Ces valeurs, comparables à celles obtenues pour les barytines, indiquent un système dominé par NaCl + $MgCl_2$ (+$CaCl_2$?) (Goldstein et Reynolds, 1994). Dans une inclusion, nous obtenons une Te de -55°C, ce qui implique un système dominé par $CaCl_2$. Les valeurs de Tfg vont de -3,8 à -0,4°C, avec un mode à -2.3°C (**Figure 3.26B**). Le logiciel BULK indique une salinité (équivalent NaCl) de 7,4‰ à 64‰. De manière générale, ces valeurs sont comparables aux inclusions des barytines. Plusieurs

mesures de Th ont été effectuées sur des petites inclusions biphasées de type T1, mais dans la grande majorité des cas nous n'avons pas homogénéisé la solution avant des températures irréalistes (>100°C) compte tenu de la taille de la bulle. Par ailleurs, ces valeurs ne sont pas compatibles avec le fait que ces inclusions soient localisées dans des plans contenant de nombreuses inclusions de type 1 monophasées. En effet, l'absence de bulles de vapeur dans ces dernières (majoritaires) et leur apparition durant le chauffage témoignent d'un piégeage des fluides à des températures d'environ 50 à 70°C (Michel Dubois, communication personnelle). Les Th élevées peuvent être dues à 2 phénomènes : une réequilibration des inclusions à plus haute température (> 90°C) ou des phénomènes de *stretching* lors de contraintes subies par les cristaux, ce phénomène étant privilégié au vu du caractère monophasé de la majorité des inclusions. Les autres valeurs de Th obtenues varient entre 52, 6 et 97 pour des inclusions T1 ayant des bulles de volume identique (≈ 5%), ce qui encore semble montrer l'importance du *stretching*.

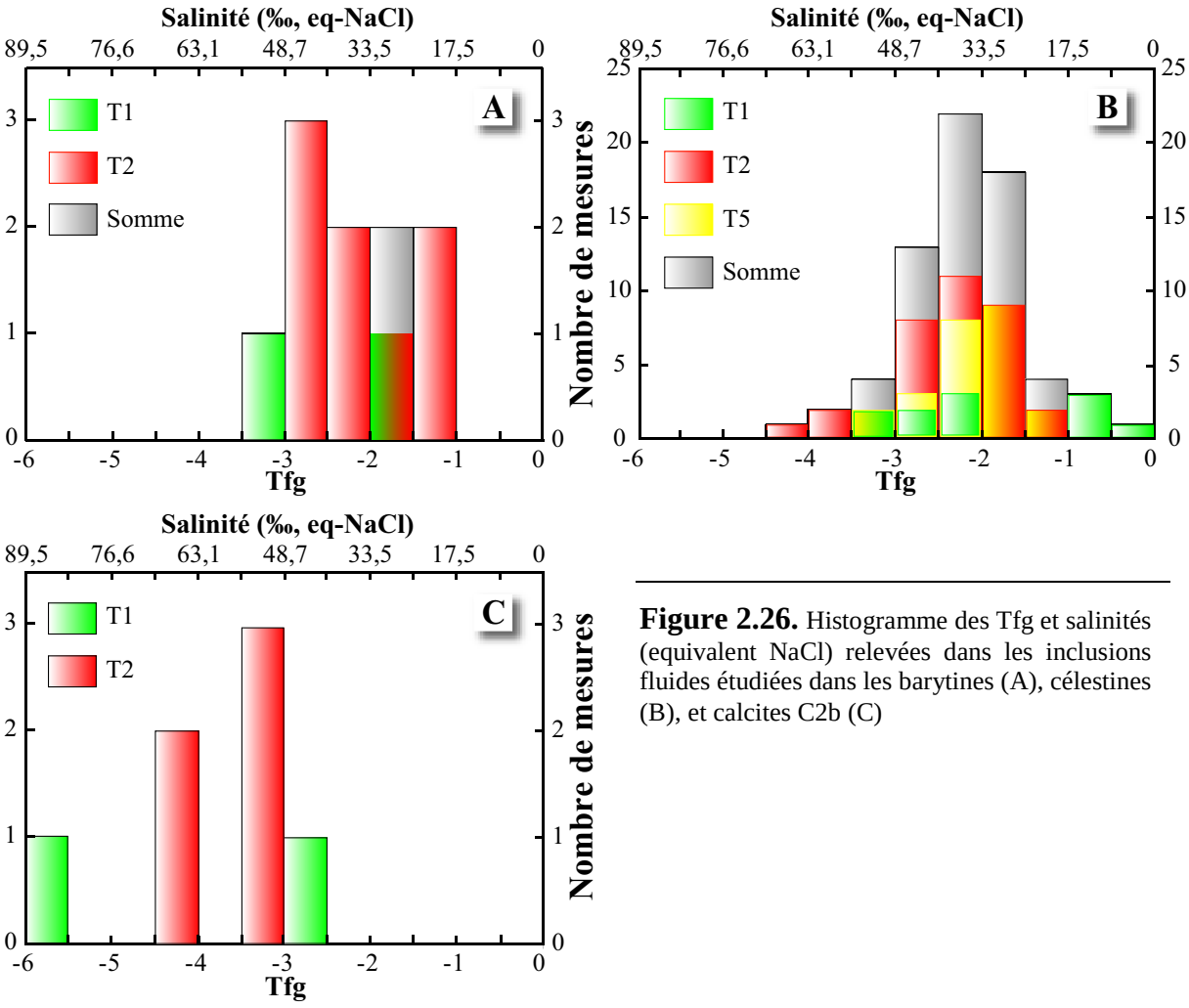


Figure 2.26. Histogramme des Tfg et salinités (equivalent NaCl) relevées dans les inclusions fluides étudiées dans les barytines (A), célestines (B), et calcites C2b (C)

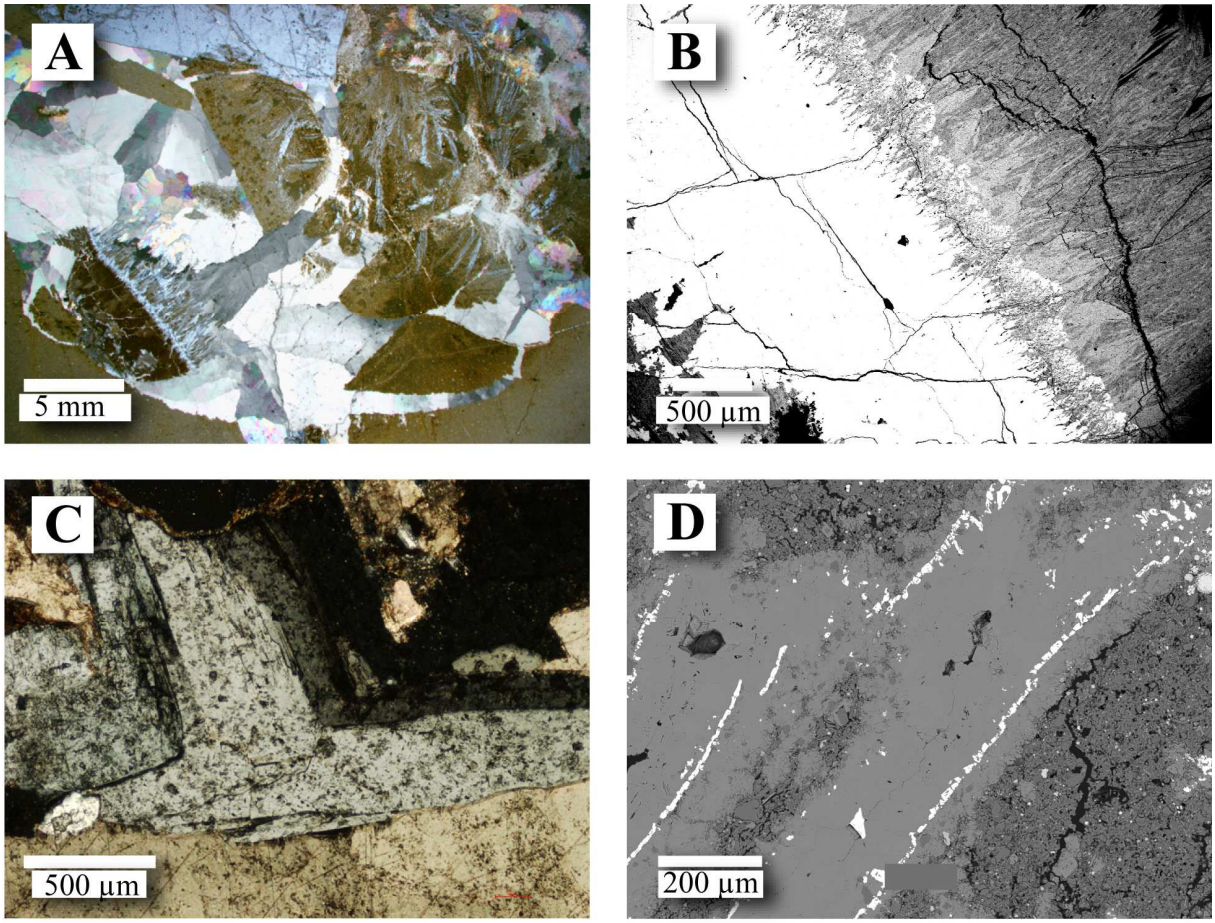


Figure 2.27. (A) Section transversale d'un conduit à barytines destructuré par une fracturation importante (El Senal, LPA). Les lithoclastes du conduit contiennent de la célestine en gerbe recoupée (cel 1) par les fractures replies de calcite rousse C3 (cal). Un cristal de barytine (bar) avec de la célestine en gerbe sur sa bordure est également cassé par la fracturation ; (B) Détail de la bordure du cristal de barytine avec la célestine en gerbe (MEB, électrons rétrodiffusés). La célestine remplace la barytine, et sa teneur en Ba diminue vers l'extérieur ; (C) Cristaux de célestine déformés par un mouvement cisaillant lors de leur croissance au sein de fractures tectoniques (El Senal, LPA) ; (D) Fantômes de baguettes de célestines pseudomorphosées en calcites C4a (Biñas d'Ena, MEB, électrons rétrodiffusés)

2.5.3. Interprétation des résultats sur les phases diagénétiques

2.5.3.1. Ordre d'apparition des phases

En se basant sur les relations texturales, les isotopes stables, la composition chimique des phases et les études pétrographiques et microthermométriques sur inclusions fluides, nous pouvons définir l'ordre et les conditions d'apparition des différents minéraux lors de l'enfouissement des sédiments fins du delta (**Figure 2.28**). Les phases impliquées sont majoritairement des sulfates et des carbonates :

(i) Précipitation précoce de pyrite qui apparaît sous différentes textures : framboïdale, sous forme de nodules ou de plaquage autour de bioturbations ainsi que sous la forme de cristaux automorphes ou sub-automorphes en remplissage de cavités dans des gastropodes ou des foraminifères.

(ii) Formation de calcite inorganique intragranulaire (C1) remplaçant les parois d'aragonite ou de calcite biogénique de microorganismes à test calcaire. Les signatures chimiques de ces calcites sont différentes de celles des carbonates apparus plus tard lors de l'enfouissement.

(iii) Première génération de dolomites (D1) dans les marnes (automorphes) ou en tant que ciment principal des concrétions (automorphe ou subautomorphe), à des températures inférieures à 40°C. La première phase de dolomitisation peut être synchrone avec la recristallisation des carbonates biogéniques.

(iv) Recristallisation de la matrice micritique des marnes en microsparite secondaire (C2a) durant une ou plusieurs phases tectoniques, durant lesquelles se mettent également en place des fractures tectoniques remplies de calcite C2b, dans des sédiments déjà lithifiés.

(v) Croissance des barytines tabulaires ou prismatiques millimétriques à centimétriques dans les conduits de bioturbations, à l'intérieur de concrétions. Des baguettes de barytine émergeant des cristaux massifs sont également observées. La formation des barytines a pu démarrer avant ou pendant la précipitation des ciments C2, mais leur présence dans un seul type de structures (conduits) ne permet pas de le préciser.

(vi) Générations D2 et D3 de dolomites issues ou non de la recristallisation des dolomites D1, dans les conduits à barytines des concrétions ou rarement dans les marnes. Les rhomboèdres de dolomite peuvent avoir une face incomplètement développée contre les barytines automorphes, ce qui montre qu'ils sont postérieurs à la croissance des barytines. Le ciment dolomitique D3, dont la composition se rapproche de l'ankérite, peut également avoir comblé des cavités de tests de foraminifères ou petite gastéropodes. La précipitation de ces phases est peut-être synchrone des dernières étapes de la croissance des concrétions (section 3.5). La génération D4 apparaît par la suite, sans que les relations texturales ne permettent de préciser à quel moment par rapport aux sulfatess et calcites C3.

(vii) Croissance d'une première génération de célestines fibreuses (Cél 1) dans les conduits, observée très rarement et uniquement à El Senal. Les célestines de fractures tectoniques sont peut-être associées en partie à cette génération.

(viii) Ouverture des fractures septariennes dans plusieurs concrétions. Des barytines et célestines Cél 1 sont déplacées et/ou fracturées (El Senal).

(ix) Précipitation des calcites rousses riches en Fe (C3) dans les conduits de petites concrétions cylindriques, dans les fractures septariennes ou en remplacement de dolomite dans des conduits à barytines tabulaires (dédolomitisation)

(x) Mise en place des célestines subautomorphes centimétriques (Cél 2) à des températures similaires, dans les vides résiduels des fractures septariennes, conduits de petites concrétions tubulaires et en comblement de porosité dans les concrétions (baguettes), mais également dans des fractures tectoniques et autour de gastropodes.

(xi) Les dernières générations de ciment calcitique (C4) remplacent partiellement tous les sulfates et carbonates précédents durant la télogenèse et l'altération récente.

2.5.3.2. Conditions de précipitation des pyrites

Le mécanisme le plus simple expliquant la formation précoce des pyrites est l'influence de la réduction bactérienne des sulfates lors des premiers mètres d'enfouissement, comme cela est observé dans la majorité des sédiments marins contenant de la matière organique réactive (Goldhaber, 2002). Une étude des valeurs isotopiques du soufre, qui est fractionné par les processus bactériens, permettrait de confirmer cette origine.

2.5.3.3. Conditions de précipitation des dolomites

L'interprétation basée sur la seule étude des concrétions de *Biñas d'Ena* n'apparaît pas fondamentalement modifiée par l'étude des autres champs.

Ainsi, les concrétions décrites dans toute la zone d'étude sont parallèles aux couches penchées par la croissance synsédimentaire de l'anticlinal de Boltaña au Lutétien, confirmant qu'elles se sont toute formées de manière précoce. La majorité des concrétions sont ovoïdes,

ce qui est en accord avec le modèle « classique » de formation des concrétions dans les sédiments fins (Coleman, 1993 ; Seilacher, 2001) et permet de questionner le rôle de la circulation des fluides interstitiels sur la croissance des concrétions, déduit de la seule observation de Biñas d'Ena. La présence fréquente de conduits à barytines dans les concrétions montre que les bioturbations ont bien une influence majeure sur la dolomitisation.

La majorité de la matrice dolomitique est faite de dolomite D1 qui a précipité dans les porosités des marnes ou a remplacé les carbonates présents initialement, et qui enregistre une fenêtre de températures de précipitation de seulement 20°C. Les dolomites D2 et D3, trouvées principalement dans les conduits à barytines tabulaires, sont postérieures et enrichies en Fe ce qui suppose une formation dans un environnement de plus en plus réducteur au cours de l'enfouissement (Hendry, 2002).

La précocité de formation des concrétions est confirmée par les analyses isotopiques. Les valeurs de $\delta^{13}C$ varient de -14,2 à +9‰, mais la majorité des valeurs sont positives. La moyenne des mesures, égale à +1,9‰, laisse supposer que la dolomitisation a eu lieu en zone de méthanogenèse avec un signal tamponné par les carbonates d'origine marine (Mozley et Burns, 1993), déjà présents en quantité dans les marnes. Les valeurs de $\delta^{18}O$ (-4,4 à 0‰) indiquent des températures de 27 à 52°C en considérant une source marine. Les mesures réalisées sur des transects cœur-bord montrent une baisse du $\delta^{18}O$ (hausse de la température) vers l'extérieur des concrétions, en accord avec les observations faites sur de nombreuses concrétions carbonatées (Mozley et Burns, 1993 ; Mozley, 1996) et pourrait indiquer une croissance progressive durant l'enfouissement ou la prépondérance de ciments tardifs à l'extérieur des concrétions (Mozley, 1996; voir section 3.5). La valeur très négative en $\delta^{13}C$ de -14,2‰, trouvée dans une concrétion de *Biñas d'Ena*, est accompagnée de la valeur la plus basse en $\delta^{18}O$ (-4,4‰), ce qui correspond à une température enregistrée égale à 52°C. Plusieurs sources du carbone peuvent expliquer une telle valeur : dolomitisation à partir d'alcalinité issue de la remontée de fluides plus profonds et liée à la décarboxylation de la matière organique (qui a lieu à des températures supérieures à 70°C), de méthane ou de l'alcalinité produite par la réduction des sulfates. Le caractère isolé de la mesure ne permet pas d'expliquer ces valeurs.

2.5.3.4. Conditions de précipitation des calcites

2.5.3.4.1. Ciment C1

Le premier ciment de calcite à apparaître (C1) témoigne de la recristallisation de carbonates biogéniques en calcite inorganique au cours de la diagenèse, ce qui est un phénomène couramment décrit dans les sédiments marins (e.g., Helz and Holland, 1965; Katz et al., 1972; Gieskes, 1975; Sayles and Manheim, 1975 ; Baker et al., 1982 ; Elderfield and Gieskes, 1982; Gieskes, 1983; Stout, 1985; Elderfield, 1986; Gieskes et al., 1986). La recristallisation résulte d'une solubilité des carbonates biogéniques (calcite magnésienne, aragonite plus élevée que celle de la calcite inorganique (Tribble et al., 1995 ; Morse et al., 2007). La recristallisation opère dès les premiers mètres d'enfouissement (e.g., Morse et al., 1985; Morse et MacKenzie, 1990; Walter et Burton, 1990; Tribble, 1993). Dans les sédiments prélevés durant les programmes ODP, la disparition de l'aragonite est ainsi généralement achevée dans les premières centaines de mètres. Ces indications supposent que le ciment C1 s'est formé rapidement durant l'enfouissement à partir d'eaux interstitielles probablement d'origine marine, et que les éléments de matrice micritique résultant de l'accumulation de carbonates biogéniques ont probablement aussi été recristallisés.

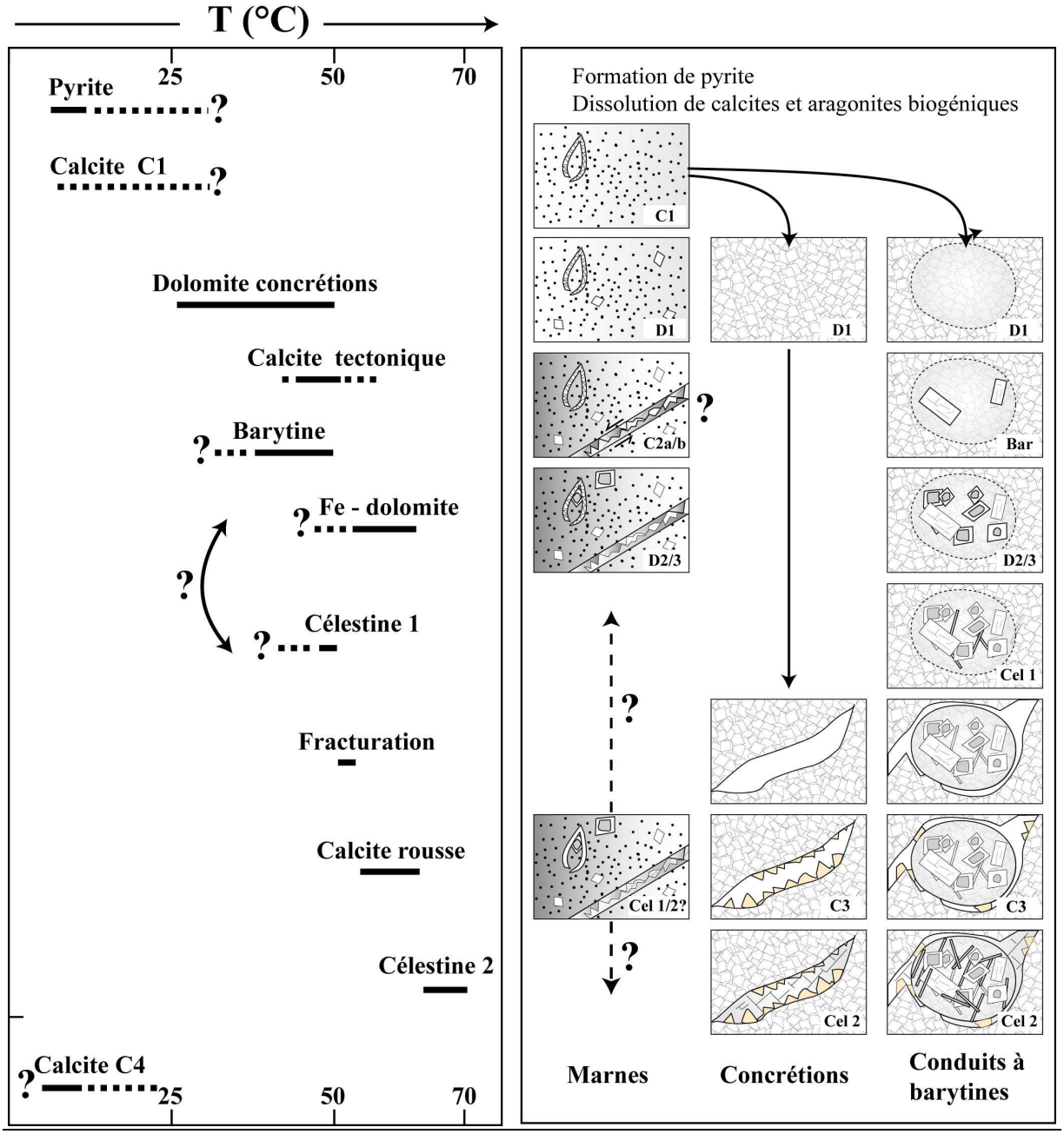


Figure 2.28. (A) Diagramme schématique résumant l'ordre d'apparition des phases durant l'enfouissement dans la zone d'étude. Les longueurs des barres ne sont pas proportionnelles au temps écoulé ; (B) Synthèse simplifiée des observations pétrographiques correspondantes dans les marnes, concrétions et conduits à barytine.

2.5.3.4.2. Ciments C2a et C2b

Cette recristallisation a été en partie occultée par la formation des ciments de calcite C2. La présence de ciments ayant des signatures isotopiques similaires dans les marnes et dans les fractures tectoniques montre que les ciments C2a et C2b se sont formés tous les deux lors de plusieurs évènements tectoniques associés à la mise en place des chevauchements dans le bassin d'Ainsa. Les orientations des fibres de calcite sont conformes à la vergence des chevauchements à l'Éocène (NS) et à la croissance de l'anticlinal de Boltaña (EW). La présence des fibres tectoniques indique que les sédiments étaient déjà au moins partiellement lithifiés lors des mouvements cisaillants.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont compatibles avec les valeurs des carbonates marins Éocènes (-0,3 à +2,8‰ ; Shackleton and Kennett, 1975; Veizer and Hoefs, 1976; Hudson and Anderson, 1989) ce qui indique que l'alcalinité carbonatée nécessaire à la précipitation des ciments été fournie par la dissolution des carbonates préexistants dans les sédiments, en accord avec la recristallisation de la matrice des marnes en ciment C2a. Les isotopes de l'oxygène indiquent des températures de précipitation allant de 43 à 53°C, ce qui est identique ou légèrement plus élevé que les températures calculées pour la dolomite D1. Les données d'inclusions fluides dans les ciments C2b montrent que l'évènement tectonique est allé de pair avec la circulation de saumures ayant des salinités pouvant atteindre 90‰. Il est envisagé que les mouvements tectoniques aient contraint la migration de saumures dans la partie nord-ouest du delta. Des études du résidu sec des inclusions permettraient de voir si les fluides sont riches en sulfates afin d'établir un éventuel lien génétique avec les fluides ayant provoqué la précipitation des sulfates.

2.5.3.4.3. Ciments C3a et C3b

Les calcites rousses C3 trouvées dans tous les champs présentent des caractéristiques de composition et des valeurs isotopiques communes qui les distinguent des ciments C1 et C2, en particulier par leur richesse en Fe (corrélé aux teneurs en Mg et Mn) et leur faible valeur de $\delta^{18}O$. Dans l'étude préliminaire (publication 1), nous avions considéré que ces valeurs de $\delta^{18}O$ pouvaient s'expliquer par l'influence d'eaux météoriques. Les analyses effectuées dans les autres champs permettent de nuancer cette première interprétation. En effet, les températures calculées sur les ciments C2a et C2b (37 à 47°C), qui sont apparus avant les ciments C3 à partir de saumures, se placent juste en-dessous des températures obtenues pour les calcites rousses (54 à 64°C) si un fluide de signal isotopique marin ($\delta^{18}O$ = 0‰ V-SMOW) est considéré comme source. Ces températures sont parfaitement concordantes avec celles déduites de la pétrographie des inclusions fluides dans les barytines (<50°C), apparues avant, et les célestines centimétriques (Cél 2 ; 50-70°C), formées après les calcites C3.

La teneur élevée des calcites en Fe est compatible avec un environnement réducteur ayant permis la libération de Fe^{2+} dans les eaux interstitielles et son incorporation dans leur réseau cristallin (James et Choquette, 1990 ; Hendry, 2002). Elle ne peut pas être considérée comme un critère discriminant entre une source marine ou météorique des fluides, car les calcites précipitant en zone météorique phréatique et durant la diagenèse d'enfouissement peuvent être riches en Fe tant qu'une source en Fe est disponible (James et Choquette, 1990).

Des eaux de salinité variable (de 7,4 à 64‰) ont été enregistrées dans des inclusions secondaires des sulfates, ce qui montre que des eaux météoriques ont circulé dans les séries marneuses étudiées. Au final, si des fluides de salinité plus importante sont désormais privilégiés pour expliquer la présence des calcites C3, seules les analyses de la salinité d'inclusions fluides primaires pourraient nous le confirmer, mais des inclusions exploitables restent à découvrir.

2.5.3.5. Conditions de précipitation des sulfates

2.5.3.5.1. Source des sulfates

Lors de l'étude détaillée de l'affleurement de *Biñas d'Ena* (publication 1), nous avons montré que le problème majeur pour expliquer la présence de la barytine et de la célestine est l'origine des sulfates, car la réduction du sulfate a fait baisser sa concentration dans l'eau interstitielle avant la formation des minéraux sulfatés. La présence de célestine et les barytines impliquent que des eaux dont la concentration en sulfate n'a pas été consommée par l'oxydation de la matière organique aient par la suite circulé dans les marnes et les

concrétions. Les valeurs modales de Tfg (-2,3°C) dans les inclusions fluides indiquent que les deux sulfates ont probablement précipité à partir d'eaux interstitielles ayant une salinité proche de l'eau de mer, mais ne donnent pas d'indices supplémentaires sur l'origine des sulfates.

Les mesures d'isotope du soufre ($\delta^{34}S$ = 20,6 à 24,8‰) peuvent indiquer une source marine directe Éocène à Pliocène en se basant sur les courbes de variations temporelles du $\delta^{34}S$ marin de Paytan et al. (1998) (**Figure 2.29B**) et en considérant un fractionnement isotopique entre l'eau de mer et la barytine inférieur à +0,4‰ (Paytan et al., op.cit.). Nous considérons que cette valeur de fractionnement s'applique également à la célestine. Deux valeurs de célestine (23 et 24,8‰) et trois valeurs de barytine (24 à 24,3‰) sont trop élevées pour provenir directement d'eau de mer Éocène à Pliocène. Elles peuvent être expliquées par (i) des phénomènes de fractionnement isotopique des sulfates dissous associés à la réduction bactérienne du sulfate (e.g., Golhaber, 2002), comme avancé par Travé et al. (1997) pour expliquer les $\delta^{34}S$ légèrement élevés des célestines décrites au nord-est du bassin d'Ainsa, ou (ii) une source Triasique des sulfates (évaporites), d'après les données de Kampshulte et Strauss (2004) (**Figure 2.29A**). En effet, les valeurs de $\delta^{34}S$ du Trias moyen et supérieur varient de 21,5 à 15,9‰ pour les mesures effectuées sur des sulfates se substituant dans des calcites (*SSS*) et de 25,8 à 13,4‰ dans les mesures effectuées directement sur des évaporites. Les valeurs supérieures à 20‰ sont retrouvées à des âges absolus de 240-235Ma, correspondant au Trias moyen.

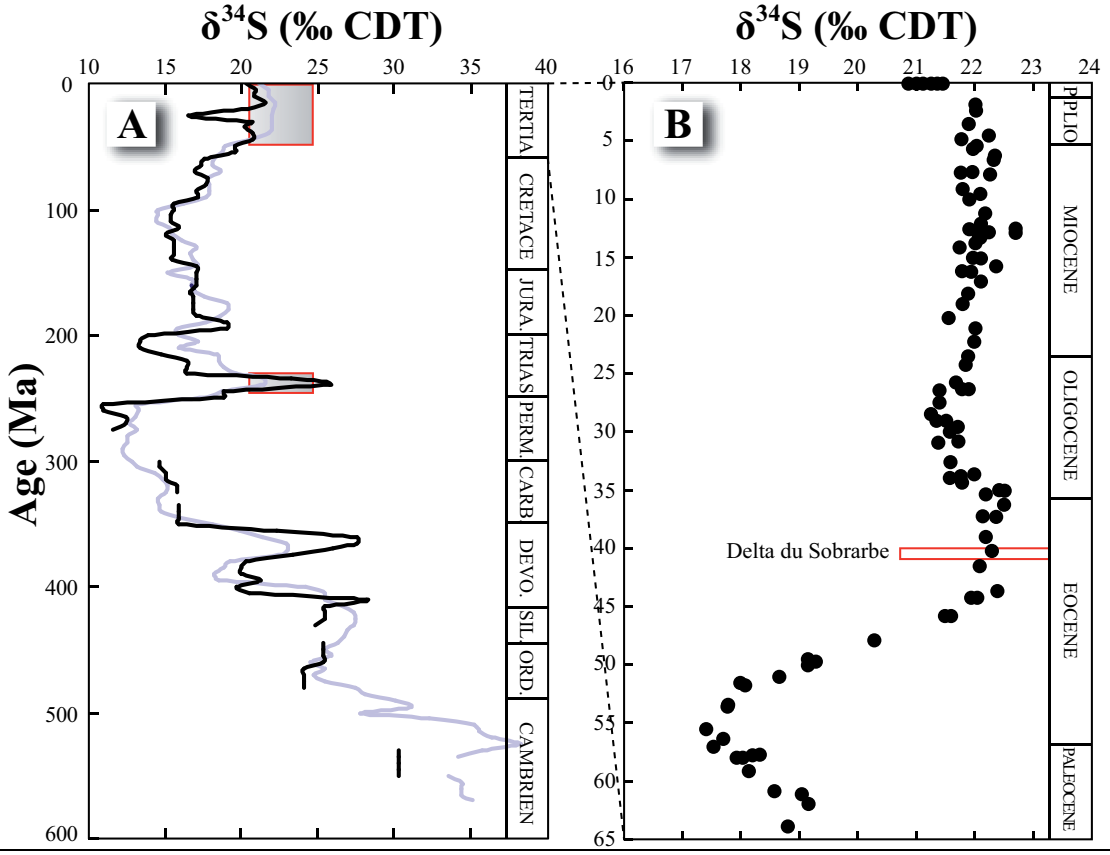


Figure 2.29. (A) Variations isotopiques du soufre dans l'eau de mer au cours du phanérozoïque. La courbe a été construite en utilisant les données de Kampschulte et Strauss (2004). La courbe noire est basée sur les données d'évaporites, la courbe bleue sur les données de sulfates substitués dans la structure de calcites. Les tracés gris rappellent les valeurs obtenues pour les sulfates du delta et les époques pouvant les expliquer (B) Variations isotopiques du soufre dans l'eau de mer au cours au Cénozoïque (d'après Paytan et al., 1998). L'encadré rouge rappelle les valeurs isotopiques des sulfates du delta, ainsi que son âge.

Si les sulfates proviennent d'une source marine Éocène, trois hypothèses peuvent être émises pour expliquer la présence tardive d'eau de mer dans les marnes et les concrétions :

(i) Un arrêt long de la sédimentation, qui peut permettre à l'eau de mer une percolation depuis l'interface eau-sédiment jusqu'aux marnes. Cela est peu probable dans un environnement de dépôt deltaïque, caractérisé par de forts taux de sédimentation dans la zone d'étude (70 à 87.5 cm/1000 ans, Callot et al., 2009).

(ii) Une transgression marine majeure, permettant un apport d'eau marine dans les marnes et les concrétions. Le caractère fortement régressif de la série deltaïque du Sobrarbe et la proximité des dépôts continentaux dans la série ne favorisent pas cette hypothèse, mais elle ne peut pas être écartée.

(iii) Enfin, la tectonique compressive peut forcer la migration de fluides de type eau de mer jusqu'aux marnes. La tectonique active au Lutétien-Bartonien a pu influencer la migration des fluides dans le bassin (e.g., Travé et al., 1997) comme cela est supposé pour les ciments de calcite C2. La migration des fluides a pu être facilitée par les fractures et failles crées par la tectonique. Ainsi, la célestine reportée par Travé et al. (1997) apparaît dans des fractures tectoniques formées durant les premiers stades de remplissage du bassin. En se basant sur des mesures isotopiques du soufre, les auteurs avancent que la célestine s'est formée à partir d'eau de mer contemporaine (Éocène inférieur), mais que l'activité bactérienne de réduction des sulfates peut avoir augmenté les valeurs de $\delta^{34}S$.

La tectonique peut aussi expliquer une source évaporitique des sulfates : en effet des évaporites du Trias moyen et du Trias supérieur ont servi de niveau de détachement pour les chevauchements de Cotiella-Peña Montañesa, de Montsec et Sierras Marginales, du Paléocène à l'Oligocène (e.g., Martinez-Peña and Casas-Sainz, 2003). Ces évaporites affleurent au cœur de l'anticlinal de Mediano, à 14 km au sud-est des marnes contenant la célestine, et sont présentes au niveau de la surface de détachement passant sous le bassin d'Ainsa et ayant créé l'anticlinal de Boltaña (Dreyer et al., 1999). Des veines de gypse sont ainsi visibles dans des fractures, à l'intérieur de marnes situées à l'extrême est du delta du Sobrarbe (Daniel Garcia, communication personnelle), sur le flanc ouest de l'anticlinal de Mediano, à proximité des couches évaporitiques. Des cristaux de gypse palissadique résiduels sont également décrits dans des arénites situées dans l'unité TSU4 du bassin, tandis que des fantômes d'anhydrite pourraient être présents (Marfil et al., sous presse). Par ailleurs, des calcites comblant des veines présentent des inclusions fluides de salinité très élevées, comprises entre 17,9 et 20,2 wt% équivalent NaCl, dans les unités TSU2 et TSU3 (Mansurbeg et al., 2009).

Compte tenu de la présence de gypse dans les unités inférieures et à proximité de l'anticlinal de Mediano, une source évaporitique du Trias moyen est la plus plausible pour expliquer l'origine des sulfates, car des fluides ayant permis la précipitation de gypse pendant la diagenèse d'enfouissement ont circulé dans les unités du *Hecho Group*. Cependant, une source de type eau de mer ne peut pas être totalement écartée. Une comparaison des valeurs de $\delta^{34}S$ des barytines, des célestines et du gypse provenant de l'anticlinal de Mediano et dans les arénites de l'unité TSU4 devrait permettre de voir si les évaporites ont bien fourni la majorité du sulfate des célestines et des barytines.

2.5.3.5.2. Mécanismes de précipitation de la barytine

Les conclusions tirées de l'étude du champ *Biñas d'Ena* n'ont pas été modifiées par l'étude de l'ensemble des champs : les cristaux de barytine sont présents dans un contexte très particulier, i.e. uniquement dans des bioturbations, à l'intérieur de concrétions dolomitiques dont la formation s'est effectuée lors de la méthanogenèse, à un taux de sédimentation important. Partout, les caractéristiques pétrographiques, chimiques et isotopiques suggèrent que les barytines ont une origine commune et ont précipité à des températures inférieures à

50°C. Les isotopes du strontium montrent que le sulfate des barytines a une source marine Éocène, tandis que les valeurs de $\delta^{34}S$, comprises entre 22,3 et 24,3‰, sont proches de celles attendues pour une source de sulfates évaporitique du Trias ou marines contemporaines.

Ces résultats ne correspondent pas au modèle le plus couramment invoqué pour la formation de barytine durant la diagenèse précoce. Il suggère que la barytine biogénique formée dans la colonne d'eau puis déposée dans les sédiments se dissous quand la concentration en sulfate baisse, à cause de l'oxydation de la matière organique (réduction du sulfate). Le sulfate dissous ainsi libéré permet la précipitation de barytine authigène (i.e., diagénétique) à l'interface entre les zones de réduction du sulfate et de méthanogenèse (*Sulfate Methane Transition Zone, SMTZ*), au sein d'un front diagénétique, sous la forme de couches ou de nodules si le taux de sédimentation baisse (Bréhéret et Delamette, 1989 ; Torres et al., 1996 ; Bréhéret et Brumsack, 2000 ; Riedinger et al., 2006). Les barytines formées ont des valeurs en $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ élevées à cause du fractionnement isotopique associé à la réduction du sulfate (Dean et Schreiber, 1978; Torres et al., 1996; Lesniak et al., 1999; Raiswell et al., 2002). Torres et al. (1996) proposent un autre mécanisme : le passage de saumures riches en sulfate dans les sédiments durant l'enfouissement peut permettre la précipitation de barytine à partir du sulfate dissous sous la SMTZ, ce qui permet au $\delta^{34}S$ d'avoir une signature dépendant de la source des saumures, comme c'est le cas des barytines du delta du Sobrabre. Cependant dans ce modèle le sulfate est issu uniquement de la dissolution de barytine biogénique sous la SMTZ, ce qui résulte en une augmentation généralisée de sa concentration dans les eaux interstitielles des sédiments, de la même manière que la dissolution des carbonates biogéniques libère le strontium nécessaire à la précipitation de la célestine (Baker et Bloomer, 1988). Dans ce cas la barytine, à l'instar de la célestine, devrait être trouvée dans différentes structures où une porosité suffisante permet la croissance des cristaux, comme par exemple dans les conduits centraux de petites concrétions tubulaires, qui sont restés ouverts au cours de l'enfouissement. Le fait que les barytines soient toujours trouvées dans des bioturbations remplies de dolomites, au milieu de concrétions ayant une taille importante, indique qu'une concentration suffisante en sulfate dissous n'a été atteinte que dans ces structures, permettant la précipitation de barytine lorsque les eaux riches en sulfates ont migré dans la zone d'étude.

Nous proposons que dans tous les champs, à l'instar de *Biñas d'Ena* (publication 1), la recristallisation des calcites de la matrice micritique en dolomite au niveau des concrétions ait libéré du sulfate qui a migré par diffusion dans les conduits où la porosité est plus importante. Par la suite, l'arrivée des eaux riches en sulfate a permis à la barytine de se former dans les conduits, le sulfate présent dans les eaux interstitielles des marnes ayant également pu participer à sa formation. Ce modèle conceptuel a l'avantage d'être simple mais présente de nombreuses incertitudes, en particulier sur la quantité de sulfate que le processus de dolomitisation est susceptible de libérer cette valeur ne pouvant être estimée que sur la base de données de coefficients de partages du sulfate dans la dolomite, que nous n'avons pas réussi à trouver dans la littérature. D'autres incertitudes concernent l'influence relative du sulfate libéré par la dolomitisation et la dissolution de barytine biogénique, ou encore le fait que le système doive être ouvert pour permettre le passage des saumures alors qu'une concentration élevée en sulfate dans les conduits serait favorisée par un système fermé.

En conclusion, si les sources des ions nécessaires à la précipitation de barytine ont pu être déterminées de manière assez fiable, les mécanismes à l'origine de sa précipitation dans les conduits des concrétions demeurent mal définis.

2.5.3.5.3. Mécanismes de précipitation de la célestine

La célestine a été trouvée dans tous les affleurements, au sein de structures identiques à celles décrites à *Biñas d'Ena*. Sa présence dans les marnes et les concrétions indique que la

saturation des eaux interstitielles a été atteinte dans l'ensemble des séries étudiées et que la célestine s'est formée partout où la porosité était suffisamment importante pour permettre la croissance des cristaux, à des températures comprises entre 50 et 70°C. Les isotopes du Sr montrent que la source du Sr est locale (à partir de l'eau de mer ou de la dissolution des carbonates) alors que les isotopes du S ($\delta^{34}S$ = 20,6 à 24,8‰) indiquent une source externe probablement évaporitique pour le sulfate. L'hypothèse de formation émise à partir des résultats préliminaires (publication 1) est renforcée par les résultats obtenus sur tous les champs : l'augmentation généralisée de Sr dans les eaux interstitielles au cours de la diagenèse d'enfouissement peut être attribuée à la recristallisation de carbonates biogéniques (aragonite mais également calcite biogénique) (Helz et Holland, 1965; Katz et al., 1972; Gieskes, 1975; Sayles et Manheim, 1975), les carbonates constituant environ 50% des marnes étudiées. La concentration en Sr a atteint une concentration suffisamment importante pour atteindre la saturation dans les eaux riches en sulfate (Baker et Bloomer, 1988). La première génération de célestine (Cél 1) n'est observée que dans les conduits à barytine, probablement parce que la porosité y était plus importante. La déformation cisaillante a affecté des célestines durant leur croissance, dans des fractures tectoniques, ce qui montre que leur mise en place a été synchrone des mouvements tectoniques ayant affecté le bassin lors de la mise en place des chevauchements. Ces mouvements tectoniques sont probablement également à l'origine des migrations de fluides bassinaux riches en sulfates dans le delta (**Figure 2.30**). La saturation a été maintenue durant un temps suffisamment important pour permettre la croissance de cristaux pluri-centimétriques (Cél 2), derniers ciments de la diagenèse d'enfouissement précoce enregistrés dans le delta.

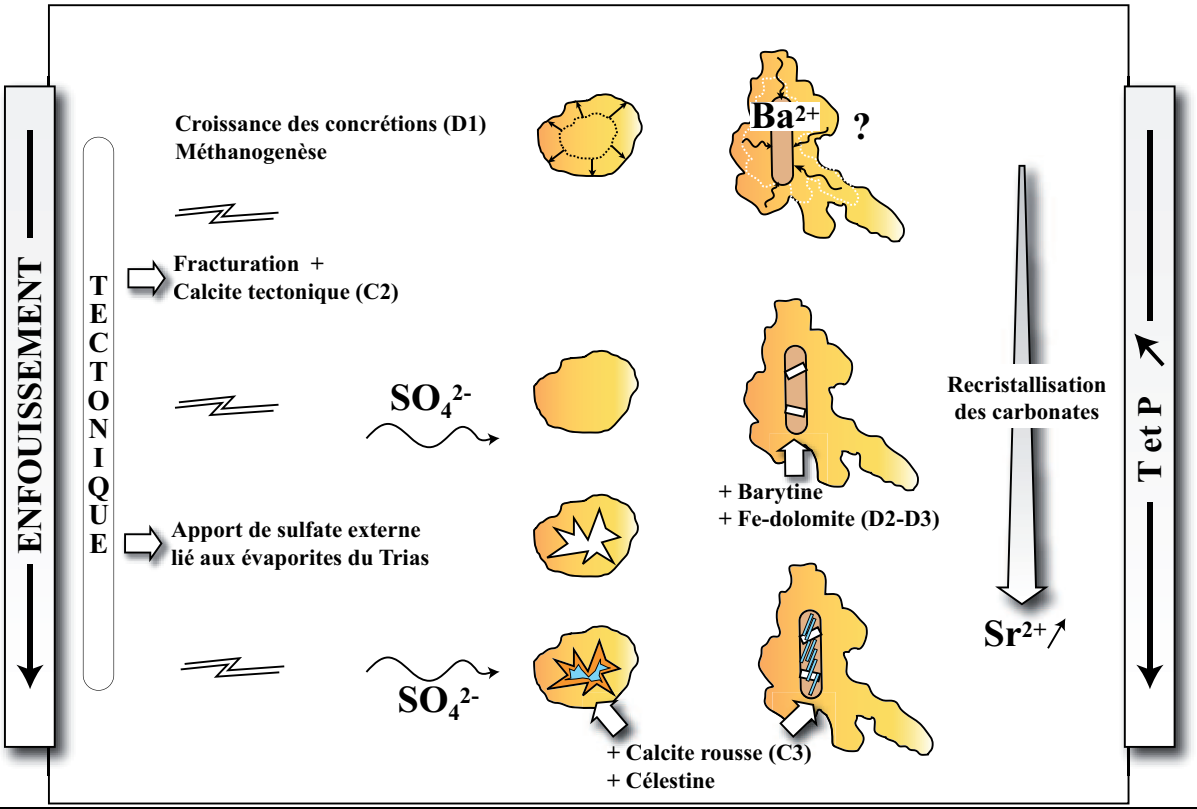


Figure 2.30. Schéma résumant l'interprétation de la diagenèse enregistrée par les concrétions du delta du Sobrarbe. Les concrétions se forment sous l'influence de la méthanogenèse, souvent autour de bioturbations où du Ba^{2+} se concentre. Au cours de l'enfouissement, la structuration tectonique du bassin d'Ainsa implique la fracturation des sédiments et la précipitation des calcites C2. Des fluides bassinaux riches en sulfate permettent la formation des barytines et célestines dont le Sr est fourni par la recrystallisation des carbonates. Dolomites D2-D3 et calcites C3 se forment dans ce contexte.

2.6. Origine de la dolomitisation : apports des analyses géochimiques sur roche totale

2.6.1. Introduction : les hypothèses couramment acceptée pour la formation de la dolomite

2.6.1.1. « Dolomite problem » et mécanismes d'inhibition

Les mécanismes contrôlant la formation de la dolomite ont été à l'origine de recherches depuis plus de 200 ans (Mazzullo, 2000). En effet, les eaux marines sont largement sursaturées par rapport à ce minéral, mais il n'existe que peu d'exemples de précipitation de dolomite dans les sédiments marins actuels, alors qu'elle est très abondante dans les séries carbonatées anciennes. Ce hiatus a donné lieu à l'appellation désormais courante de « *dolomite problem* », qui est généralement attribuée à un problème d'ordre cinétique (inhibition de la précipitation à basse température) (e.g., Arvidson and Mackenzie, 1999).

De nombreux facteurs ont été proposés pour expliquer pourquoi la dolomite ne précipite pas (ou extrêmement peu) dans l'eau de mer. Parmis ceux-ci, 3 facteurs ont une importance critique (Mazzullo, 2000) :

(i) Le premier est l'hydration d'une part importante des ions Ca et Mg dans l'eau de mer de pH normal (Pytkowicz et Hawley 1974), qui empêche les ions d'être intégrés dans le réseau cristallin de la dolomite. Ces ions peuvent aussi se lier à d'autres anions comme les carbonates, les bicarbonates et les sulfates.

(ii) Le second est la nécessité d'avoir une alcalinité carbonatée et un pH suffisamment élevés afin de favoriser la prépondérance de CO_3^{2-} sur HCO_3^-.

(iii) Le troisième est la présence de sulfate, censée inhiber la formation de la dolomite (Baker et Kastner, 1981), même si d'autres études (Eugster et Hardie, 1978; Land 1985; Hardie, 1987) semblent montrer le contraire. Finalement, Sánchez-Román et al. (2009) ont récemment montré que l'addition de sulfate ne modifie en rien la précipitation bactérienne de dolomite à basse température.

2.6.1.2. Modèles de précipitation en subsurface

De nombreux modèles géochimiques ont été proposés pour expliquer la formation de la dolomite à basse température, en subsurface ou durant l'enfouissement très précoce, malgré les problèmes d'inhibition. Certains auteurs (e.g., Sun, 1994) ont ainsi suggéré que les dolomites sont principalement formées à partir d'eaux de forte salinité, car la quantité de fluides nécessaire à sa précipitation (primaire ou secondaire) est dans ce cas inférieure à ce qui serait requis si des eaux météoriques ou proches de la composition de l'eau de mer étaient impliquées. Cependant, la majorité des modèles de subsurface proposés avant les années 90, résumés dans le travail de Warren (2000), considèrent que sa précipitation est favorisée par des mécanismes d'évaporation, de dilution ou de refroidissement d'eau marine ou météorique. En surface, les dolomites modernes sont ainsi supposées se former principalement dans des environnements particuliers tels que les sebkhas, où de la dolomite moderne a été décrite (e.g., Wells, 1962 ; McKenzie, 1981 ; Warren, 1991 ; Illing et Taylor, 1993 ; Wenk et al., 1993 ; Chafetz et Rush, 1994), les lacs hypersalés (e.g., Alderman, 1969) ou encore les lagons supratidaux (e.g., Deffeyes et al., 1965). La dolomite a également été trouvée dans des lacs sans aucune influence marine (e.g., Calvo et al., 1995). Plus récemment, le rôle de l'eau de mer non modifiée dans la précipitation de la dolomite en subsurface a été avancé (e.g., Land, 1985 ; Vahrenkamp and Swart, 1994; Whitaker et al., 1994 ; Mazzullo et al., 1995). Dans ce cas, sa formation semble possible à partir d'eau de mer de basse température d'origine

profonde, circulant de manière focalisée dans des formations sédimentaires insulaires poreuses (Warren, 2000). La quantité de dolomite formée reste très limitée.

2.6.1.3. Modèles de formation pendant la diagenèse précoce

Plusieurs modèles ont été proposés pour la formation de dolomite durant la diagenèse précoce. Nous entendons ici par précoce la diagenèse se déroulant à des températures inférieures à 70°C, ce qui pour un gradient thermique de 35°C/km correspond à un enfouissement inférieur à 2 km.

Le premier modèle suggère que la dolomite peut précipiter à partir de saumures dérivés d'évaporites et circulant à travers les formations sédimentaires (Adams et Rhodes, 1960) à cause de phénomènes de reflux (voir Warren, 2000, figure 12). Plusieurs exemples ont confirmé la pertinence de ce modèle (e.g., Müller et Teitz, 1971 ; Aharon et al., 1977 ; Clark, 1980 ; Land, 1985; Machel et Mountjoy, 1986; Hardie, 1987; Warren, 1991).

Le modèle de la zone de mélange, couramment enseigné à l'université, considère que le mélange de deux eaux dont l'état de saturation par rapport à la dolomite est différent peut entraîner sa formation dans des sédiments carbonatés. Dans le modèle de mélange employé initialement par Hanshow et al. (1971), Land (1973) et Badiozamani (1973), le mélange d'eau de mer et d'eau météorique dans la zone côtière phréatique permet d'expliquer la présence de dolomites à faible enfouissement et sans la présence d'évaporites. Les exemples actuels validant clairement ce modèle restent à découvrir (Warren, 2000).

Enfin, les modèles faisant intervenir la précipitation de dolomite « organogénique » (*organogenic dolomite*, Compton (1988)) permettent d'expliquer la formation de dolomite dans des sédiments fins, particulièrement sous la forme de couches, nodules et concrétions. Dans ces modèles, la diagenèse de la matière organique crée des conditions favorables à la formation de dolomite à basse température. L'initiation de la dolomitisation dans les sédiments marins grâce à l'action bactérienne serait principalement due à la réduction des sulfates et la méthanogenèse (Mazullo, 2000), dans des sédiments suffisamment riches en matière organique réactive. Ainsi, réduction bactérienne des sulfates et méthanogenèse sont supposés briser la barrière cinétique principalement par l'augmentation de l'alcalinité des eaux interstitielles (Mazzullo, 2000). Les valeurs de $\delta^{13}C$ de dolomites formées grâce à la diagenèse de la matière organique montrent que les deux processus peuvent provoquer sa précipitation (Mozley et Burns, 1993 ; Mazzullo, 2000). La réduction des sulfates conduit à des valeurs négatives, tandis que la méthanogenèse permet d'atteindre des valeurs positives. Les deux échelles de valeurs peuvent cependant se superposer, notamment au niveau de la zone de transition entre réduction des sulfates et méthanogenèse (SMTZ), ce qui complique l'interprétation des $\delta^{13}C$ des dolomites (Raiswell et Fisher, 2000 ; Mazzullo, 2000).

Mozley et Burns (1993) avancent que le taux de sédimentation exerce une influence importante sur la zone diagénétique dans laquelle la dolomite se forme car il contrôle la profondeur de diffusion du sulfate depuis l'interface eau-sédiment. Ainsi, alors que de nombreux auteurs avancent qu'une baisse du taux de sedimentation favorise la cimentation (e.g., Taylor et al., 1995; Gawthorpe et al., 2000), Mozley and Burns (1993) supposent, à partir d'une compilation de données isotopiques du carbone sur des concrétions dolomitiques, que la précipitation de la dolomite est favorisée dans la zone de méthanogenèse lorsque le taux de sédimentation est élevé. Meister et al. (2007 ; 2008) ont récemment montré que, dans des sédiments riches en matière organique échantillonnés lors des Legs ODP 112 et 201 (Marge péruvienne), l'importante production d'alcalinité carbonatée à la SMTZ par l'oxydation du méthane peut expliquer la formation de couches et de nodules de dolomite ayant des signatures en $\delta^{13}C$ variées. Dans leur modèle, des variations de la teneur en matière organique (qui reste élevée) suffisent à expliquer la formation des couches de dolomite, sans faire intervenir des variations du taux de sédimentation.

2.6.1.4. Cas des concrétions dolomitiques

Depuis les travaux précurseurs de Curtis et al. (1972), la formation des concrétions carbonatées (calcite et dolomite) est interprétée comme résultant de la précipitation *in situ* de carbonates associée à l'augmentation de l'alcalinité, essentiellement lors de la réduction des sulfates et de la méthanogenèse (Raiswell and Fisher, 2004). Cette interprétation est basée principalement sur des critères isotopiques ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$) (e.g., Mozley and Burns, 1993; Raiswell and Fisher, 2000). L'influence de la teneur en matière organique et du taux de sédimentation sur l'initiation de leur croissance est ainsi bien établie (Mozley and Burns, 1993). Les modèles associés à l'*organogenic dolomite*, qui ne nécessitent pas l'intervention de flux d'eau importants, sont les seuls à pouvoir expliquer la précipitation localisée de dolomite sous la forme de concrétions, dans des sédiments peu poreux, souvent pauvres en carbonates et à faible température. Les concrétions carbonatées ont ainsi été largement utilisées pour étendre le concept de zone diagénétique d'oxydation de la matière organique à l'ensemble du Phanérozoïque (Raiswell et Fisher, 2000). En effet, la zonation chimique entre le centre et les bordures de nombreuses concrétions a été longtemps interprétée comme le résultat d'une croissance progressive au cours de l'enfouissement (Mozley, 1996). Cette zonation est censée fournir un enregistrement détaillé de l'évolution des conditions diagénétiques. Un grand nombre d'études récentes tendent à démontrer que les concrétions sont zonées de manière bien plus complexe, avec par exemple des ciments carbonatés tardifs pouvant combler la porosité résiduelle au centre des concrétions (e.g., Mozley, 1989 ; Feistner, 1989 ; Coleman, 1993). Les concrétions pourraient en fait résulter de la cimentation progressive du volume complet de la concrétion, de manière *pervasive* (Raiswell et Fisher, 2000). Par ailleurs, l'interprétation des données isotopiques est délicate car le mélange de signaux isotopiques différents, issus de plusieurs sources d'ions carbonates (réduction des sulfates, méthanogenèse, catalyse thermique) peuvent expliquer des valeurs observées (Raiswell et Fisher, 2000). Ainsi, de nombreuses concrétions pourraient s'être formées dans la zone de méthanogenèse alors qu'elles sont interprétées comme provenant de la zone de réduction des sulfates en raison de $\delta^{13}C$ négatifs.

Dans tous les cas, plusieurs critères morphologiques et texturaux permettent de montrer que les concrétions carbonatées se forment à faible enfouissement. Par exemple, la préservation de fossiles dans la concrétion, une surface externe bioturbée, des différentiels entre l'épaisseur de la concrétion et l'aplatissement des argiles qui l'entourent sont autant d'arguments indiquant que ces structures peuvent être résistantes à la compaction à très faible profondeur (10-30 mètres sous l'interface eau-sédiment) tout en ayant encore une rhéologie plastique (Raiswell and Fisher, 2000). La croissance de concrétions durant une diagenèse plus tardive est également observée (Coleman, 1993; Raiswell and Fisher, 2000). Les concrétions carbonatées ont une forme principalement ovoïde qui peut s'expliquer d'une part par une croissance s'effectuant à partir d'un volume limité où la concentration d'activité microbienne est maximale (Coleman, 1993) et d'autre part par la compaction verticale qui favorise une croissance avec un grand axe parallèle aux couches qui la contiennent (Seilacher, 2001). Cependant diverses formes, classées par Selles-Martinez (1996), sont également observées (cylindriques, stratiformes…) car les concrétions se forment fréquemment autour d'hétérogénéités dans les sédiments tels que des fossiles, des traces de courant ou des bioturbations (Raiswell et Fisher, 2000 ; Bréhéret, 2004 ; De Gibert et al., 2005 ; Breton, 2006) ou encore le long de flux focalisés de fluides (e.g., Sellés-Martinez, 1996 ; Orpin, 1997 ; Stewart et al., 2000 ; Ledésert et al., 2003 ; Peckmann et Thiel, 2004 ; Mozley et Davies, 2005 ; De Boever et al., 2006 ; Clari et al., 2009). Dans le cas des concrétions formées autour de bioturbations, la présence de matière organique liée à l'activité des organismes fouisseurs (mucus, pellets) doit probablement renforcer l'activité bactérienne d'oxydation et favoriser la précipitation des carbonates (Bréhéret, 2004).

2.6.2. Intérêt des analyses de composition sur roche totale

A l'issue de l'étude des mécanismes de formation des concrétions dolomitiques dans le delta du Sobrarbe, les concrétions dolomitiques apparaissent comme des structures formées de manière précoce, à partir de l'alcalinité résiduelle résultant de la méthanogenèse et des carbonates présents en abondance dans les marnes déposées probablement avec un fort taux de sédimentation. Ces caractéristiques correspondent bien aux modèles de l'*organogenic dolomite*, même si les formes allongées de nombreuses concrétions font penser à l'influence de circulations de fluides sur la dolomitisation, notamment à Biñas d'Ena. Cependant, les mécanismes à l'origine de la dolomitisation n'ont pas été totalement résolus, puique la profondeur de formation des concrétions, le caractère pervasif ou concentrique de leur croissance ou encore les sources de Mg, Ca et Fe sont encore inconnus.

Pour tenter de résoudre ces questions, nous avons réalisé des analyses élémentaires sur roche totale des concrétions et des marnes encaissantes. Cette approche, moins répandue que l'étude des valeurs d'isotopes stables (C, O) des concrétions (voir par exemple la compilation de références de Mozley et Burns (1993)), peut néanmoins fournir des informations importantes sur les mécanismes à l'origine de la croissance des concrétions (e.g., Lavoie et Bergeron, 1993). Dans le cas des concrétions dolomitiques du delta, l'objectif principal est de caractériser la composition des concrétions et de déterminer si celle-ci évolue du cœur vers le bord, à l'instar des valeurs d'isotopes stables. A partir des enrichissements ou appauvrissement élémentaires constatés entre les concrétions et les marnes, nous espérons obtenir en particulier des informations sur les conditions rédox lors de la dolomitisation (Marfil et al., sous presse), le degré de compaction des marnes lors de la dolomitisation (Mozley, 1996), qui peuvent nous renseigner sur leur profondeur et la durée de leur croissance. Un autre objectif majeur est de déterminer si les concrétions sont issues de l'altération des marnes ou si les marnes sont restées inertes. Dans ce cas, nous souhaitons savoir si des concrétions résultent d'une percolation focalisée de fluides (comme supposé à Biñas d'Ena).

2.6.3. Méthodes d'échantillonnage, d'analyses et de traitement des données

2.6.3.1. Stratégie d'échantillonnage

Pour comparer la composition des marnes et des concrétions, la stratégie d'échantillonnage suivante a été adoptée : nous avons prélevé 24 échantillons de concrétions provenant de différents champs. Pour chaque concrétion, nous avons prélevé un échantillon de marne située dans la même couche que la concrétion, afin que les proportions des phases détritiques (argiles, quartz, minéraux opaques) soient équivalents dans les deux types de roches. Les marnes ont été prélevées à au moins un mètre des concrétions, avec pour hypothèse que dans le cas où la composition des marnes situées à proximité des concrétions a été modifiée lors de leur croissance, cette distance est assez importante pour prélever des marnes non modifiées.

Pour étudier les variations de composition au sein d'une seule concrétion, nous avons prélevé 3 concrétions provenant de 3 champs : une concrétion cylindrique à *Biñas d'Ena* (PR10), une concrétion ovoïde partiellement cassée à *El Senal* (ES10) et une concrétion ovoïde complète à Barranco *Espuña* (BE2). Elles ont été sciées en deux parties, perpendiculairement aux plans des lamines visibles dans les concrétions. Nous avons ensuite découpé des échantillons d'environ $10cm^3$, tous les 1 cm (BE2), tous les 1,2 cm (ES10) ou tout les 2 cm (PR10) le long de chaque concrétion (**Figure 2.31A**), afin d'obtenir des profils

de concentration cœur-bord. Au final, 7 échantillons ont été obtenus pour la concrétion PR10, 10 échantillons pour la concrétion ES10 et 16 échantillons pour la concrétion BE2.

Pour quantifier l'impact du concrétionnement sur la composition des marnes, nous avons prélevé 9 échantillons de marnes entre deux concrétions plates (PR19 et PR18) situées dans une même couche du champ *Biñas d'Ena* (**Figure 2.31B**). Dans ce champ, 5 échantillons de marnes ont également été prélevés verticalement (espacement d'environ 3 mètres entre les échantillons) pour tracer des variations éventuelles de la composition des marnes en fonction de la position stratigraphique dans la série.

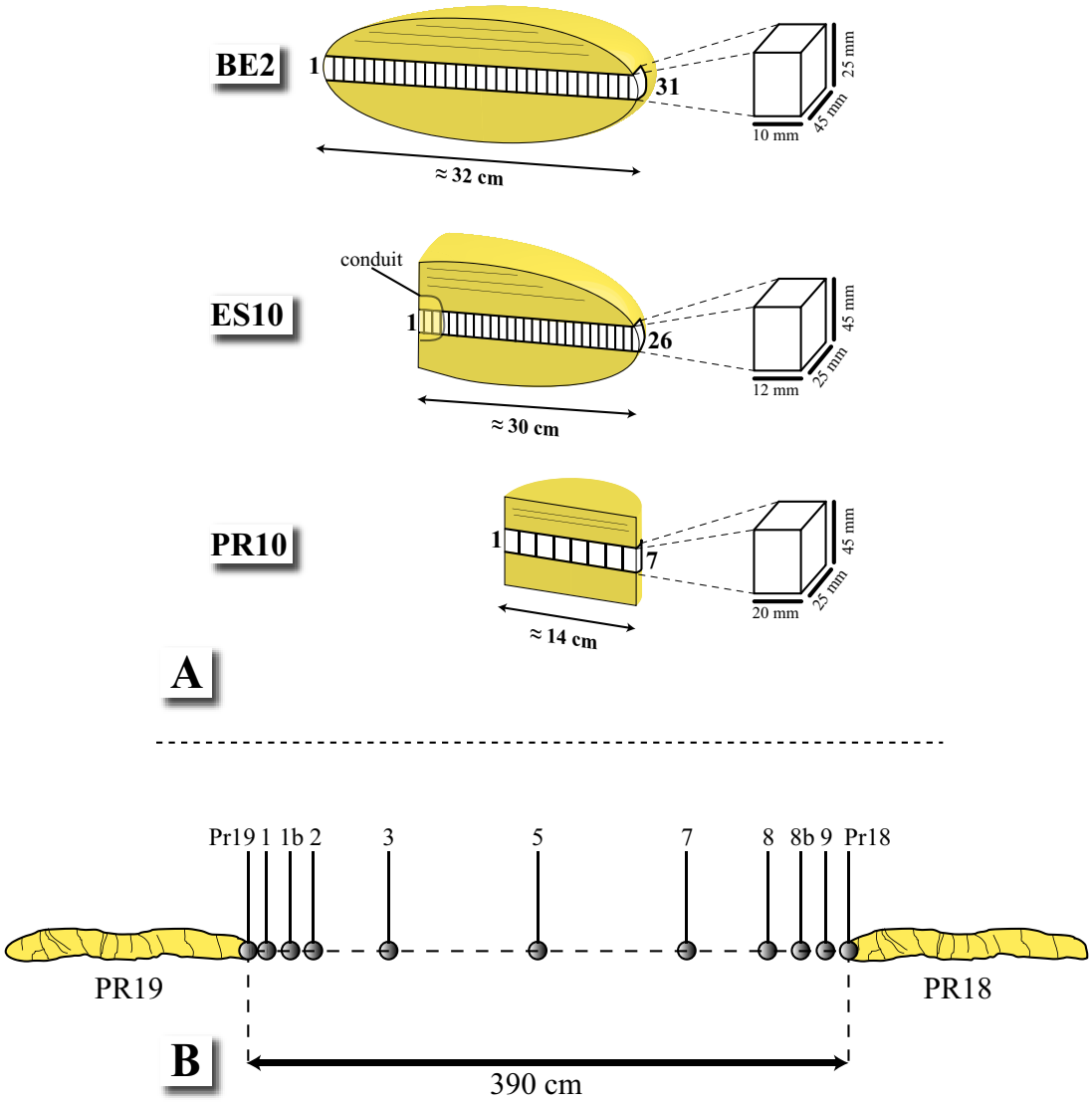


Figure 2.31. (A) Mode de prélèvement des échantillons dans les concrétions BE2, ES10 (concrétions ovoïdes) et PR10 (concrétion cylindrique). L'échelle n'est pas respectée). Les prélèvements ont toujours été effectués parallèlement aux plans de lamination. La présence d'un conduit à barytines dans la concrétion ES10 est également reportée ; (B) Schéma d'échantillonnage des marnes entre les concrétions PR18 et PR19 (Biñas d'Ena). Un échantillon de chaque concrétion a également été analysé.

2.6.3.2. Méthodes analytiques

41 échantillons de marnes et 61 échantillons de concrétions ont été analysés par Daniel Garcia (Ecole des Mines de Saint-Etienne) pour déterminer leur teneur en éléments majeurs et mineurs, en utilisant une combinaison de spectromètrie à Fluorescence X (XRF ; Phillips

PW1404) et de spectrométrie ICP-AES (Jobin Yvon 138 Ultrace). Les mesures XRF ont été faites sur pastilles (environ 8 g de poudre) afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K et P), en utilisant des standards communs du SARM de Nancy pour la calibration (BEN, DRN, ACN et ACE). La perte au feu (LOI) a été déterminée avant la mesure sur pastilles. Les éléments traces (Ba, Ce, Cr, Cu, Eu, La, Nb, Nd, Ni, Sc, Sr, Th, V, Zr, Y and Yb) ont été analysés avec l'ICP-AES après un protocole de minéralisation acide propre au laboratoire. La précision des analyses est estimée meilleure que que 0.1% pour les majeurs et 10 ppm pour les éléments traces (Garcia et al., 2004a)**,** à l'exception de Cu, Ga et U pour lesquels les concentrations mesurées sont souvent nulles en raison de concentrations plus basses que la limite de résolution du spectromètre. Les résultats des analyses sont présentés dans l'**Annexe 5**.

Des mesures de densité-porosité ont également été réalisées sur 6 échantillons de marnes et 8 échantillons de concrétions avec la méthode du pycnomètre, au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC, Toulouse).

2.6.3.3. Traitement des données

Pour tenir compte de la dispersion engendrée par les teneurs variables en Al, Si et en ciments diagénétiques (calcite, dolomite), les teneurs des différents éléments peuvent être normalisées à la teneur en Al, traitement très fréquent dans ce genre d'étude (e.g., Maréchal, 2000 ; Garcia et al., 2004b ; Brumsack, 2006) car l'Al est un composant majeur de la fraction détritique, supposé inerte lors des phénomènes de transformation diagénétique et dont les teneurs sont souvent suffisamment importantes pour éviter des phénomènes de surbouclage (Van der Weijden, 2002). Cependant, Van der Weijden, (2002) fait remarquer que dans les sédiments marins les comparaisons de concentrations normalisées à l'Al sont susceptibles d'introduire des erreurs dans les coefficients de corrélation, qui peuvent être artificiellement améliorés. Il convient donc de rester prudent lorsque l'on utilise la normalisation. Dans la suite, nous utilisons une teneur normalisée à 15% d'aluminium (Garcia et al., 2004b), qui est une approximation de la teneur moyenne de la croûte supérieure (Condie, 1993), à l'aide de la formule suivante :

$$X^* = X \cdot \left(\frac{15\%}{Al_2O_3} \right)$$

où X* est la concentration normalisée de l'élément considéré ((% poids oxyde ou ppm), X la concentration absolue de cet élément (% poids oxyde ou ppm) et Al_2O_3 la concentration de l'échantillon considéré en Al (% poids oxyde). Pour les éléments contenus de manière certaine dans les carbonates, il est également possible de normaliser de la même manière à la teneur en CaO pour comparer aux teneurs normalisées en Al_2O_3.

2.6.4. Résultats : composition des marnes

2.6.4.1. Détermination des pôles de composition

La première méthode de représentation des données de composition est celle des diagrammes binaires et ternaires. A partir de tels diagrammes, il est possible de retrouver les principales phases porteuses d'un élément donné, ou de déduire la nature des pôles de composition. Les résultats de l'analyse chimique élémentaire des sédiments sont présentés dans l'**Annexe 5**. Nous y avons également inclus les compositions *average shale* (argilite moyen) de Wedepohl (1991) et de Li et Schoonmaker (2003), qui représentent des compositions moyennes des argiles à partir d'une compilation de composition obtenues à

travers le monde. Placées sur un diagramme ternaire SiO_2–Al_2O_3–CaO (Brumsack, 1989), les compositions des marnes se situent globalement sur une ligne de mélange entre deux pôles, *carbonate* et *average shale* (**Figure 2.32A**), qui est un pôle silico-alumineux détritique fin (i.e., argiles) que nous appellerons simplement *shale* par la suite. On remarque cependant pour un certain nombre d'échantillons une concentration plus élevée en SiO_2, ce qui dévie la droite de corrélation du pôle carbonate. Cela correspond à des échantillons de rapport Si/Al plus élevé, traduisant un enrichissement en silts, catégorie granulométrique à laquelle appartiennent le quartz et les feldspaths détritiques observés dans les marnes. La présence de silts dans les marnes deltaïques est également mise en évidence par l'utilisation de diagrammes binaires confrontant les concentrations en Zr et SiO_2 normalisées à Al_2O_3 (**Figure 2.33**), car le zircon contenant en majorité Zr est associé à la catégorie des silts ou grès fins (Garcia et al., 2004b).

Au final, les pôles *shale* et le pôle *carbonate* (qui comprend les carbonates détritiques, biogéniques et diagénétiques) permettent d'expliquer la majorité des compositions observées pour les différents éléments, mais l'influence de particules détritiques appartenant à troisième pôle (*silt*) sur les teneurs (notamment en SiO_2) est également attendu.

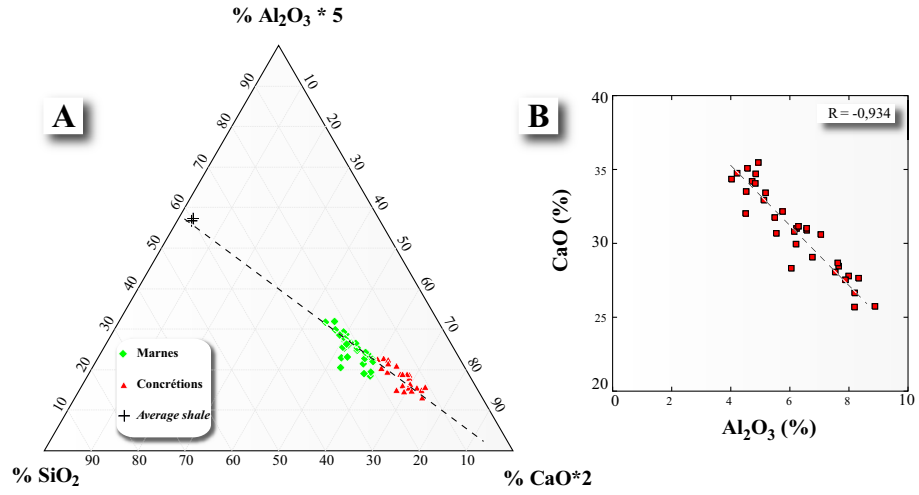


Figure 2.32. (A) Diagramme SiO_2–Al_2O_3–CaO (Brumsack, 1989) indiquant la composition des marnes et concrétions. Les points s'alignent majoritairement sur la droite de mélange entre les pôles *shale* (Wedepohl, 1991 ; Li et Schoonmaker, 2003) et *carbonate*; mais le décalage vers le pôle SiO_2 montrent l'influence du pôle *silt*, dominé par le quartz. (B) Diagramme de corrélation entre CaO et Al_2O_3 dans les marnes.

2.6.4.2. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle shale

La grande majorité des éléments (TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Sc, V, Cr, Ni, Zn, Ga, Rb, Y, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Eu, Yb, Pb et Th) ont une concentration bien corrélée linéairement avec la teneur en Al_2O_3 (**Figure 2.34 A,B**). Cependant, l'extrapolation des concentrations à une teneur en Al_2O_3 nulle (i.e., l'ordonnée à l'origine de la droite de corrélation) donne majoritairement des teneurs positives (i.e., non nulles). Cela montre que ces éléments sont contenus principalement dans les phases silicoclastiques constituant le pôle *shale* (principalement les argiles), mais que d'autres phases (carbonates et/ou silts) contribuent également aux teneurs observées. Par exemple, la concentration extrapolée en SiO_2 pour Al_2O_3 nul est de 14%, valeur pouvant correspondre à la composante silicoclastique non argileuse (principalement le quartz, qui est observé facilement en lame mince) (**Figure 2.34A**). De même, la concentration extrapolée en Fe_2O_3 pour Al_2O_3 nul est de 1%. Elle est probablement fournie par les carbonates, qui peuvent également expliquer les concentrations extrapolées positives d'éléments traces tel que Eu ou Ba (**Figure 2.34A**).

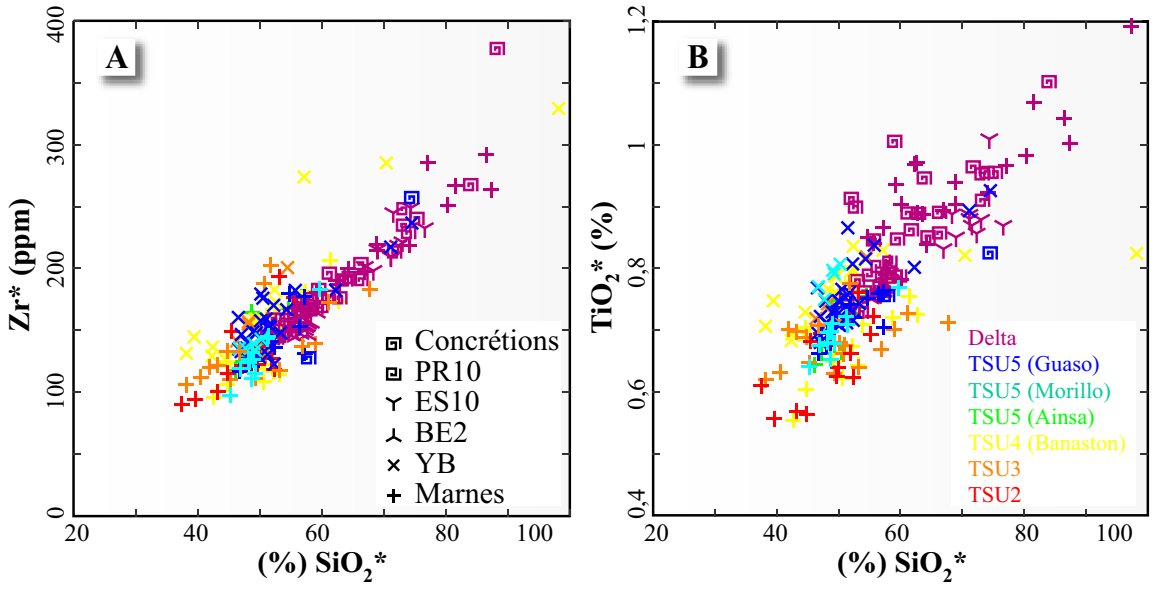


Figure 2.33. Diagrammes de corrélation des teneurs (normalisées à 15% d'Al_2O_3) en Zr (A) et TiO_2 (B) en fonction de SiO_2 pour les argilites, marnes, Yellow Beds (voir section 3.7) et concrétions du Hecho Group et du delta du Sobrarbe. Les teneurs en Zr*, TiO_2* et SiO_2* sont de plus en plus élevées des dépôts les plus anciens (TSU2) aux plus récents (delta), indiquant un enrichissement en silts. Cela montre un tri minéralogique entre phases grossières et fines de moins en moins important. Données du Hecho Group fournies par Daniel Garcia.

2.6.4.3. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle carbonate

La concentration en Al_2O_3 des marnes, représentant principalement le pôle *shale*, est anticorrélée avec la concentration en CaO, représentative du pôle *carbonate* (**Figure 2.32B**). L'anticorrélation indique les effets de dilution relative entre les deux pôles majoritaires. Seuls MgO et Sr montrent une concentration corrélée positivement à la concentration en CaO et négativement à Al_2O_3, bien que le coefficient de corrélation soit assez faible (**Figures 2.35 A,E et 2.36 A,E**). Mg et Sr sont ainsi fournis pour une part importante par les phases du pôle *carbonate*. Concernant MgO, une corrélation est attendue puisque de la dolomite diagénétique et détritique a été observée dans les sédiments marneux. Par ailleurs, les teneurs élevées de MgO sont observées principalement pour des faibles teneurs en Al_2O_3 et des fortes teneurs en CaO, indiquant une richesse plus importante en dolomite dans certains échantillons, peut-être affectés par des effets de dolomitisation à proximité des concrétions, malgré les précautions prises lors de l'échantillonnage. Pour Sr, une corrélation est également attendue puisque le Sr est un calco-alcalin connu pour se substituer à la calcite dans les carbonates (e.g., Heltz et Holland, 1965). Nous pourrions aussi supposer que le Sr soit présent dans les sédiments sous la forme de célestine, puisque celle-ci a été trouvée dans des fractures tectoniques recoupant les marnes. La tendance inverse entre les teneurs en Sr et S qui se dégage pour les 3 échantillons où les deux éléments ont été analysés, suggère que la célestine n'est pas ou peu présente dans les marnes, mais d'autres analyses sont nécessaires pour le confirmer.

2.6.4.4. Eléments contenus dans d'autres phases : pyrite diagénétique, minéraux lourds et phases indéterminées

Plusieurs autres éléments majeurs (MnO, Na_2O, P_2O_5) ou mineurs (Cu, Zr), dont la concentration reste à peu près constante, n'ont pas de corrélation très marquée avec Al_2O_3 (**Figure 2.35**) ni CaO (**Figure 2.36**).

Dans le cas des éléments majeurs une corrélation marquée entre MnO et P_2O_5 est observée (**Figure 2.36F**), ce qui peut indiquer que ces deux éléments aient eu un

comportement similaire pendant la diagenèse ou que la phase minérale qui les contient est similaire. La concentration en Na_2O n'est franchement corrélée à aucun autre élément. La corrélation entre Na_2O et SiO_2, qui est la plus marquée (R = 0,5), peut indiquer que la phase fournissant principalement cet élément appartient à la classe des *silts*, ce qui est le cas des feldspaths observés en lame mince.

Dans le cas des éléments mineurs, le Cu est un élément chalcophile (Calvert et Pedersen, 1993 ; Thompson et al., 1998). Pour les 3 échantillons où les concentrations en Cu et S sont disponibles, la teneur en Cu est proportionnelle à celle en S. La phase porteuse de soufre (et du Cu) est donc probablement la pyrite, élément disséminé ou présent sous forme de nodules dans les marnes. Concernant le zirconium, contenu principalement par le zircon ($ZrSiO_4$), seules les valeurs de Zr et Si montrent une bonne corrélation linéaire (R = 0.807). Cela montre que l'abondance de zircon est associée à celle des grains de la classe des silts (pôle *silt*), dont le quartz.

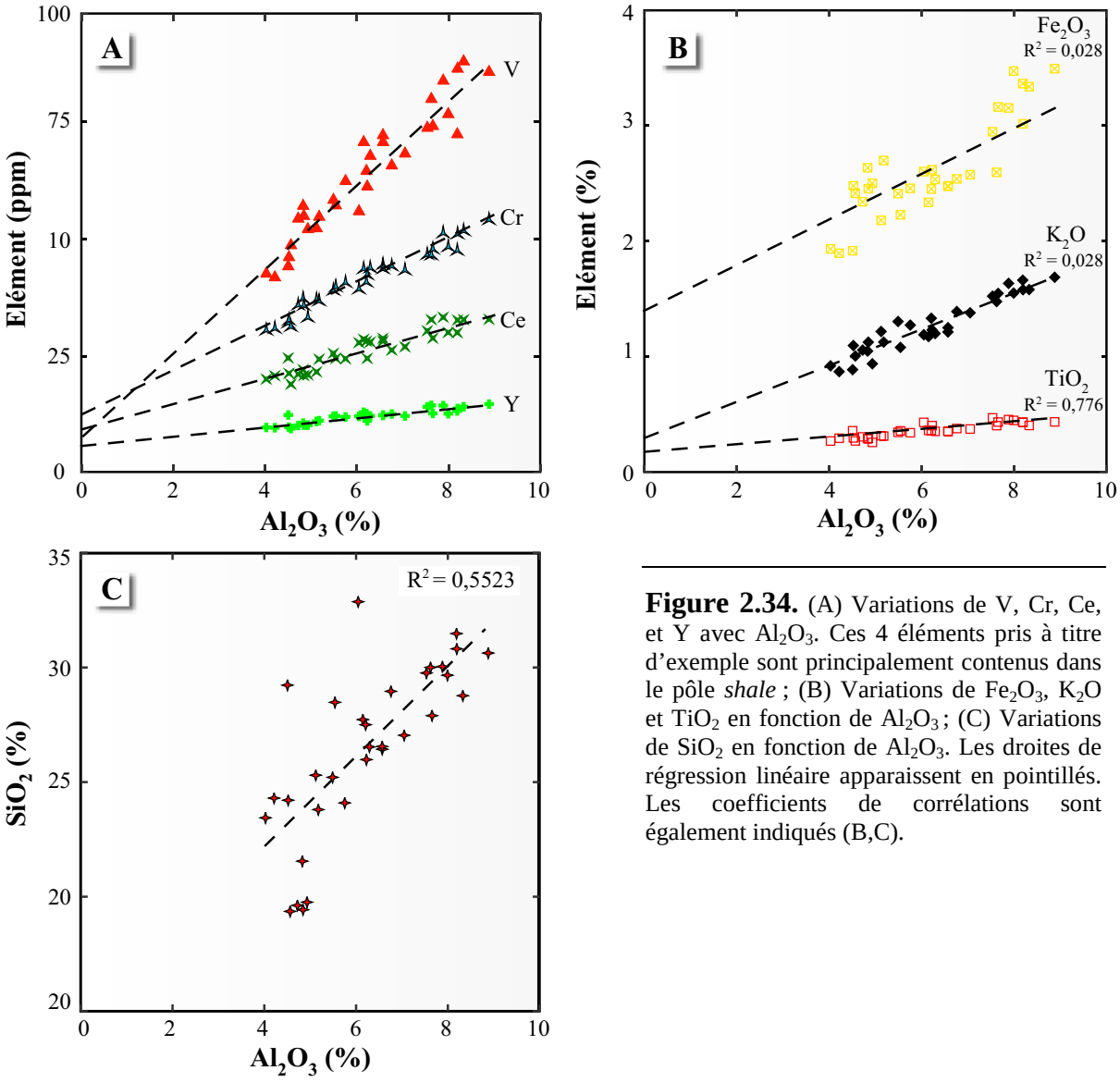


Figure 2.34. (A) Variations de V, Cr, Ce, et Y avec Al_2O_3. Ces 4 éléments pris à titre d'exemple sont principalement contenus dans le pôle *shale* ; (B) Variations de Fe_2O_3, K_2O et TiO_2 en fonction de Al_2O_3 ; (C) Variations de SiO_2 en fonction de Al_2O_3. Les droites de régression linéaire apparaissent en pointillés. Les coefficients de corrélations sont également indiqués (B,C).

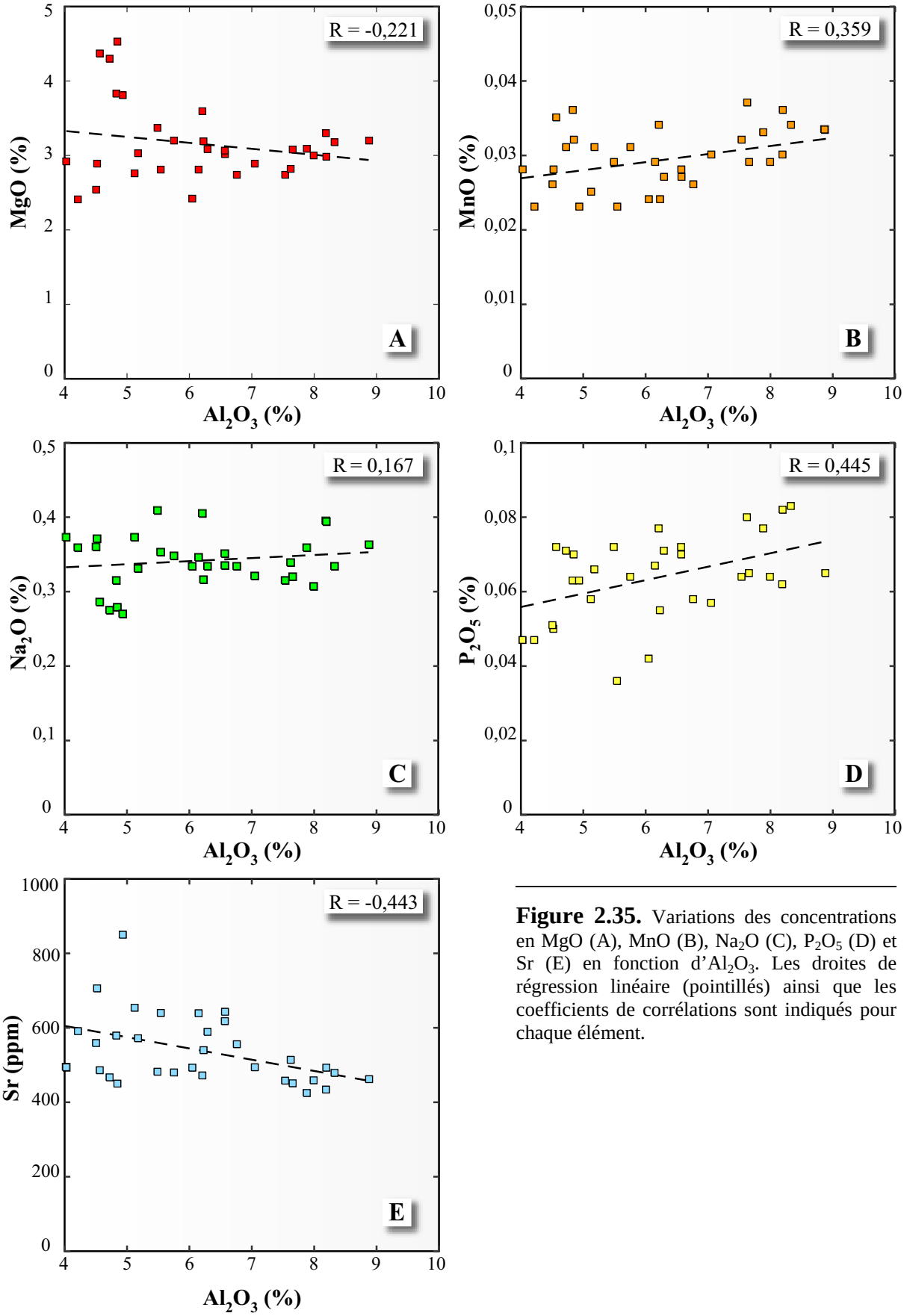


Figure 2.35. Variations des concentrations en MgO (A), MnO (B), Na_2O (C), P_2O_5 (D) et Sr (E) en fonction d'Al_2O_3. Les droites de régression linéaire (pointillés) ainsi que les coefficients de corrélations sont indiqués pour chaque élément.

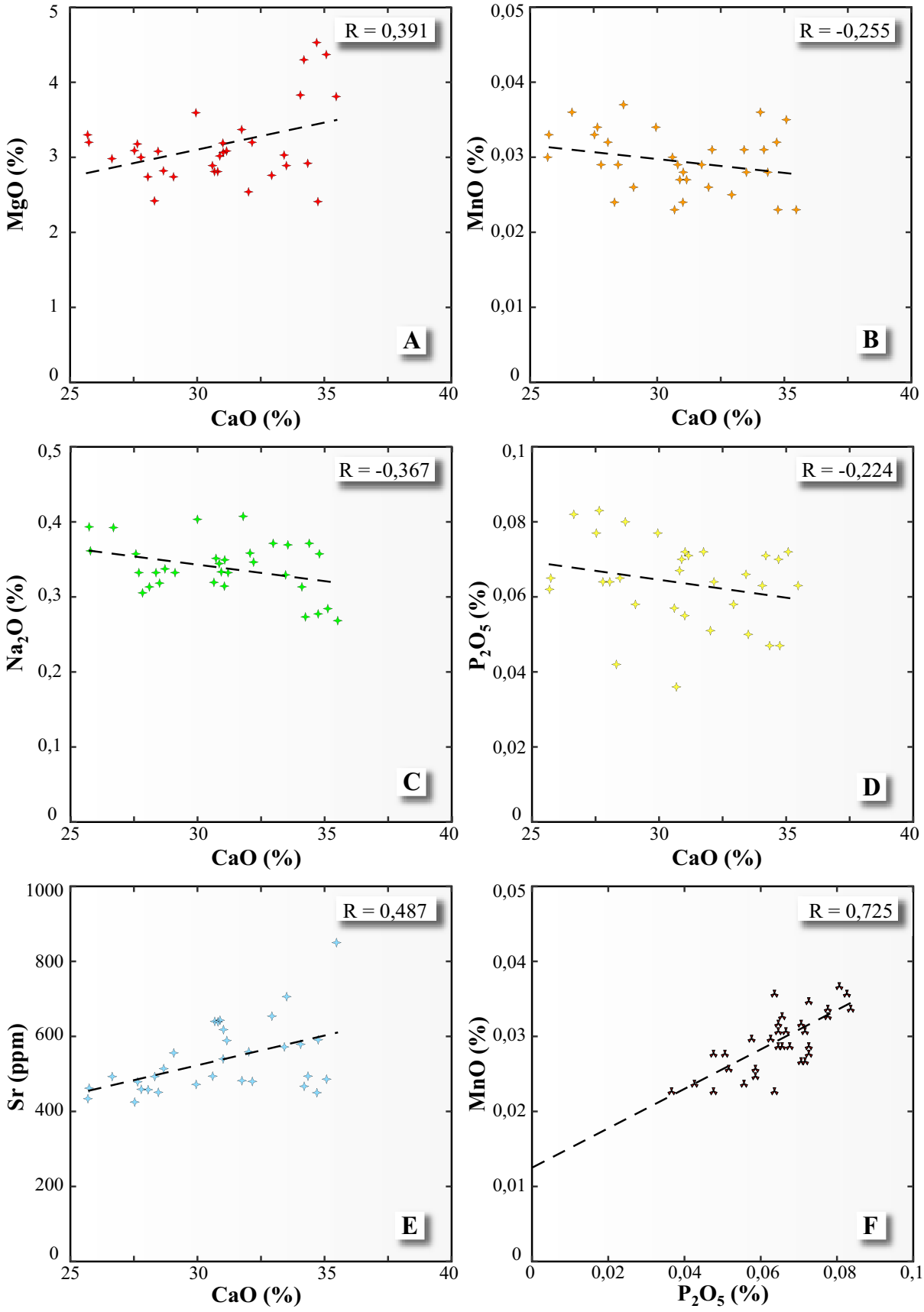


Figure 2.36. Variations des concentrations en MgO (A), MnO (B), Na_2O (C), P_2O_5 (D) et Sr (E) en fonction de CaO, et variation de MnO en fonction de P_2O_5. Les droites de régression linéaire (pointillés) ainsi que les coefficients de corrélations sont indiqués pour chaque élément.

2.6.5. Résultats : composition des concrétions

2.6.5.1. Détermination des pôles

Les concrétions prélevées montrent des compositions faisant intervenir principalement deux pôles compositionnels, le pôle *shale* et le pôle *carbonate*, et dans une moindre mesure le pôle *silt* (**Figure 2.32A**). Comme dans les marnes, le pôle *carbonate* comprend à la fois les carbonates détritiques et le ciment carbonaté diagénétique dont la dolomite est le constituant majoritaire. La teneur en carbonate des concrétions, plus importante que celle des marnes, explique que les points se rapprochent de ce pôle.

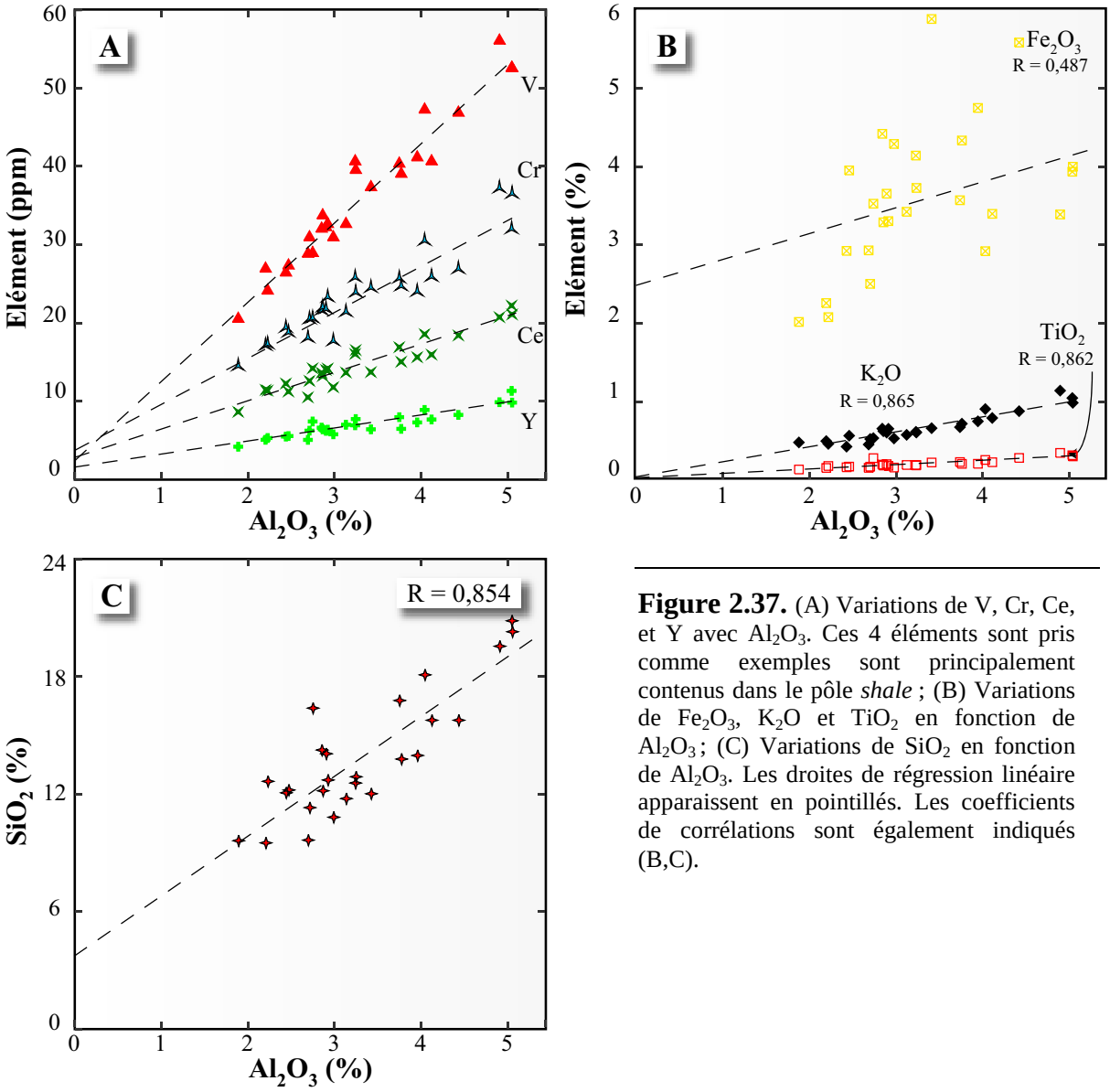


Figure 2.37. (A) Variations de V, Cr, Ce, et Y avec Al_2O_3. Ces 4 éléments sont pris comme exemples sont principalement contenus dans le pôle *shale* ; (B) Variations de Fe_2O_3, K_2O et TiO_2 en fonction de Al_2O_3 ; (C) Variations de SiO_2 en fonction de Al_2O_3. Les droites de régression linéaire apparaissent en pointillés. Les coefficients de corrélations sont également indiqués (B,C).

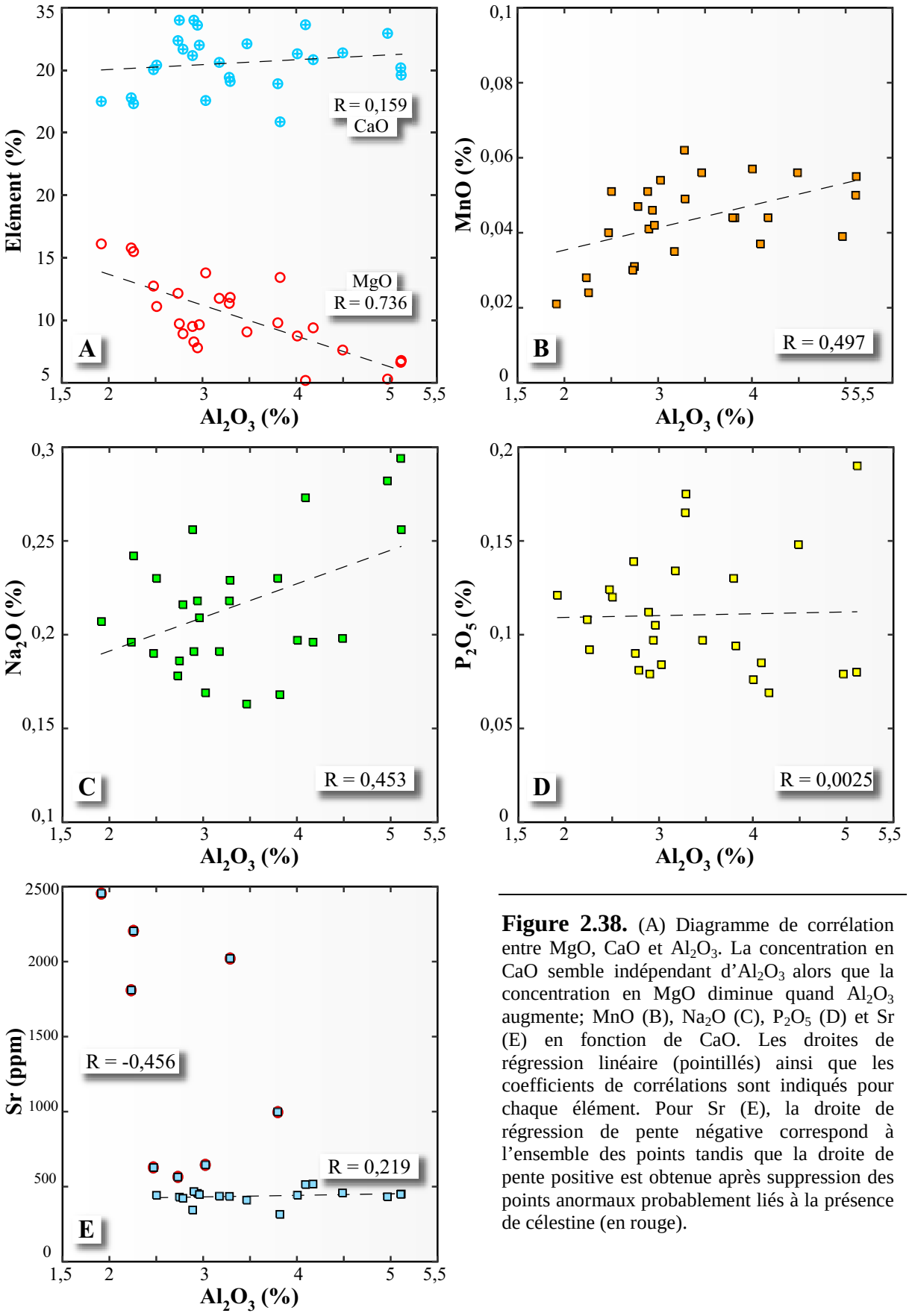


Figure 2.38. (A) Diagramme de corrélation entre MgO, CaO et Al_2O_3. La concentration en CaO semble indépendant d'Al_2O_3 alors que la concentration en MgO diminue quand Al_2O_3 augmente; MnO (B), Na_2O (C), P_2O_5 (D) et Sr (E) en fonction de CaO. Les droites de régression linéaire (pointillés) ainsi que les coefficients de corrélations sont indiqués pour chaque élément. Pour Sr (E), la droite de régression de pente négative correspond à l'ensemble des points tandis que la droite de pente positive est obtenue après suppression des points anormaux probablement liés à la présence de célestine (en rouge).

2.6.5.2. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle shale

Les éléments majoritairement contenus dans la fraction argileuse sont quasiment les mêmes que dans les marnes (SiO_2, TiO_2, K_2O, Sc, V, Cr, Ni, Zn, Rb, Y, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Eu, Yb, Pb et Th), comme en témoignent les coefficients de corrélation avec Al_2O_3 élevés (**Figure 2.37**). Les concentrations extrapolées à une concentration en Al_2O_3 de 0% sont positives, ce qui montre également l'influence des autres pôles de composition sur leur concentration. La concentration absolue des éléments du pôle *shale* est toujours plus faible dans les concrétions que dans les marnes, en conséquence de la cimentation carbonatée plus importante : les concentrations en CaO et MgO sont ainsi les plus élevées (avec SiO_2).

2.6.5.3. Eléments contenus principalement dans les phases du pôle carbonate

Contrairement à ce qui est observé dans les marnes, la concentration en CaO ne varie quasiment pas avec Al_2O_3 (**Figure 2.38A**), alors que la majorité du Ca des concrétions est fourni par la dolomite : l'origine de cette tendance particulière est abordée dans la section suivante. D'un autre côté, la concentration en MgO est clairement anticorrélée à la teneur en Al_2O_3 (**Figure 2.38A**), ce qui témoigne de la dilution relative entre le pôle *shale* et la dolomite des concrétions (pôle *carbonate*).
Les concentrations en Fe_2O_3, MnO et Sr ne sont pas bien corrélées à la concentration en Al_2O_3 (**Figures 2.37B, 2.38 B,E**) ni à la concentration en MgO (et CaO) (**Figure 2.40**), mais sont supposées appartenir au pôle *carbonate*. En effet, concernant le Fe, les études de compositions des dolomites montrent des teneurs en Fe importantes : les dolomites D1, majoritaires dans les concrétions, possèdent des teneurs en Fe moyennes de 6500 ppm, tandis que les dolomites D2 et D3 ont des teneurs en Fe allant jusqu'à 54000 ppm. Cependant, le pôle *shale* en contient également une partie comme nous l'avons vu dans les marnes. Si les phases porteuses sont essentiellement carbonatées, cela signifie que les concrétions ont des proportions variables en Fe_2O_3 pour une même teneur en CaO et MgO. Cela peut également indiquer que la principale phase porteuse du Fe soit plutôt la pyrite, mais la comparaison entre Fe et S, pour les 4 échantillons pour lesquels les analyses des deux éléments sont disponibles, n'indique pas de corrélation entre Fe et S.

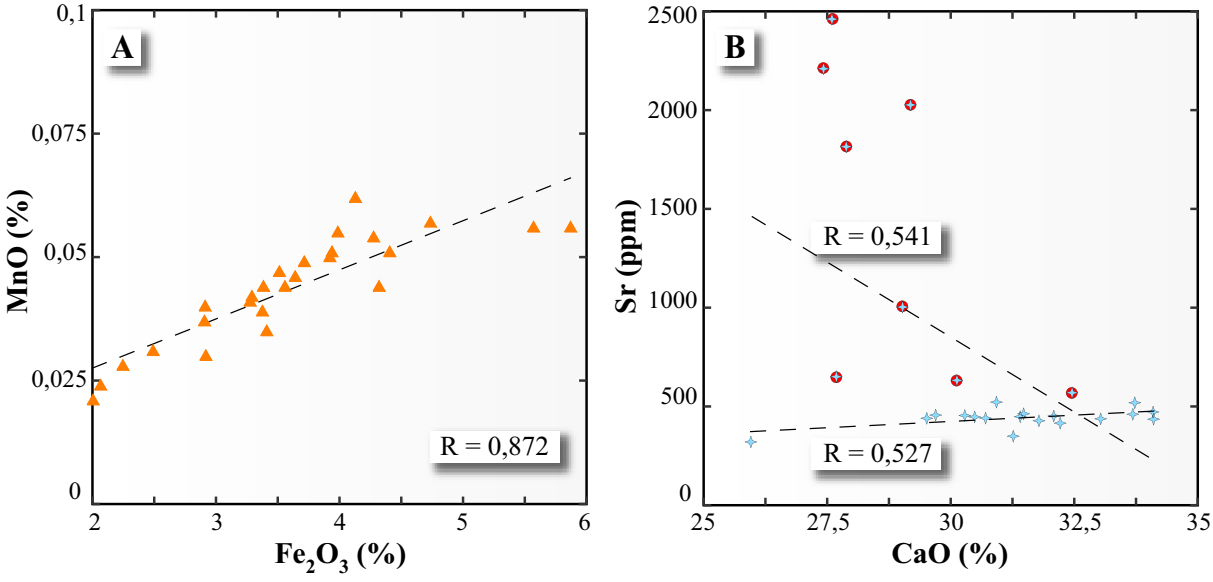


Figure 2.39. Diagramme de corrélation entre MnO et Fe_2O_3. Les droites de régression linéaire (pointillés) ainsi que les coefficients de corrélations sont indiqués pour chaque élément.

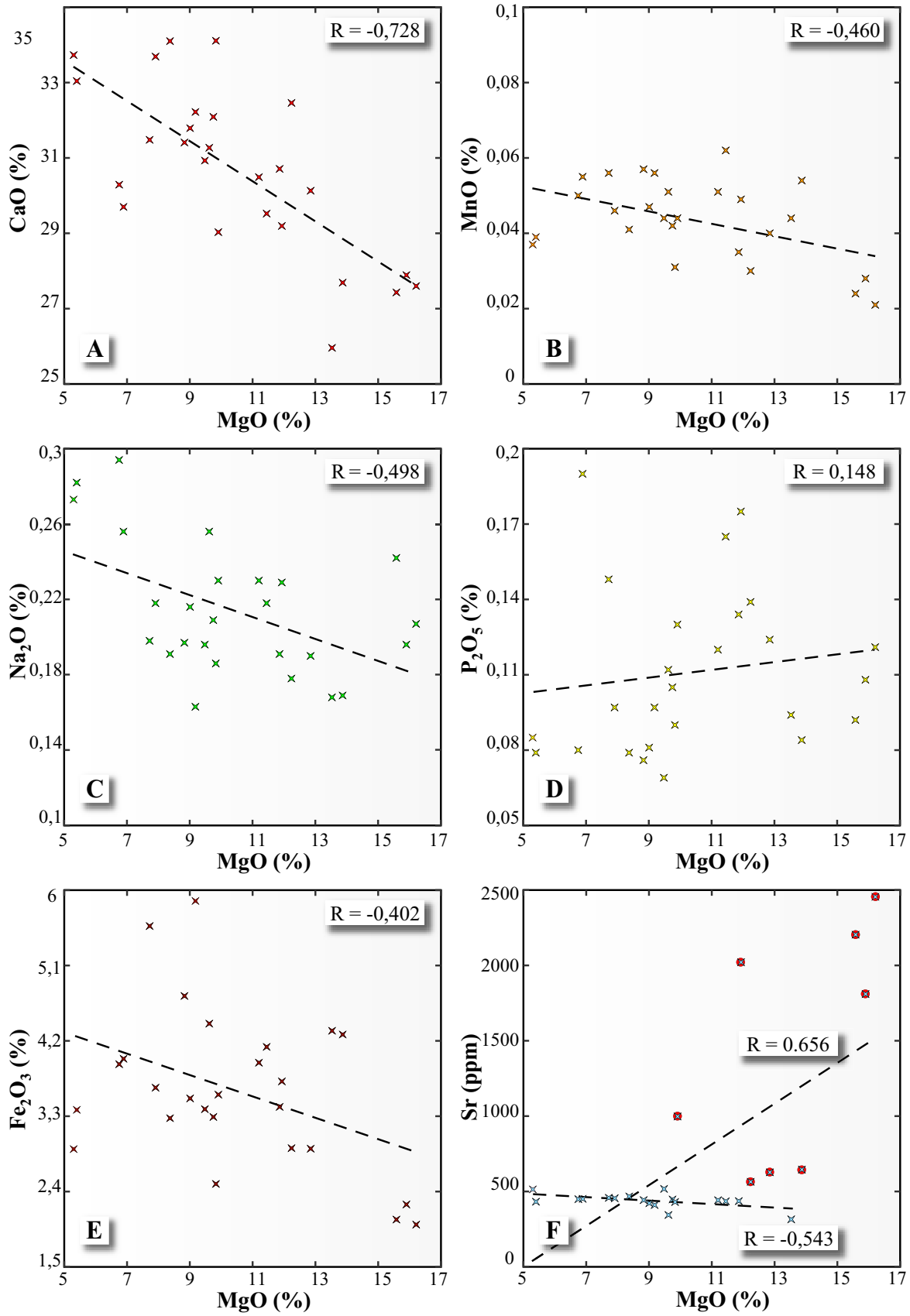


Figure 2.40. Diagramme de corrélation entre CaO (A), MnO (B), Na_2O (C), P_2O_5 (D), Fe_2O_3 (E), Sr (F) et MgO. Les droites de régression linéaire (pointillés) ainsi que les coefficients de corrélations sont indiqués pour chaque élément. Pour Sr (E), la droite de régression de pente négative correspond à l'ensemble des points tandis que la droite de pente positive est obtenue après suppression des points liés à la présence de célestine.

La concentration en MnO des concrétions est nettement corrélée à la teneur en Fe_2O_3 (**Figure 2.39A**), cette caractéristique n'étant pas observée dans les marnes. L'hypothèse proposée pour expliquer l'absence de corrélation pour le Fe est donc applicable au Mn. Ces deux phases sont vraisemblablement associées principalement aux phases carbonatées mais avec des teneurs variables d'un échantillon à l'autre.

Concernant le Sr, les concentrations sont principalement corrélées avec CaO, sauf dans le cas 8 échantillons où les valeurs de Sr sont anormalement élevées (**Figure 2.39B**). Cela traduit le fait que le Sr, normalement contenu dans les carbonates, peut être parfois présent sous la forme de célestine tardive comblant de petites fractures tectoniques ou septariennes qui ont été involontairement prélevées, ce qui augmente énormément sa concentration.

2.6.5.4. Eléments contenus dans d'autres phases : pyrite diagénétique, minéraux lourds et phases indéterminées

Plusieurs éléments majeurs (P_2O_5) ou mineurs (Cu, Zr), dont la concentration reste à peu près constante, n'ont pas de corrélation très marquée avec Al_2O_3 ni MgO (ou CaO). La concentration en Na_2O montre une corrélation limitée avec Al_2O_3 (**Figure 2.38C**) mais plus importante avec SiO_2 (R = 0,740), tout comme Zr. Cela peut donc indiquer que comme le zircon, la phase porteuse du Na est associée aux silts. En revanche, la concentration en P_2O_5 n'est correlée avec aucun élément, ce qui ne permet pas de définir la ou les phases porteuses de cet élément, probablement un phosphate.

2.6.6. Comparaison des concentrations entre marnes et concrétions

2.6.6.1. Détermination des éléments enrichis ou appauvris dans les concrétions

Marnes et concrétions sont caractérisées par une composition globale traduisant le mélange entre les pôles *shale*, *carbonate* et *silts* mais les concentrations des différents éléments varient entre les marnes et les concrétions. Les comparaisons des concentrations normalisées d'un élément donné entre marnes et concrétions permet de déterminer un facteur d'enrichissement (FE_{m-c}), que nous définissons comme suit :

$$FE_{m-c} = \frac{X^*_{concrétion}}{X^*_{marne}}$$

où X* désigne la concentration normalisée à 15% d'Al_2O_3 de l'élément considéré. Un $FE_{m-c} > 1$ indique un enrichissement dans les concrétions par rapport aux marnes, un $FE_{m-c} < 1$ signe un appauvrissement dans les concrétions tandis qu'un $FE_{m-c} = 1$ indique l'immobilité apparente de l'élément considéré entre les deux lithologies. La moyenne des FE_{m-c} pour chaque élément est présentée sur la **Figure 2.41.**

Si les concentrations absolues des éléments contenus principalement par les phases définissant le pôle *shale* (TiO_2, Al_2O_3, K_2O, Sc, V, Cr, Ni, Zn, Rb, Y, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Eu, Pb et Th) ne sont pas les mêmes dans les marnes et les concrétions en raison des phénomènes de dilution, leurs concentrations normalisées à 15% d'Al_2O_3 sont identiques, ce qui se traduit par des FE_{m-c} de 1. En revanche, les concentrations normalisées indiquent un fort enrichissement moyen pour les éléments Fe, Mn, Mg, Ca, Sr, P et Ba, un léger enrichissement pour Na, Cu, Eu et U dans les concrétions et un appauvrissement pour Nd. Les facteurs d'enrichissement sont ainsi en moyenne de 2,5 (Fe_2O_3), 2,7 (MnO), 6,45 (MgO), 1,46 (CaO), 2,85 (Sr), 3,30 (P_2O_5), 1,83 (Ba), 1,18 (Na_2O), 1,35 (Cu), 1,17 (Eu) et 0,81 (Nd).

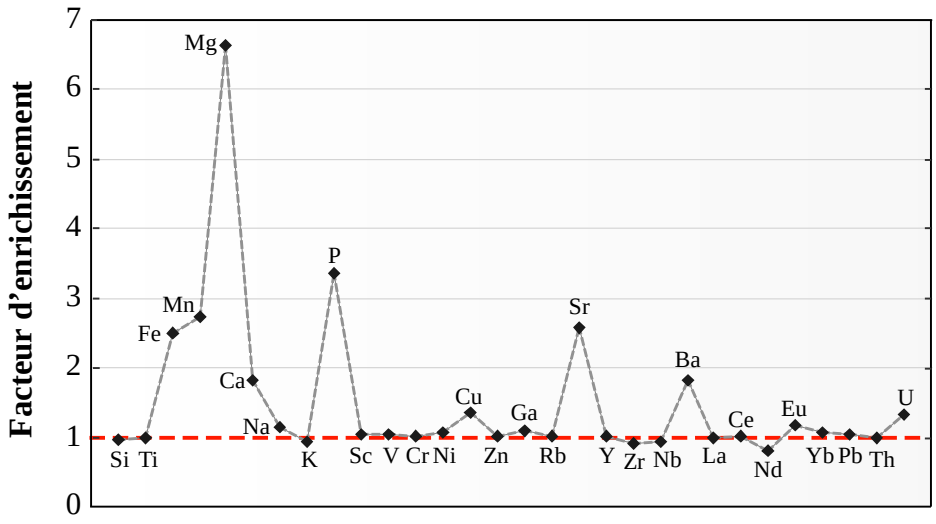


Figure 2.41. Valeurs du facteur d'enrichissement FE_{m-c} entre marnes et concrétions pour les éléments analysés. Un FE_{m-c} de 1 indique que la concentration normalisée est identique dans les deux types de lithologies.

Les enrichissements observés pour Cu et U ont été obtenus à partir de la moyenne des seuls échantillons où les concentrations sont supérieures à la limite de détection de l'ICP-AES, ce qui montre le peu de précision des mesures pour ces éléments. Pour Cu, la valeur du FE_{m-c} est d'ailleurs contrôlée par un seul échantillon de concrétion dont le FE_{m-c} est anormalement élevé (> 7) alors que la majorité des autres échantillons montrent des FE_{m-c} inférieur à 1. Pour U, les FE_{m-c} varient beaucoup, entre 0.8 et 2. De même, l'enrichissement et l'appauvrissement respectifs en Eu et Nd doivent être considérés avec prudence car les concentrations absolues de ces deux terres rares sont très faibles.

2.6.6.2. Origine des enrichissements et appauvrissements

Pour Ca et Mg, le facteur d'enrichissement observé correspond à la nature dolomitique des concrétions. Le Ca a pu être fourni par les eaux interstitielles et/ou L'enrichissement plus important des concrétions en MgO* par rapport à CaO* ne respecte pas la stœchiométrie de la dolomite, carbonate majoritaire des concrétions. Ce résultat pourrait être la preuve quantitative du processus de la recristallisation des calcites initialement présentes dans les marnes situées dans le volume des concrétions en dolomite, en accord avec les observations pétrographiques. En plus de cette source de Ca, le léger enrichissement en CaO* implique une source supplémentaire de Ca, probablement fournie par les eaux interstitielles ou la dissolution de carbonates dans les sédiments non affectés par la dolomitisation. De même, comme les marnes ont une très faible concentration en MgO, la source externe de magnésium des concrétions a probablement été fournie par les eaux interstitielles des sédiments au cours de l'enfouissement. Les valeurs isotopiques du Sr ont montré que cette source a une signature d'eau de mer éocène.

Le Sr est principalement contenu dans les phases carbonatées telles que la calcite, qui est souvent riche en Sr (Heltz et Holland, 1965). Cela explique une partie de l'enrichissement, mais comme nous l'avons vu, 8 échantillons contiennent probablement de la célestine, ce qui augmente le FE_{m-c} du Sr. Quand ces échantillons ne sont pas pris en compte, le facteur d'enrichissement est de 1,43, valeur identique au FE_{m-c} du CaO (1,46). Le même problème est rencontré avec Ba, qui est souvent associé à Sr dans la célestine. Le facteur moyen d'enrichissement du Ba calculé sans les 8 échantillons n'est plus que de 1,1, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'enrichissement considérable en Ba dans les concrétions.

Les éléments Fe et Mn, dont les concentrations sont corrélées, ont ainsi un facteur d'enrichissement identique. Ces éléments probablement associés à la dolomite ont donc eu un comportement identique lors de la croissance des concrétions. Cela est expliqué par leur sensibilité aux conditions redox de l'environnement : dans les sédiments, le Fe et le Mn sont essentiellement présents sous la forme d'oxydes et d'oxihydroxides de Fe-Mn détritiques, qui relarguent Fe^{2+} et Mn^{2+} dans l'eau de mer en conditions réductrices (Froelich et al., 1979 ; Wedepohl, 1980 ; Berner, 1981 ; Colley et al., 1984). Les éléments dissous peuvent par la suite être incorporés dans des minéraux authigènes tels que la pyrite ou les carbonates, dont la précipitation est favorisée par l'activité bactérienne. Ainsi, un flux important de matière organique métabolisable dans les sédiments, qui favorise la mise en place d'un environnement réducteur, doit permettre une telle relocalisation (Wedepohl, 1980). De plus, la genèse de concrétions est souvent associée à des hétérogénéités dans les sédiments, telles que des débris d'organismes ou des bioturbations qui stimulent l'activité bactérienne (e.g., Raiswell et Fisher, 2000). Cette activité est propice à la création de micro-environnements réducteurs (Bréhéret, 2004) qui peuvent favoriser la mise en solution de Fe et le Mn et leur incorporation dans des carbonates (Bathurst, 1975).

Les mécanismes à l'origine de l'enrichissement des concrétions en P par rapport aux marnes ne trouvent pas d'explications aussi simples que ceux avancés pour Fe et Mn. En effet, le comportement du phosphore durant la diagenèse des sédiments marins est particulièrement complexe. Ainsi, la majorité du P transporté depuis la colonne d'eau jusqu'aux sédiments est d'origine organique, sous des formes réactives (e.g., Froelich et al., 1983). La proportion de P réactif finalement enfoui dans les sédiments peut être finalement inférieure à 25% (Ruttenberg, 1993). Durant la diagenèse précoce, ce phosphore est principalement adsorbé sur les surfaces d'oxydes de Fe et possiblement de Mn (e.g., Krom & Berner, 1981, Klum et Martens, 1981 ; Froelich et al., 1982; Lucotte and d'Anglejan, 1983, 1988 ; Martens, 199 ; 3Slomp & van Raaphorst, 1993 ; Ingall and Jahnke, 1994). L'oxydation de la matière organique produit également du P sous la forme H_3PO_4 (Van Cappelen et Berner, 1988). Au cours de la diagenèse d'enfouissement, ces formes plus réactives tendent à disparaître au profit de phases authigènes plus stables telles que l'apatite, mais cette transition nécessite un temps considérable. Ainsi, dans les sédiments du plateau d'Ontong Java (Pacifique), cette redistribution est complète en 20 Ma, tandis que dans l'Atlantique (Ceara Rise) elle prend 7 Ma (Delaney and Anderson, 1997). Il est donc envisagé que dans le cas des concrétions dolomitiques du delta, le phosphore ait été associé à des oxydes de Fer et de Manganèse lors du dépôt des sédiments, en conditions oxiques. Lorsque des conditions réductrices ont été atteintes, en particulier dans l'environnement particulier des concrétions, le Fe et le Mn ont été dissous puis incorporés dans des phases authigènes telles que les dolomites (et calcites), tandis que le phosphate a été piégé dans d'autres phases. Des études pétrographiques supplémentaires devraient permettre de déterminer avec précision les phases porteuses du P.

L'enrichissement en Na_2O, modéré, n'est pas vu observé dans toutes les concrétions. La phase porteuse de cet élément n'ayant pas pu être déterminée, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les valeurs observées sans analyses pétrographiques supplémentaires.

Enfin, l'enrichissement en Eu est également modéré et son interprétation est limitée par les faibles concentrations en Eu des marnes et concrétions (généralement < 2 ppm), qui rentrent dans les limites de résolution de la technique d'analyse employée. Des analyses plus précises, à l'aide d'autres méthodes analytiques sont souhaitables car cet élément est également sensible aux conditions redox. Ainsi, les conditions permettant de réduire Eu^{3+} (la forme stable en conditions oxydantes) en Eu^{2+} (forme stable en conditions réductrices) sont atteintes dans les environnements très réducteurs (Sverjensky, 1984 ; Brookins, 1989). L'ion l'Eu^{2+}, qui n'est pas complexé dans les eaux interstitielles, est susceptible d'être incorporé dans les calcites par substitution du Ca^{2+} pendant leur précipitation (Lavoie et Bergeron,

1993). Lavoie et Bergeron (1993) font ainsi remarquer que les concrétions formées en zone de méthanogenèse sont caractérisées par un enrichissement en Eu. L'enrichissement observé est en accord avec notre interprétation de l'origine des concrétions dolomitiques du delta du Sobrarbe.

2.6.7. Variations de compositions au sein des concrétions

Trois concrétions (PR10, ES10 et BE2) ont été échantillonnées régulièrement pour mesurer la variation de composition entre leur cœur et leur bord. Le but de cette approche est de comprendre, à partir des variations de compositions observées, les mécanismes gouvernant la croissance des concrétions, tels que des phénomènes de diffusion à l'intérieur du volume de la concrétion. Cette approche doit permettre également de tester si les concrétions ont crû de manière pervasive, c'est-à-dire avec un comblement progressif de la porosité de la concrétion par plusieurs générations de carbonates sur l'ensemble du volume de la concrétion (Raiswell and Fisher, 2000), ou de manière concentrique. Les concentrations analysées sont étudiées directement ou après normalisation à l'Al_2O_3. La normalisation se justifie par le fait qu'elle permet d'obtenir des profils indépendants de la variation de la quantité d'argiles dans les concrétions (pôle *shale*). Cependant, elle ne permet pas de procéder à des analyses quantitatives puisque le pôle *shale* fournit aussi une partie de ces éléments.

2.6.7.1. Cas des concrétions PR10 et ES10

2.6.7.1.1. Profils radiaux des variations de concentration des éléments

Pour les concrétions PR10 et ES10 nous observons de fortes variations de concentrations, symétriques (**Figure 2.42**), de part et d'autre d'un échantillon situé approximativement au centre géométrique de la concrétion. Par la suite, nous définissons le cœur des concrétions (0 cm) comme le point autour duquel les concentrations évoluent de manière symétrique et le bord comme les échantillons prélevés sur les bordures des concrétions. Les variations de composition observées sont les suivantes :

- une augmentation sensible de la concentration absolue en éléments principalement fournis par le pôle *shale*, vers l'extérieur des concrétions (**Figure 2.42 A,B,C,D**). L'augmentation maximale a lieu près des bordures, à 4 cm (PR10) et à 15 cm du centre (ES10). La teneur en Al_2O_3 varie ainsi de 2,77 à 4,79% entre le cœur et le bord de la concrétion PR10 (6 cm) et de 2,43 à 4,74% en 18 cm pour la concrétion ES10. Les teneurs des bordures des concrétions se rapprochent des teneurs des marnes, tout en restant plus faibles.

- les teneurs absolues en CaO augmentent très légèrement vers l'extérieur des concrétions, suivant l'augmentation en Al_2O_3 (**Figure 2.42 G,H**). Les variations sont limitées pour PR10 (0,9%) et plus importantes pour ES10 (4,5%). En revanche, les concentrations en CaO normalisées à 15% d'Al_2O_3 (CaO*) diminuent peu ou augmentent légèrement depuis le cœur et sur 4 cm (PR10) et 12 cm (ES10), puis diminuent, en se rapprochant des teneurs des marnes, sur la bordure des concrétions (**Figure 2.43 G,H**). Les concentrations normalisées montrent que le centre des concrétions est enrichi en Ca par rapport à l'extérieur des concrétions (et des marnes).

- les concentrations en MgO et MgO* restent stables ou augmentent légèrement sur 2 cm (PR10) et 9 cm (ES10) depuis le centre, puis diminuent vers la bordure des concrétions (**Figure 2.42 G,H et 2.43 G,H**). Les concentrations en MgO* suivent une évolution comparable à CaO*, ce qui résulte en des coefficients de corrélations élevés entre MgO* et CaO*, de respectivement 0,978 (PR10) et 0,78 (ES10). En bordure des concrétions, les

concentrations absolues en MgO sont proches mais légèrement plus élevées que les valeurs observées dans les marnes.

- les concentrations absolues en P_2O_5 sont légèrement plus élevées dans la concrétion PR10, mais dans les deux concrétions les concentrations normalisées en phosphore (P_2O_5*) (et dans une moindre mesure en Na_2O*) baissent légèrement vers les bordures, suivant les profils de CaO* et MgO* (**Figure 2.43 E,F**).

- les concentrations en Fe_2O_3 et MnO, absolues ou normalisées à 15% d'Al_2O_3, sont bien corrélées pour les concrétions PR10 et ES10, avec des coeffocients de corrélation de respectivement 0,99 et 0,97. Leurs concentrations absolues évoluent en augmentant vers les bordures, avec des valeurs allant de 2,8 à 4,8% (PR10) et de 2,21 à 4,17% (ES10) (**Figure 2.42 E,F**) alors que les concentrations normalisées à Al_2O_3 augmentent également en allant vers les bordures puis baissent sur les bordures (**Figure 2.43 E,F**), de manière comparable à l'évolution de CaO*.

- contrairement aux autres éléments, les concentrations en Sr montrent un profil différent entre les concrétions PR10 et ES10 (Figure 3.47. Dans la première, la concentration absolue est assez élevée dans l'échatillon central (580 ppm), puis baisse régulièrement pour augmenter sur les bordures, de manière symétrique. A l'exception de l'échantillon central, ce profil est proche de celui observé pour la majorité des autres éléments. Pour ES10, les concentrations absolues observées sont beaucoup plus élevées à gauche du profil (4350 ppm à -10 cm) et baissent progressivement vers la droite du profil (380 ppm à 12 cm du centre) pour réaugmenter sur la bordure et atteindre des valeurs comparables à PR10. Le centre de la concrétion ne correspond donc pas au maximum de concentration en Sr. Les concentrations normalisées sont également distinctes : le profil est comparable à celui de CaO pour PR10 (à l'exception de l'échantillon central) mais proche du profil de Sr non normalisé pour ES10.

2.6.7.1.2. Interprétation

Le centre des concrétions a une teneur en argiles (pôle *shale*) inférieure aux bordures et aux sédiments contenant les concrétions, ce qui est fréquemment décrit dans les concrétions carbonatées (Mozley, 1996). Deux interprétations peuvent en découler : (i) les concrétions ont pu croitre radialement, du centre vers les bordures. L'augmentation de la teneur en éléments silicoclastique indique dans ce cas une croissance progressive au fur et à mesure de la compaction des marnes (e.g., Raiswell, 1971; Oertel and Curtis, 1972; Coleman and Raiswell, 1981; Gautier, 1982 ; Criss et al., 1988), et (ii) les concrétions se sont formées de manière pervasive (i.e., cimentation de l'ensemble du volume de la concrétion), mais une cimentation carbonatée initiale moins importante sur les bordures y a entraîné une compaction postérieure plus importante (Mozley, 1996). Par ailleurs, une cimentation moins importante sur les bordures peut également contribuer à l'augmentation des concentrations en éléments silicoclastiques, par simple effet de dilution relative entre les pôles *shale* et *carbonate*.

Les concentrations en CaO et MgO normalisées à 15% d'Al_2O_3 baissent du centre vers les bordures, ce qui dénote une teneur en dolomite plus faible sur les bordures, même en considérant une quantité d'éléments détritiques identique sur toute la concrétion. Le mécanisme de concrétionnement n'est donc pas uniforme sur tout le volume des concrétions.

La baisse de la quantité de phosphore sur les bordures est probablement liée à ce concrétionnement moins important sur les bordures. Comme le phosphore est souvent associé à la matière organique, dont l'oxydation par les bactéries a favorisé la croissance des concrétions, il est possible que la baisse du phosphore traduise une baisse de la quantité de matière organique sur les bordures de la concrétion.

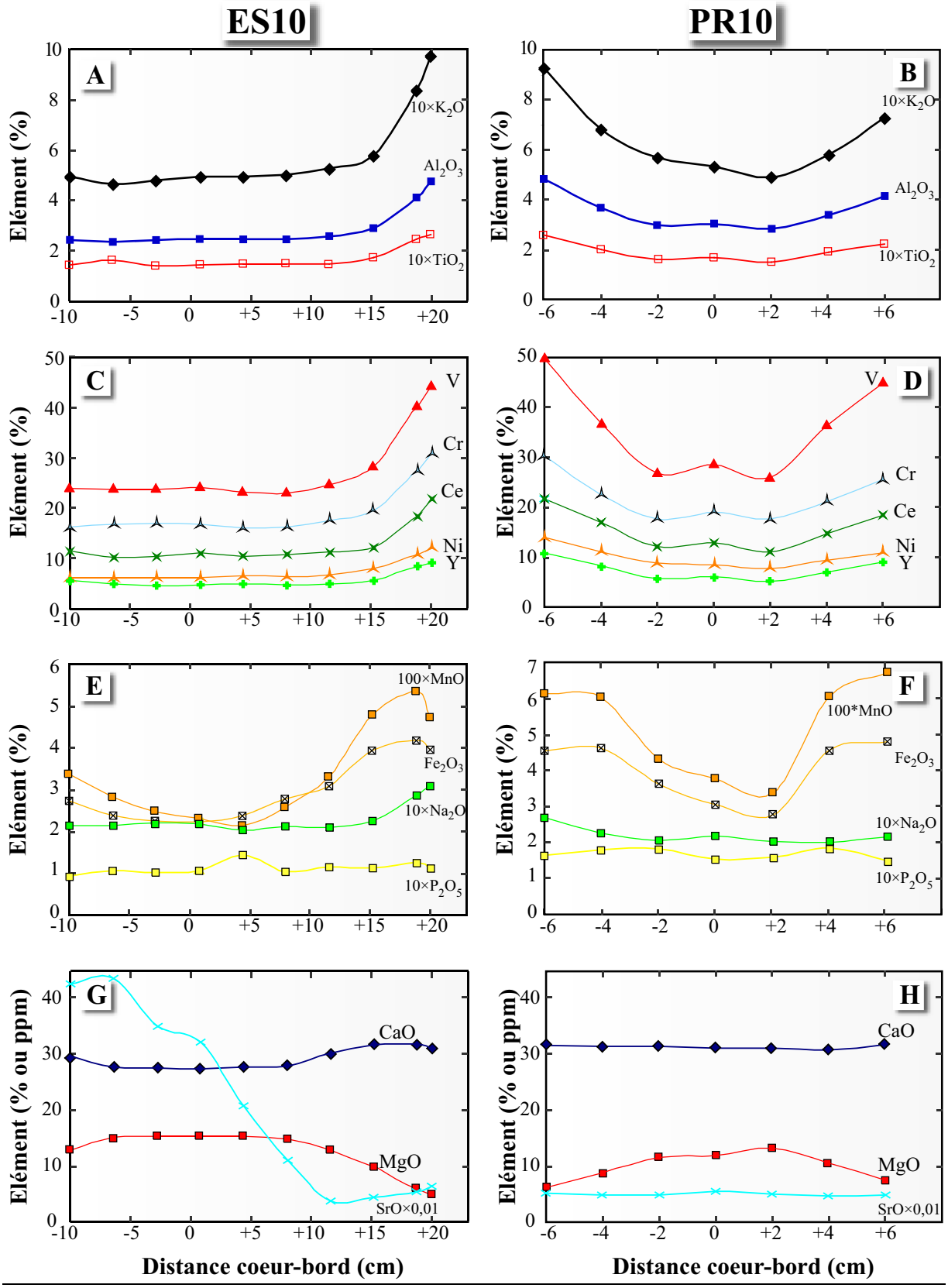


Figure 2.42. Variations de composition entre cœur et bord des concrétions ES10 (colonne de gauche) et PR 10 (colonne de droite). (A), (B) : Al_2O_3, K_2O, TiO_2 ; (C), (D) : V, Cr, Ce, Ni, Y ; (E), (F) : MnO, Fe_2O_3, Na_2O, P_2O_5 ; (G), (H) : CaO, MgO et Sr.

Les profils de Fe_2O_3 et MnO, identiques, indiquent que les concrétions ont incorporé les deux éléments de manière similaire lors de leur croissance. On peut supposer que l'augmentation des concentrations en Fe^{2+} et Mn^{2+} en conditions réductrices a permis leur incorporation dans la dolomite. Les profils de concentrations normalisées montre une augmentation des concentrations du centre vers les bordures puis une baisse au niveau des bordures, une tendance qui est identique à celle observée sur les profils de concentration réalisés à l'échelle des cristaux de dolomites D2 et D3. Ainsi, les concrétions ont pu croître radialement en même temps que les dolomites D2 et D3 se formaient dans les conduits à barytines, enregistrant les même variations de concentration dans un environnement riche en Fe et Mn dissous. La diminution finale des teneurs en ces éléments dans les dolomites peuvent indiquer que les concentrations dissoutes ont diminué, soit en raison de la précipitation des carbonates, soit parce que d'autres phases les ont également soustrait à la solution. Cependant, une augmentation de la proportion de ciments D2 et D3 à l'extérieur des concrétions suffirait également à expliquer les profils observés, même dans le cas d'une croissance pervasive.

Concernant le Sr, les profils de concentration observés sont plus délicats à interpréter : concernant PR10, le profil comparable à celui de CaO (et CaO*) indique simplement que le Sr est fourni par le pôle *carbonate*. La concentration plus importante au centre est en revanche difficile à expliquer. Concernant ES10, le maximum de Sr correspond à la présence d'un conduit à barytine contenant de la célestine en baguette, qui n'est pas situé au centre de la concrétion. La baisse progressive de concentration est probablement liée à la baisse progressive de la densité en cavités et fractures remplies par de la tectonique en s'éloignant du conduit, comme cela est observé dans d'autres concrétion, mais cela doit être vérifié par des observations pétrographiques plus poussées.

En conclusion, il reste nécessaire d'effectuer une analyse pétrographique poussée (MEB et cathodoluminescence) sur l'intégralité de la section des deux concrétions, en plus des analyses de composition, pour déterminer leur mode de croissance (radial ou concentrique).

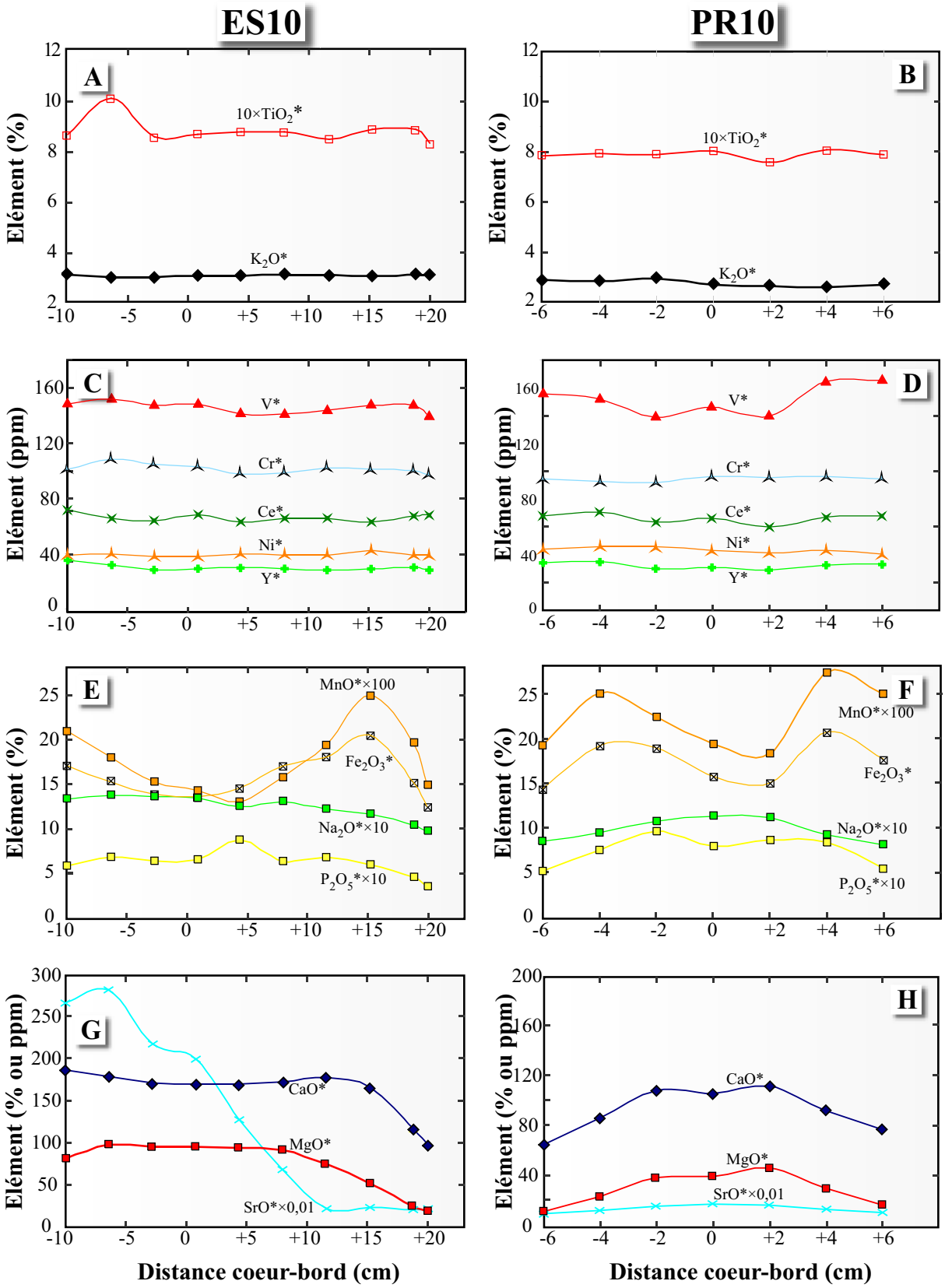


Figure 2.43. Variations de composition normalisées entre cœur et bord des concrétions ES10 (colonne de gauche) et PR 10 (colonne de droite). (A), (B) : K_2O, TiO_2 ; (C), (D) : V, Cr, Ce, Ni, Y ; (E), (F) : MnO, Fe_2O_3, Na_2O, P_2O_5 ; (G), (H) : CaO, MgO et Sr.

2.6.7.2. Cas de la concrétion BE2

2.6.7.2.1. Profils radiaux des variations de concentration des éléments

La concrétion BE2 montre des variations de composition qui diffèrent de celles de PR10 et ES10, pour plusieurs éléments (**Figure 2.44**) :

- Concernant les éléments principalement contenus dans le pôle *shale* nous voyons une augmentation des concentrations du centre vers les bordures, mais de plus faible en amplitude (**Figure 2.44 A,C**). Par exemple, les teneurs en Al_2O_3 augmentent seulement de 3,1 à 3,68% sur une distance de 18 cm depuis le centre.

- Les teneurs absolues en CaO (**Figure 2.44G**) augmentent du centre vers les bordures (de 34,1% à 35,7%), de manière plus limitée que pour ES10 mais comparable à PR10. Les teneurs normalisées (CaO*) diminuent faiblement vers l'extérieur, de manière régulière. Les concentrations en P_2O_5* suivent à peu près le même profil que CaO* (**Figure 2.44F**). En revanche, la concentation de Na_2O est à peu près constante (**Figure 2.44F**).

- Les teneurs en MgO, normalisées ou non, diminuent vers l'extérieur, ce qui est déjà le cas pour les autres concrétions (**Figure 2.44 G,H**). Les variations sont plus limitées en amplitude que dans les autres concrétions, en particulier par rapport à ES10.

- Les concentrations absolues en Fe_2O_3 et MnO ne sont pas clairement corrélées dans la concrétion BE2, contrairement aux autres concrétions. De plus, elles sont inférieures aux concentrations observées sur les bordures des concrétions PR10 et ES10. Les teneurs non normalisées augmentent vers l'extérieur, suivant le profil de CaO, alors que les teneurs Fe_2O_3* et MnO* diminuent légèrement en allant vers les bordures, mais cette tendance n'est pas nette en raison de variations extrêmement faibles (**Figure 2.44 E,F**). Contrairement aux concrétions PR10 et ES10, les échantillons prélevés dans la concrétion BE2 montrent une bonne corrélation entre Fe_2O_3* et CaO* (R = 0.883) et Fe_2O_3* et MgO* (R = 0.843).

- Les concentrations en Sr sont à peu près constantes et sont comparables aux teneurs observées sur les bordures de PR10 et ES10.

3.6.7.2.2. Interprétation

La concrétion présente des profils de concentration montrant les mêmes tendances que les concrétions PR10 et ES10, à l'exception de Fe_2O_3 et MnO, dont les teneurs restent stables sur l'ensemble de la concrétions. Les variations de concentration entre le cœur et le bord sont cependant moins marquées que dans les autres concrétions. Les faibles amplitudes des variations peuvent être comparées à l'amplitude des variations observées sur les bordures de PR10 et ES10. Ainsi, de manière générale, les concentrations absolues des différents éléments correspondent approximativement aux concentrations observées sur les bordures des autres concrétions, à l'exception de Fe_2O_3 et MnO, qui sont plus faibles. En se basant sur les concentrations de la majorité des éléments, nous pourrions supposer que l'ensemble du volume de la concrétion BE2 s'est dolomitisé tardivement, expliquant les similarités avec les bordures des autres concrétions. Cependant, les concentrations en Fe_2O_3 et MnO sont trop faibles pour s'accorder avec ce scénario. L'étude de davantage de concrétions est nécessaire pour déterminer dans quelle mesure la concrétion BE2 constitue un cas particulier.

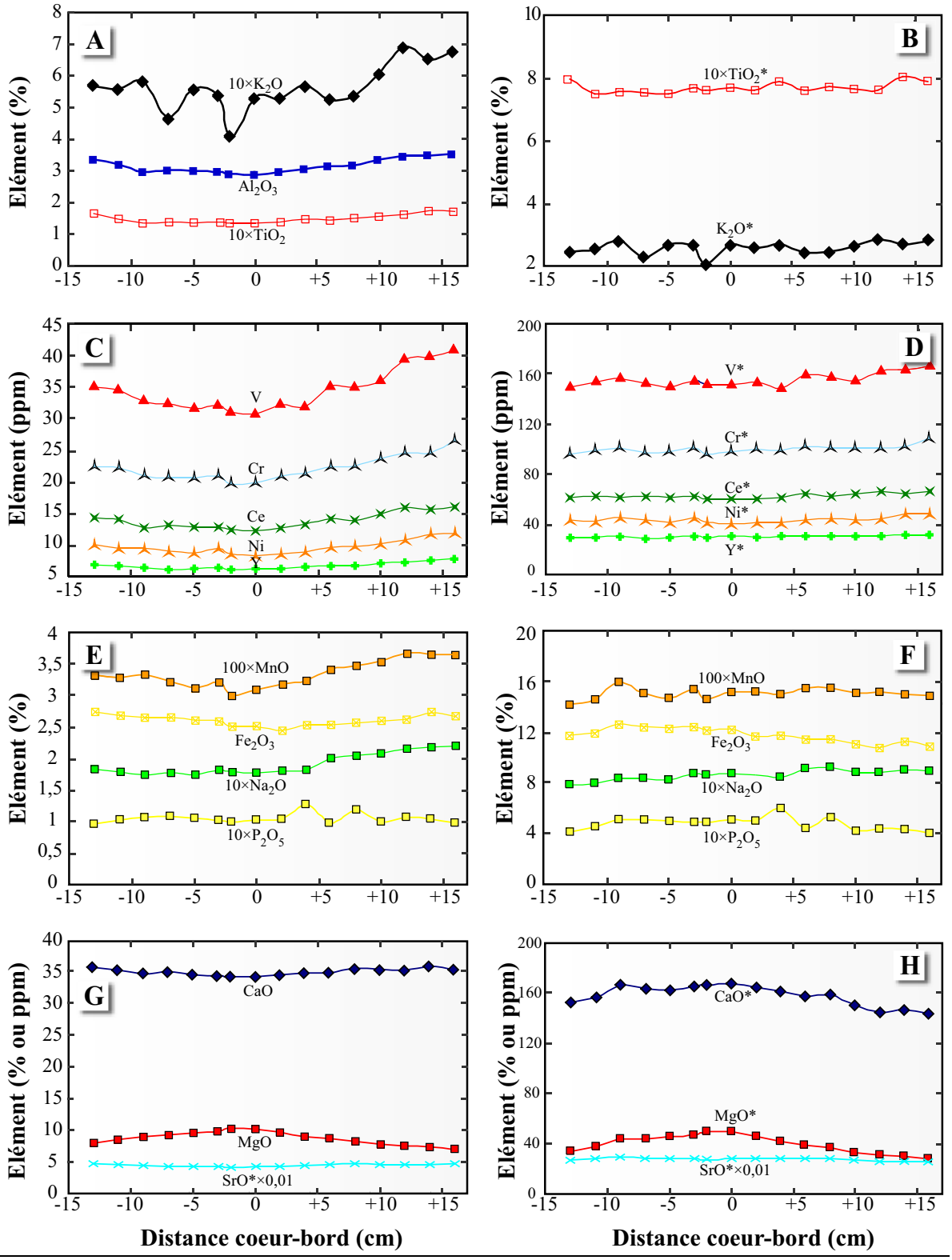


Figure 2.44. Variations de composition brutes (colonne de gauche) et normalisées (colonne de droite) entre cœur et bord de la concrétion BE2. (A), (B) : K_2O, TiO_2 ; (C), (D) : V, Cr, Ce, Ni, Y ; (E), (F) : MnO, Fe_2O_3, Na_2O, P_2O_5 ; (G), (H) : CaO, MgO et Sr.

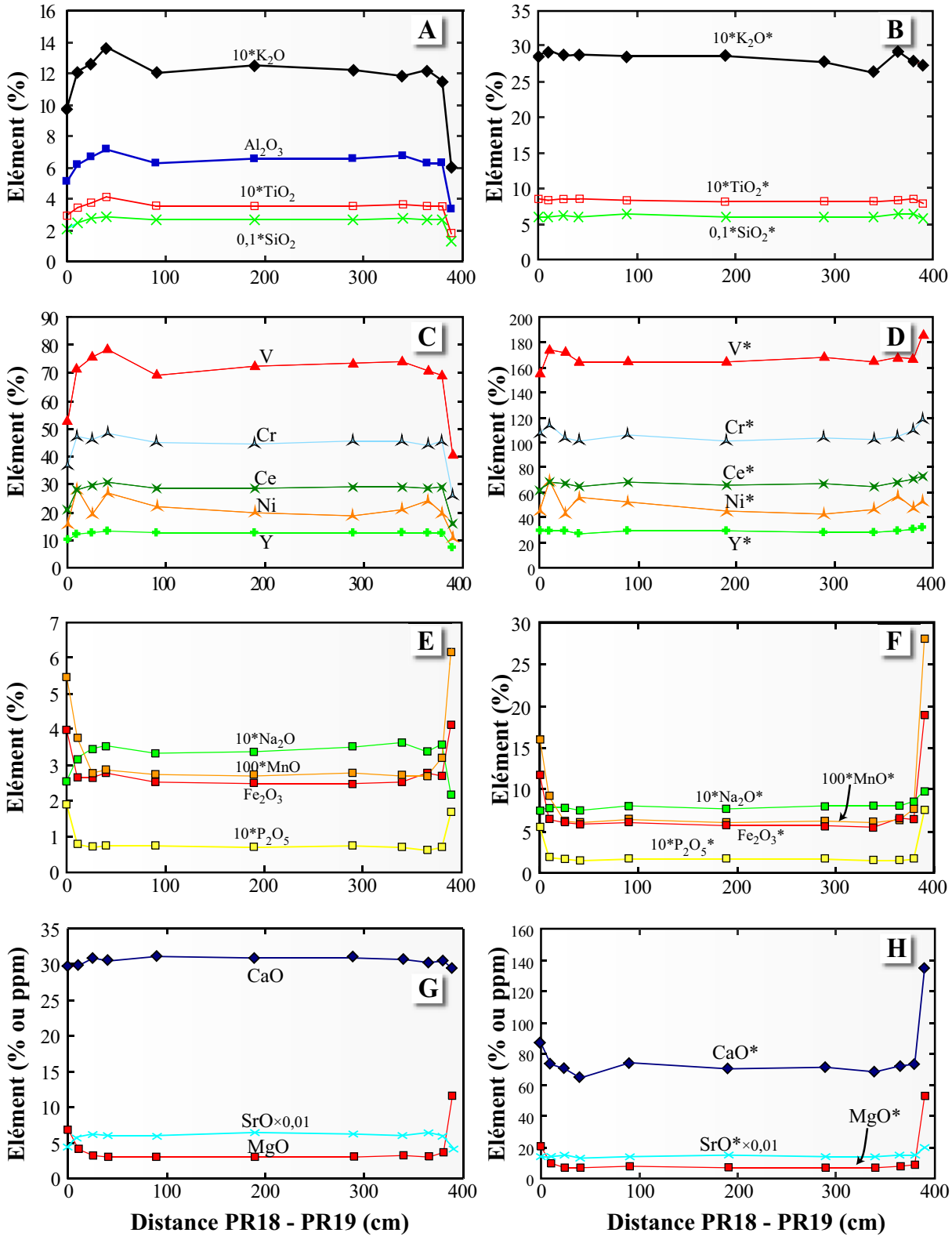


Figure 2.45. Profils de concentrations en éléments majeurs et traces dans les marnes situées entre les concrétions PR18 et PR19 et dans les concrétions PR19 (0 cm) et PR18 (390 cm). Les échantillons ont été prélevés dans un même plan de stratification (champ Biñas d'Ena). Les concentrations non normalisées sont présentées sur colonne de gauche, les concentrations normalisées sur la colonne de droite. (A), (B) : K_2O, TiO_2 ; (C), (D) : V, Cr, Ce, Ni, Y ; (E), (F) : MnO, Fe_2O_3, Na_2O, P_2O_5 ; (G), (H) : CaO, MgO et Sr.

2.6.8. Impact du concrétionnement sur la composition des marnes

Les échantillons de marnes prélevés entre les concrétions PR18 et PR19 permettent de mesurer le profil des concentrations d'éléments à proximité des concrétions, afin de déterminer si la composition des marnes a été affectée par le concrétionnement :

- ainsi, les échantillons de marne principalement contenus dans le pôle *shale* montrent des variations de composition limitées, ce qui est logique car tous les échantillons proviennent d'une couche unique. Cependant, ces concentrations baissent de plus en plus à proximité immédiate des concrétions, ce qui se traduit par un profil symétrique par rapport à l'échantillon 5, situé à mi-distance des concrétions PR18 et PR19 (**Figure 2.45**). Par exemple, la concentration d'Al_2O_3 baisse de 7,12% jusqu'à 6,16% à 10 cm de la concrétion PR19 et de 6,74% à 6,24% à 10cm de la concrétion PR18. L'échantillon prélevé à 40 cm de la concrétion PR19 a une concentration élevée en éléments détritiques qui n'est retrouvée dans aucun autre échantillon, ce qui peut être lié à une altération actuelle.

- les concentrations absolues en CaO baissent très légèrement à proximité des concrétions. En revanche, les concentrations normalisées augmentent de manière très faible près des concrétions.

- les éléments Fe_2O_3, MnO et MgO ont une concentration absolue ou normalisée à 15% d'Al_2O_3 plus importante à proximité des concrétions (**Figure 2.45 G,H**).

- les concentrations en Na_2O baissent légèrement à proximité des concrétions, alors que Na_2O* évolue peu. De même, les valeurs de P_2O_5 ne montrent pas d'augmentation significative.

Ces résultats, bien que limités à une seule couche, montrent que les concrétions ont légèrement affecté les marnes situées immédiatement en contact avec celles-ci. Ainsi, la baisse des concentrations en éléments principalement contenus par le pôle *shale* à proximité des concrétions est en accord avec leur concentration réduite dans les concrétions. De même, les concentrations absolues en CaO sont plus faibles dans les concrétions que dans les marnes, tandis que les concentrations en CaO* sont plus élevées. Cette tendance est également observée entre les compositions des marnes situées à proximité des concrétions et les échantillons prélevés plus loin. Concernant Fe_2O_3, MnO et MgO, l'augmentation des concentrations dans les marnes situées près des concrétions montrent l'influence des concrétions, plus riches en ces éléments. La bordure du volume dolomitisé a donc un caractère progressif, ce qui indique que la croissance des concrétions a partiellement dolomitisé les marnes adjacentes. Par ailleurs, nous n'observons nulle part dans les marnes une baisse significative de la concentration des éléments dont la teneur est élevée dans les concrétions (Fe_2O_3, MnO, CaO, MgO, Na_2O et P_2O_5), ce qui pourrait indiquer que la croissance des concrétions ne s'est pas produite grâce à la dissolution des carbonates situés à l'extérieur du volume dolomitisé.

2.6.9. Calcul de compaction des sédiments autour des marnes suivant la méthode de Gresens

La méthode de Gresens (Gresens, 1967) a été initialement développée pour réaliser des calculs de transferts de masse et de variation de volume au cours de l'altération des roches, en particulier durant les processus de métasomatisme. Elle a été depuis employée dans un grand nombre d'études, résumées par Grant (2005) et notamment pour étudier la formation de concrétions carbonatées en relation avec la circulation de fluides sédimentaires (Rubert, 2004). Dans cette étude, nous utilisons cette méthode pour quantifier la compaction (i.e., la perte de volume) qu'ont subi les marnes après à la formation des concrétions dolomitiques. Les calculs requièrent de connaître les densités des roches et de définir une roche non altérée.

Nous supposons ici que les marnes sont les roches non altérées, et les concrétions les roches altérées. Comme nous avons montré que des phénomènes de recristallisation de carbonates (calcites C2) ont altéré les marnes après la formation des concrétions, ce qui a probablement modifié leur composition et leur porosité, nous n'utilisons la méthode de Gresens que de manière exploratoire.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel GEOISO de Coelho (2006), qui permet des comparaisons directes des variations de masse, de volume, et des gains ou pertes d'éléments lors de la transformation considérée. Les densités utilisées dans les calculs sont issues de la moyenne de 6 mesures de densité réalisées sur des concrétions et de 8 densités mesurées sur des marnes (**Tableau 2.7**). Un exemple de diagramme comparant les concentrations de tous les éléments mesurés dans la roche initiale et finale est proposé **Figure 2.46**. Il est basé sur l'approche de Grant (1986) permettant de rechercher un *isocon*, c'est-à-dire un groupe d'éléments immobiles au cours de la réaction d'altération. Les éléments réunis sur une même droite dont l'ordonnée à l'origine est nulle définissent cet *isocon*. Nous avons vu lors des sections précédentes que les éléments appartenant au pôle compositionnel *shale* sont identiques entre les marnes et les concrétions. Sur les diagrammes de Grant, ces éléments sont alignés sur une droite, que nous choisissons comme définissant l'*isocon*. Les calculs de variations de masse et de volume ont été effectués en prenant comme élément immobile de référence Al, car celui-ci est situé sur l'isocon et a servi à normaliser toutes les données dans les sections précédentes.

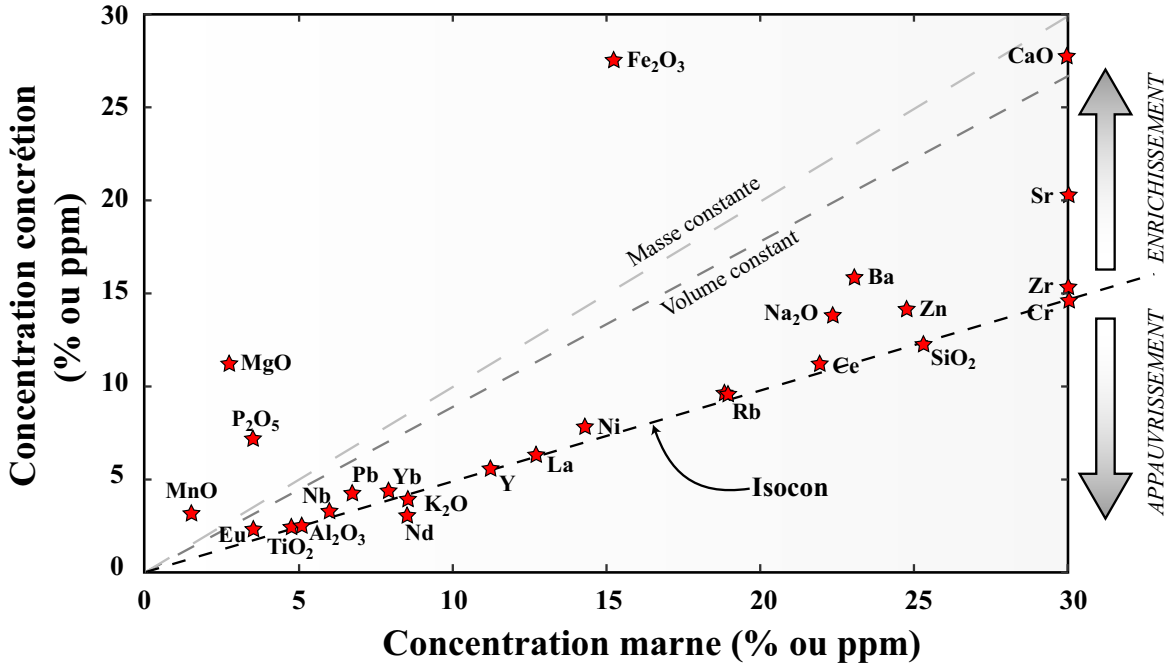


Figure 2.46. Exemple de diagramme Isocon obtenu par comparaison entre un échantillon de marnes (ESMA7) et de conconcrétion (ES9) provenant du champ El Senal, par le logiciel Geoiso (Coelho, 2006). Les élements dont la concentration est trop élevée (CaO, Sr, Zr, Cr) ont été ramenés à une concentration de 30 % ou 30 ppm dans les marnes pour permettre les comparaisons. L'enrichissement en CaO, MgO, Fe_2O_3, MnO, Na_2O et P_2O_5 dans les concrétions est bien visible. Les points Ba et Sr sont situés sur une même droite d'ordonnée à l'origine nulle, ce qui un comportement identique pouvant être lié à la présence de sulfates dans l'échantillon.

Les résultats des calculs de variation de volume entre marnes et concrétions sont présentés dans le **Tableau 2.7**. La majorité (70%) des variations de volume sont comprises entre 30 et 60%, mais les variations vont de 4,9 à 82,4%. Seules 2 valeurs sont inférieures à 10% et 2 valeurs supérieures à 60%. La moyenne des valeurs est de 38% (médiane de 37% ; σ

= 17,1%). D'après nos mesures de compaction des marnes basées sur la déformation de marqueurs structuraux (bioturbations), le pourcentage de compaction des marnes peut être estimé à 50%. La majorité des valeurs obtenues par la méthode de Gresens sont donc crédibles : les concrétions se sont lithifiées précocement, et les marnes ont ensuite continué à se compacter.

DENSITÉ				VARIATIONS DE VOLUME		
Echantillon	**Champ**	**Lithologie/Structures**	**Masse volumique (g/cm3)**	**Echantillon concrétion**	**Echantillon marne**	**Différence de volume**
B2	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2556	PR3-7	PR3-4	54.1
Fracturé	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2532	PR5	PR5_mar	46.4
B1	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2202	PR9	PR9G120	37
NORDc	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2694	PR19	PR19-8_60	7.8
PR36c	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2330	PR 20	PR20D5	53.5
PR3c	Biñas d'Ena	Conduits à barytine	2426	PR31	MV096	48.4
ES20c	El Senal	Conduits à barytine	2627	PR32	PR32_mar	36.11
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	2736	ES1	ESMA1	21.7
NORD	Biñas d'Ena	Concrétion	2898	ES9	ESMA7	82.4
PR36	Biñas d'Ena	Concrétion	2440	ES13	ESM13G4	52.4
PR31	Biñas d'Ena	Concrétion	2490	ES20	ESMB2	56.4
PR28B	Biñas d'Ena	Concrétion	2698	ES25	ESMC3	18
ES20	El Senal	Concrétion	2313	ES27	ESM27G4	40.9
MV11	Biñas d'Ena	Marne	2708	ES32	ESMC8	32.8
MV50	Biñas d'Ena	Marne	2695	ESN2	ESNM4	4.91
MV160	Biñas d'Ena	Marne	2910	ESN3	ESNM5	35.8
MRG1	Biñas d'Ena	Marne	2408	BE1	MBE1	37.04
MRG2	Biñas d'Ena	Marne	2506	BE2	MBE2	32.4
ESMV17	El Senal	Marne	2378	GBE1	GBE1M	18.9
ESMV03	El Senal	Marne	2787	GBE2	GBE2M	61.8
ESMV20	El Senal	Marne	2588	S2	S2-1	30
				S6	SM-1	33.6
				SNEW	SNEWM	30.6
				FEN2	FENM1	37.9
				PR18 1 Ext	PR19-8 7	44

Tableau 2.7. Données de porosités mesurées dans les marnes et concrétions (dont les conduits à barytines), et résultats des calculs de variations de volume effectués par la méthode de Gresens (1967).

2.6.10. Synthèse : mécanismes de croissance des concrétions dolomitiques

Les relations structurales entre les concrétions et les marnes qui les contiennent, ainsi que les données isotopiques suggèrent que les concrétions se sont mises en place de manière précoce durant l'enfouissement, dans les conditions de la méthanogenèse. A partir de l'étude géochimique de leur composition et de celle des marnes, nous montrons que :

- la composition des marnes et des concrétions peut être principalement expliquée par le mélange entre deux pôles compositionnels : le pôle *shale* (argiles) et le pôle *carbonate*, principalement constitué de calcite détritique et diagenétique dans les marnes et de dolomite diagenétique dans les concrétions. Un troisième pôle, appelé *silt*, comprend une partie du signal silicoclastique, en particulier le quartz.

- la dolomitisation s'est principalement faite à partir du Ca présent dans les calcites constituant la matrice des marnes, dans le volume de la concrétion, mais une source externe de Ca (eaux interstitielles) a également été sollicitée. Le Mg a probablement été fourni par les eaux interstitielles des marnes.

- la dolomitisation (génération D1) a été précoce, puisque la perte de volume des marnes par la compaction postérieure à la dolomitisation atteint des valeurs importantes.

- les concentrations des éléments du pôle *shale* augmentent du cœur vers le bord des concrétions, ce qui peut indiquer une croissance radiale au fur et à mesure de la compaction des marnes, ou pervasive, mais avec une cimentation plus importante au centre des concrétions.

- les concrétions dolomitiques sont enrichies en plusieurs éléments (Ca, Mg, Sr, Na, P, Fe, Mn, Eu) dont la concentration varie du cœur vers le bord. Cette répartition peut impliquer que les concrétions ont cru progressivement au cours de l'enfouissement, avec une diminution de l'intensité de la dolomitisation avec le temps, ou bien que des ciments dolomitiques tardifs se sont mis en place sur les bordures des concrétions, après leur croissance. Des analyses pétrographiques supplémentaires sont donc nécessaires pour déterminer le mécanisme de croissance des concrétions.

- l'enrichissement des concrétions en éléments sensibles aux conditions d'oxydoréduction, tels que le Fe et Mn, confirment que la croissance des concrétions dolomitiques a eu lieu en conditions réductrices. En particulier, l'enrichissement en Eu, bien que devant être confirmé par des analyses supplémentaires, confirme que les concrétions se sont formées lors de la méthanogenèse.

- l'évolution variable des profils de concentration selon les concrétions (PR10/ES10 et BE2) indique qu'il existe plusieurs types de concrétions sur la base de leur composition. Elles n'enregistrent probablement pas les mêmes conditions diagenétiques lors de leur croissance.

- pour expliquer les compositions observées, il n'est pas nécessaire de faire intervenir des mouvements advectifs de fluides, même si ceux-ci ne peuvent pas être écartés sur la base des observations effectuées à *Biñas d'Ena*.

2.7. Diagenèse : comparaison avec les dépôts antérieurs du bassin

Dans le cas d'une étude de sédiments bassinaux émergés, l'histoire de l'évolution des fluides interstitiels au cours de la diagenèse est fournie par l'évolution de la nature des phases minérales qui précipitent au cours de l'enfouissement. Leur formation est souvent directement reliée à la migration à grande échelle d'eaux intertitielles (Bjørlykke et Gran, 1994 ; Hanor, 1994), en particulier dans des contextes compressifs où la migration des eaux interstitielles (notamment des saumures) est favorisée le long de fractures tectoniques (Oliver, 1986 ; Bitzer et al., 1998). Nous allons donc entreprendre, en comparant les minéraux diagénétiques du delta du Sobrabre et du *Hecho Group*, d'apporter des contraintes sur la nature et les processus de migration des fluides bassinaux s'étant déroulés à l'Éocène.

A notre connaissance, seules deux études se sont focalisées sur l'enregistrement de la diagenèse d'enfouissement dans le bassin d'Ainsa (Mansurbeg et al., 2009) et Marfill et al. (sous presse), tandis qu'une étude (Travé et al., 1997) a été menée sur l'enregistrement minéralogique de zones de cissaillement associées aux chevauchements du nord-est du bassin (nappe de Cotiella) à l'Éocène inférieur. Les deux premières études sont toutes les deux centrées sur les dépôts turbiditiques du bassin déposés avant la mise en place du delta (*Hecho Group*). Mansurbeg et al. (2009) ont étudié la diagenèse des grès du *Hecho Group*, tandis que Marfil et al. (sous presse) se sont intéressés aux conditions de formation de couches dolomitisées pouvant servir à corréler les différentes unités sédimentaires du bassin.

Dans cette section, nous rappellerons les principales observations de ces auteurs et les comparerons avec notre étude. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur l'étude de Marfil et al. (sous presse) qui décrivent des couches dolomitiques comparables à nos concrétions, puis nous nous servirons des résultats (notamment isotopiques) de Mansurbeg et al. et Travé et al. (1997) pour souligner les caractéristiques communes et les différences de l'enregistrement diagénétique dans différentes parties du bassin. Ces données seront ensuite utilisées pour déterminer les caractéristiques des fluides ayant circulé dans le bassin, ainsi que l'influence de la profondeur d'enfouissement sur les données isotopiques.

2.7.1. Comparaison des structures dolomitiques (concrétions du delta et Yellow Beds du *Hecho Group*)

2.7.1.1. Dolomitisation dans les faciès turbiditiques : les Yellow Beds.

Marfil et al (sous presse) ont récemment proposé un modèle génétique pour expliquer la présence de couches jaunes d'épaisseur centimétrique à décimétrique (*Yellow Beds*, YB, **Figure 2.47A**) à proximité de chenaux de décharge turbiditiques, dans les TSU 1 à 5 du bassin d'Ainsa-Jaca. Les couches, souvent riches en dolomite (mais pas toujours), apparaissent au sommet de cônes sableux associés à des régressions de 3ème ordre (**Figure 2.47B**). Elles sont organisées en une ou plusieurs couches successives qui traduisent des cycles de quatrième ordre. Les YB sont interprétées par Marfil et al (sous presse) comme étant des sections condensées formées entre des périodes de décharge turbiditique.

La description de la pétrographie et de la composition chimique des YB met en évidence de grandes similitudes avec les concrétions du delta du Sobrarbe. En revanche, les valeurs des rapports d'isotopes stables (C et O) sont différentes.

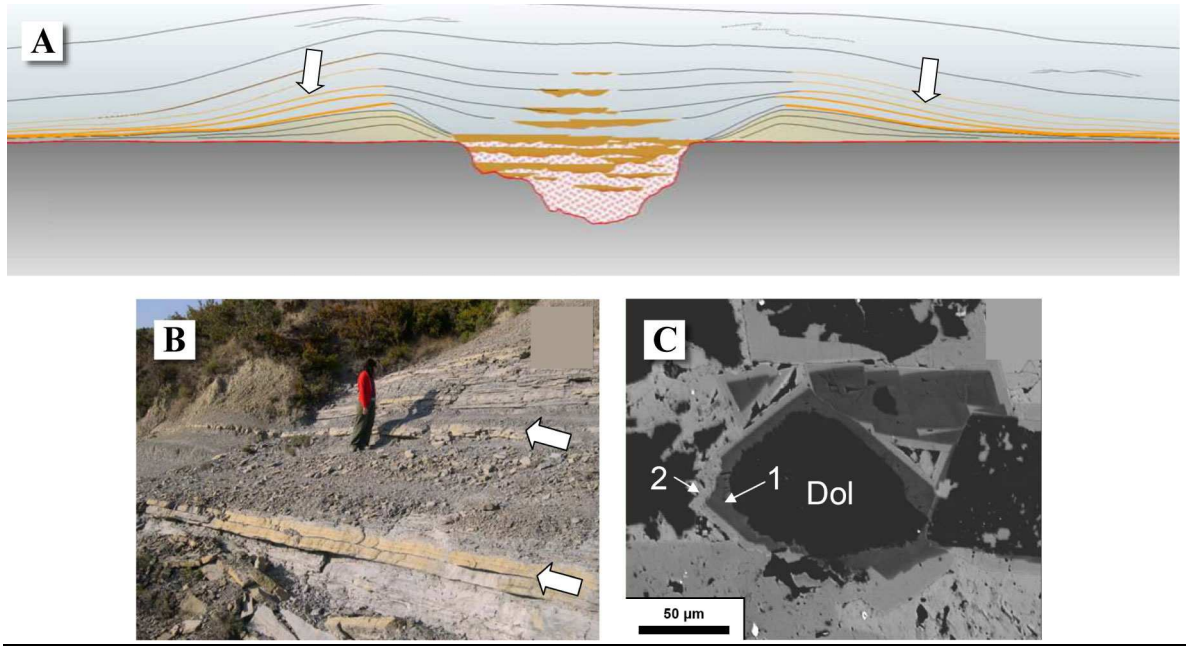


Figure 2.47. (A) Schéma représentant une coupe transversale à travers le chenal de décharge et les dépôts d'overbank au sein d'un prisme de bas niveau marin. Les YB sont supposés se former dans les dépôts d'overbank (flèche) (d'après Marfil et al., sous presse) ; (B) Photographie de Yellow Beds (YB) du *Hecho Group* (d'après Marfil et al., sous presse) ; A) Surcroissance ferreuses (1, 2) sur dolomites de type III observées dans le Hecho Group (MEB, électrons rétrodiffusés). On observe la présence de surcroissances ferreuses comparables aux dolomites D3 des conduits à barytine. D'après Marfil et al., sous presse.

2.7.1.2. Comparaison des observations pétrographiques des concrétions et des YB

Les YB présentent de débris silicoclastiques silteux, de petites traces de bioturbations, de pelotes fécales, de débris de foraminifères et de radiolaires, ainsi que de plantes terrestres, ce qui est en accord avec nos observations sur les concrétions du delta. Cependant, Marfil et al. (sous presse) suggèrent que les YB se sont formées sur des tapis algaires, expliquant l'alternance de lamines riches puis pauvres en matière organique. Les bioclastes sont dissous et remplacés par de la calcite et du quartz microcristallin. Les cristaux de dolomites sont principalement automorphes. Trois ciments ont été distingués :

(i) de petits cristaux isolés (type I) dans les lamines micritiques et marneuses,

(ii) des cristaux automorphes à subautomorphes comblant des porosités intergranulaires ou remplaçant la matrice micritique (type II). Ils pourraient être comparés aux dolomites D1, également automorphes à subautomorphes, mais ils peuvent montrer des textures xénomorphes et sont globalement moins riches en Fe.

(iii) des cristaux ayant un cœur de dolomite détritique (anguleux ou sub-arrondi) et des surcroissances riches en Fe, avec des traces de dissolution (type III) (**Figure 2.47**). Ces dolomites, surtout observées dans le TSU5, ont une texture et une composition comparable aux dolomites D2 et D3 des concrétions. Par ailleurs, des petits cristaux de dolomites comparables aux types I et II, parfois au type III (surcroissances) sont également observés dans les grès situés à proximité des YB.

Enfin, Marfil et al (sous presse) décrivent un ciment de calcite post-compactionnel, remplissant les porosités résiduelles, ainsi que la présence de pyrite framboïdale et octahédrique, souvent dans les chambres de foraminifères et antérieure aux ciments de dolomite et de calcite.

2.7.1.3. Comparaison des analyses de composition sur roche totale

Pour étayer leur hypothèse d'une dolomitisation liée à des périodes de condensation, les Marfill et al. (sous presse) se basent sur des analyses de composition (roche totale). La similarité entre les méthodes employées pour les analyses des YB et des concrétions du delta permet des comparaisons directes. Les similarités de composition entre les deux types de structures sont clairement visibles :

- les deux types de structures apparaissent dans des sédiments fins. Les YB ont une composante détritique de type *mud* comparable au pôle *shale* de notre étude, mais les marnes et concrétions du delta présent une composante silteuse qui n'est pas retrouvée dans les YB, formés dans des sédiments turbiditiques profonds.

- les YB sont systématiquement enrichis en Ca, Mg, Fe, Mn, P et Y par rapport aux argilites adjacentes, et légèrement enrichis en La, Nd et Yb. Des enrichissements comparables sont observés dans les concrétions dolomitiques du delta, à l'exception des éléments traces (La, Nd et Y). Par ailleurs, les YB sont appauvries en Sr de manière systématique par rapport aux argilites encaissantes.

- comme dans les concrétions, les teneurs en Fe, Mn et P sont corrélées. Fe et Mn sont contenus dans les phases carbonatées, mais la phase contenant P pourrait être l'apatite, expliquant l'enrichissement en Y. L'enrichissement en Fe, Mn et P dans les YB est attribué à la succession de périodes de condensation durant lesquelles la colonisation algaire est maintenue par l'arrivée d'eau oxygénée durant les décharges turbiditiques, tandis que l'enrichissement en Ca et Mg est le résultat de la dolomitisation partielle.

Tout comme dans les concrétions, la dolomitisation est supposée avoir débuté précocement dans les YB, selon le modèle de l'*organogenic dolomite*, puis avoir continué durant l'enfouissement.

2.7.1.4. Comparaison des valeurs isotopiques

Pour les dolomites des YB, les données de Marfil et al. (sous presse) indiquent un $\delta^{13}C$ de -0,3 à +2,2‰, ce qui est comparable aux valeurs de la majorité des concrétions du delta, même si des valeurs plus élevées sont également observées. Les valeurs de $\delta^{18}O$ (-10.4 à -6.2‰), qui proviennent majoritairement des Fe-dolomites de type III, sont en revanche beaucoup plus basses. Concernant les ciments de calcite, les valeurs de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ (respectivement -2,7 à 0,35‰ et -8.1 à -5.6‰) sont généralement comparables au ciment C2 des marnes, en particulier dans le TSU5.

2.7.1.5. Interprétation

Les similarités de composition entre les YB et les concrétions étudiées dans le delta du Sobrarbe sont évidentes, notamment par leur enrichissement en Fe, Mn et P. De plus, les cristaux de dolomites que l'on y retrouve ont des caractéristiques texturales et compositionnelles proches, avec une augmentation progressive de la teneur en Fe pour les générations les plus tardives.

Cependant, les YB et les concrétions se démarquent par plusieurs aspects :

- les YB ayant une dolomitisation notable se présentent sous la forme de couches de grande extension, alors que les concrétions dolomitiques ont un volume limité. Si les concrétions dolomitiques apparaissent souvent au sein de couches particulières, ces dernières ne sont pas dolomitisées en masse. En effet, le développement des concrétions se réalise souvent autour d'hétérogénéités telles que des bioturbations qui peuvent traverser les couches de marnes sur plus de deux mètres.
- la présence au sein d'une même couche de lamines ayant des teneurs en matière organique et en dolomite différentes, en relation avec des constructions algaires, n'a pas été trouvée dans les concrétions du delta. Les concrétions sont dolomitisées sur l'ensemble de leur volume, et l'importance de la dolomitisation diminue du centre vers le bord des concrétions, en même temps que les teneurs en Fe, Mn, P, Mg et Ca, et ce au sein d'une même couche.
- les données isotopiques des YB indiquent des températures de dolomitisation plus élevées que dans les concrétions.

Ces différences indiquent que le scénario de condensation proposé par Marfil et al. (sous presse) est difficilement applicable aux concrétions observées dans le delta. Une première raison est simplement le fait que le passage des sédiments profonds du *Hecho Group* aux sédiments deltaïques s'est traduit par l'absence de chenaux turbiditiques majeurs (Sutcliffe et Pickering, 2009) : un lien génétique entre ces chenaux et les concrétions dolomitiques du delta n'est donc pas envisageable. Si la croissance des concrétions a été également favorisée par des changements du taux de sédimentation, on peut penser que leur croissance dans les marnes nécessite un taux de sédimentation globalement conséquent pour expliquer la dolomitisation en zone de méthanogenèse (Mozley et Burns, 1993), à l'inverse de ce qui est envisagé pour les YB. Pour autant, les compositions chimiques montrent que l'enrichissement en Fe, Mn et P dans les carbonates s'est déroulée dans les deux cas. Dans le cas des concrétions, il n'est pas nécessaire d'invoquer des baisses brutales du taux de sédimentation pour expliquer ces enrichissements localisés. Ces éléments peuvent s'être préférentiellement concentrés dans les concrétions en raison d'un environnement local plus réducteur que les marnes adjacentes. L'enregistrement commun d'un enrichissement en Fe et Mn des dolomites au cours de l'enfouissement témoigne d'un environnement de plus en plus réducteur dans les deux cas, favorisant une hausse des concentrations en Fe et Mn sous forme dissoute et leur incorporation dans les dolomites.

2.7.2. Diagenèse des grès du *Hecho Group*

Mansurbeg et al. (2009) décrivent la présence de plusieurs ciments de dolomite et de calcite dans les « arénites » du *Hecho Group*. Les ciments décrits proviennent également des YB qui sont dans cette étude considérés comme des intervalles condensés d'arénites turbiditiques. Par conséquent, les auteurs proposent une description pétrographique et des analyses isotopiques proches de celles de Marfil et al. (sous presse).

Les auteurs de l'étude décrivent 2 ciments de dolomite :

(i) le premier correspond à des dolomites intergranulaires, automorphes, de petite taille (<20µm) et isolées, qui semblent correspondre aux dolomites de type I de Marfil et al. (sous presse).

(ii) le deuxième correspond à des surcroissances autour de grains détritiques, comprenant deux zones distinctes. La première zone est pauvre en Fe et Mn tandis que la deuxième est enrichie en ces deux éléments. Les valeurs isotopiques de ces dolomites sont identiques à celles données par Marfil et al. (sous presse) pour les types III, ce qui les rapproche des dolomites D2 et D3.

Les ciments de calcite, sur lesquels Marfill et al. (sous presse) ne donnent que peu de détails, sont ici décrits au nombre de 4 :

(i) le premier correspond à de la calcite fibreuse ou en lame surtout présente dans le TSU2.

(ii) le second remplit des fractures sous la forme de cristaux équigranulaires à prismatiques (*vein-filling calcites*). Les auteurs décrivent des cristaux de barytine entre les calcites. Ce ciment a une composition proche des calcites rousses (C3) décrites dans les fractures de concrétions, mais ses valeurs de $\delta^{18}O$ sont légèrement plus basses (-10,4 à -7,8‰). Les données d'inclusions fluides primaires indiquent une salinité moyenne de 2,3wt% (équivalent NaCl) et une Th moyenne de 150°C.

(iii) le troisième ciment est une calcite ferreuse intragranulaire observée principalement dans les bioclastes. Sa composition diffère de celle du ciment intragranulaire C1 mais se rapproche de celles des ciments C3 pour le TSU5.

(iv) le quatrième, le plus fréquent, est de la calcite ferreuse intergranulaire équigranulaire poecelitique, plus riche en Fe que les ciments décris dans les concrétions et marnes du delta. Il est retrouvé dans tous les TSU et est identique au ciment de calcite décrit dans les YB par Marfil et al. (sous presse). Au niveau de TSU5, les valeurs de $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ sont identiques à celles du ciment C2. En revanche les analyses d'inclusions fluides (TSU4) indiquent une forte salinité moyenne de 18,8wt% (équivalent NaCl) et une Th moyenne de 80°C.

2.7.3. Précipitation de sulfates et carbonates en zone de cisaillement – NE du bassin

L'étude de Travé et al. (1997) est uniquement focalisée sur des ciments formés dans des zones de chevauchement de Atiart, Los Molinos et Samper, au nord-est du bassin. Les chevauchements sont situés en aval et liés à l'avancée de la nappe de Cotiella. Ils recoupent des sédiments turbiditiques de l'Éocène inférieur (Cuisien) correspondant au TSU3 du *Hecho Group*. Les auteurs ont étudié les ciments associés aux cisaillements, composés principalement de fibres de calcite et dans une moindre mesure de célestine, de strontianite et d'ankérite. Ils décrivent trois générations de calcite (types) correspondant à l'ouverture progressive des zones de cisaillement : (i) la première comprend des micro-veines ouvertes dans des sédiments peu lithifiés, dont la teneur en Fe moyenne, plus élevée que celle observée dans les calcites du delta, est de 10400 ppm ; (ii) la deuxième et la troisième ont des textures sparitiques comblant des veines ou des vides résiduels. Les calcites de type 2 et 3 ont

également des teneurs en Fe élevées, avec des concentrations moyennes de respectivement 10500 ppm et 9100 ppm. Seules les calcites de la deuxième génération et les marnes ont été analysées pour les isotopes stables (**Figure 2.48**). Les valeurs obtenues pour les calcites de type 2 sont comparables aux valeurs observées dans les calcites C3 du delta du Sobrarbe mais plus faibles que les valeurs des calcites C2b, également trouvées dans des fractures tectoniques. Les valeurs des calcites des marnes sont identiques à légèrement inférieures aux valeurs des calcites C2b. De manière générale, les valeurs de $\delta^{13}C$ des calcites analysées par Travé et al. (1997) sont légèrement inférieures à celles des autres parties du bassin. Travé et al. (1997) font par ailleurs remarquer que les valeurs isotopiques des calcites comblant les fractures tectoniques sont toujours plus faibles que les valeurs des marnes, ce qui est attribué à l'influence de fluides météoriques ou profonds circulant le long des zones de cisaillement. Une telle tendance n'est pas retrouvée dans les fractures et marnes étudiées dans le delta du Sobrarbe.

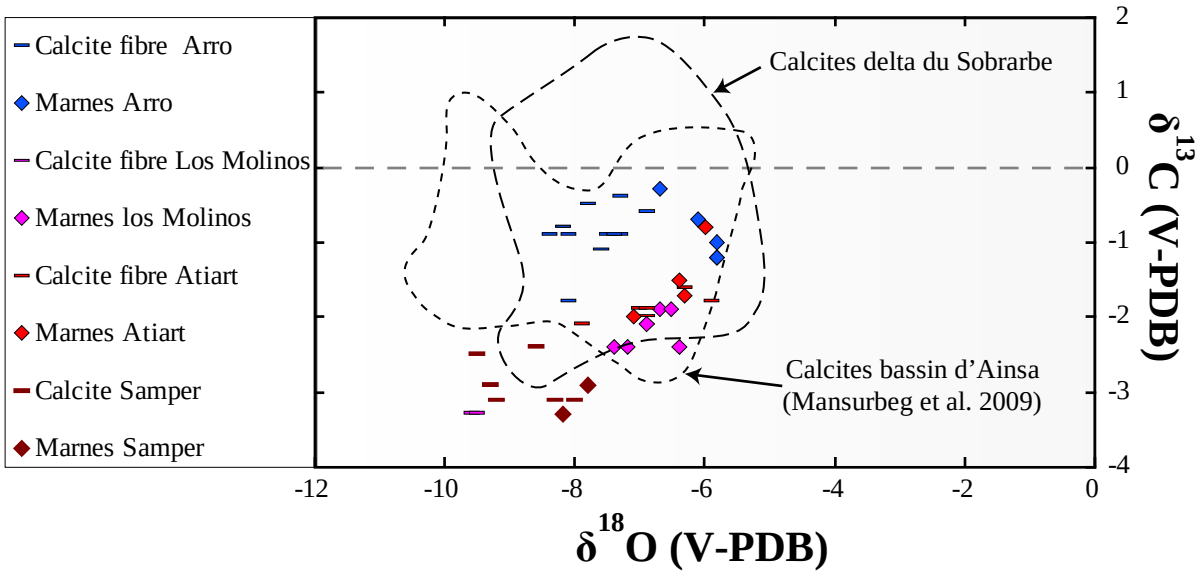


Figure 2.48. Diagramme des valeurs isotopiques (carbone, oxygène) des calcites de zones de cisaillement et des marnes encaissanres analysées par Travé et al. (1997). Les valeurs des calcites sont comparables à celles observées dans les différentes parties du bassin d'Ainsa (Figure 2.50)

2.7.4. Interprétation : enregistrement de la diagenèse à l'échelle du bassin d'Ainsa

2.7.4.1. Similarités texturales et compositionnelles entre faciès profonds et deltaïques

2.7.4.1.1. Dolomitisation

Les dolomites décrites les YB et les grès turbiditiques par Marfill et al. (sous presse) et Mansurbeg et al. (2009) sont très proches de celles observées dans les marnes et concrétions de la zone étudiée dans le delta du Sobrarbe, malgré des conditions de dépôt et des profondeurs d'enfouissement différentes. Des indices montrant que la dolomitisation a débuté de manière très précoce (faible enfouissement) sont trouvés dans toutes les unités. Les dolomites enregistrent partout un enrichissement tardif en Fe et Mn caractérisé par des surcroissances de dolomite ferreuse sur des dolomites détritiques ou des dolomites précoces, témoignant de conditions de plus en plus réductrices au cours de l'enfouissement. Des

conditions similaires propices à la dolomitisation ont donc été atteintes lors de l'enfouissement des faciès turbiditiques et deltaïques, les degrés d'enfouissement différents n'ayant pas affecté l'enregistrement des textures et des compositions.

2.7.4.1.2. Formation des calcites

La nature des ciments calciques est beaucoup plus complexe que celles des dolomites. Dans les faciès profonds et le delta, des ciments de calcite se sont formés avant et après la dolomitisation. Cependant, les relations texturales et la composition des ciments enregistrés dans le *Hecho Group* au sein des grès ou des zones cisaillantes ne correspondent pas à ceux décrits dans le delta. En particulier, les calcites du delta sont généralement moins riches en Fe que toutes les calcites du *Hecho Group*, à l'exception du ciment C3 (calcites rousses) dont la composition se rapproche de celle des calcites intergranulaires, intragranulaires et des *vein-filling calcites* décrites par Mansurbeg et al. (2009).

Au final, les analyses pétrographiques et compositionnelles ne permettent pas d'établir un lien formel entre les calcites diagénétiques des faciès turbiditiques et deltaïques, peut-être en raison des profondeurs d'enfouissement plus grandes dans les faciès profonds, qui ont permis d'atteindre le stade de la méso-diagenèse (Mansurbeg et al., 2009) et de la plus forte influence des chevauchements sur la circulations des fluides dans les sédiments (Travé et al., 1997).

2.7.4.2. Influence de l'enfouissement sur les valeurs d'isotopes stables

De manière générale, les valeurs de $\delta^{18}O$ des carbonates sont plus basses dans les unités du *Hecho Group* que dans le delta du Sobrarbe, mais l'importance des baisses est différente selon le type de minéral (dolomite ou calcite).

2.7.4.2.1. Dolomites

Les dolomites du *Hecho Group* ont un $\delta^{18}O$ plus bas que les valeurs observées dans les concrétions et de plus en plus bas lorsque l'âge des dépôts (donc l'enfouissement subi) augmente (**Figure 2.49**). Ce biais systématique des valeurs isotopiques de l'oxygène peut être attribué à un rééquilibrage des valeurs de $\delta^{18}O$ avec l'augmentation de température liée à l'enfouissement, plus important pour les séries les plus anciennes.

Le rééquilibrage semble également affecter les valeurs de $\delta^{13}C$ des dolomites, qui diminuent progressivement entre les dolomites du delta, de l'unité TSU5 et des unités inférieures, pour atteindre des valeurs proches de 0‰. Les valeurs de $\delta^{13}C$ des dolomites évoluent donc vers les valeurs moyennes des carbonates éocènes (-0,3 à +2.8‰ PDB ; Shackleton et Kennett, 1975; Veizer et Hoefs, 1976; Hudson et Anderson, 1989) avec l'enfouissement des séries. Cette tendance, bien que devant être confirmée par davantage d'analyses, semble indiquer que les processus de fractionnement isotopique du carbone (réduction des sulfates, oxydation du méthane, méthanogenèse) attendus pour expliquer la formation de dolomite organogénique ont été effacés avec l'enfouissement au profit d'une prépondérance d'un signal carbonaté. Cela peut être attribué à la recristallisation et la croissance des dolomites au cours de l'enfouissement à partir d'alcalinité fournie par les carbonates des sédiments. Or, les isotopes du carbone sont universellement utilisés pour contraindre l'origine du carbone enregistré dans les carbonates car les mécanismes du fractionnement isotopique liés aux processus de la diagenèse sont bien compris (e.g., Irwin et al., 1977). D'après les valeurs isotopiques des dolomites prélevées dans le bassin d'Ainsa, il semblerait que les interprétations basées sur l'utilisation de cet isotope puissent être biaisées.

Il serait intéressant, par un échantillonnage et des mesures plus systématiques sur l'ensemble du bassin, de vérifier que cette tendance reflète vraiment un rééquilibrage des valeurs.

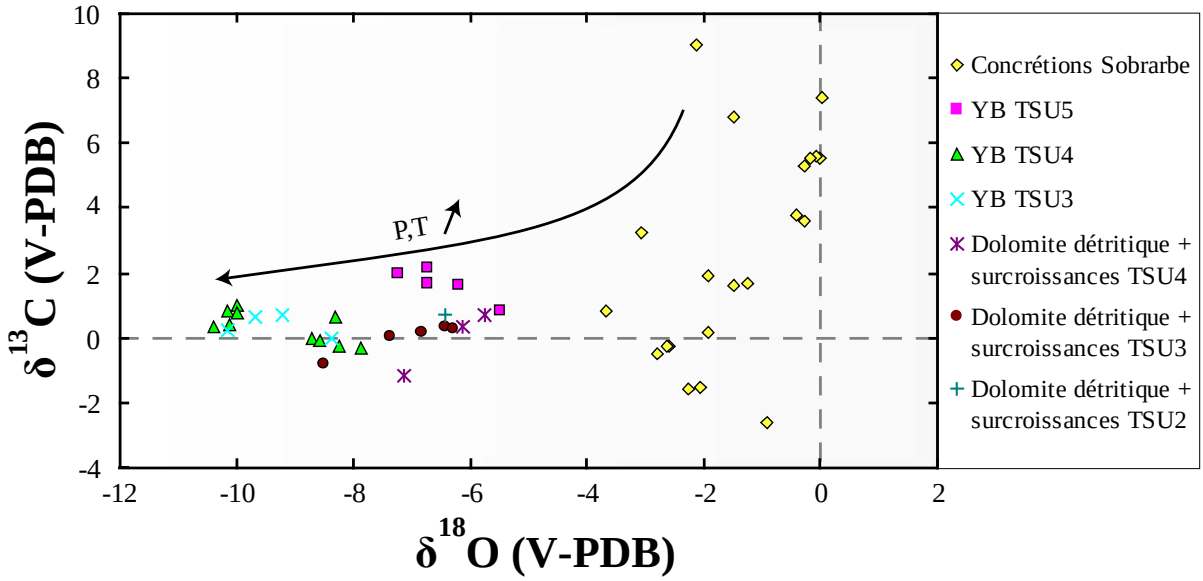


Figure 2.49. Diagramme des valeurs isotopiques (carbone, oxygène) des dolomites étudiées dans le Hecho Group (Marfil et al., sous presse) et dans le delta du Sobrarbe. La flèche indique la baisse des valeurs avec la hausse des températures et pressions liées à l'enfouissement.

2.7.4.2.2. Calcites

Les calcites du *Hecho Group* ont les valeurs de $\delta^{18}O$ généralement plus basses que les calcites observées dans le delta (**Figure 2.50**), mais la tendance à la baisse du $\delta^{18}O$ avec l'enfouissement est moins nette que pour les dolomites. Les calcites intergranulaires de Mansurbeg et al. (2009) et Marfil et al. (sous presse) provenant du TSU5 (Guaso) montrent des caractéristiques isotopiques communes avec les ciments C2a et C2b observés dans les marnes du delta. Les mêmes ciments prélevés dans les TSU plus anciens ont des signatures en $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ plus basses, ce qui peut indiquer un rééquilibrage thermique des valeurs de $\delta^{18}O$ et l'influence d'une source déprimée en $\delta^{13}C$ lors de l'enfouissement. De même, les analyses sur les marnes de Travé et al. (1997) indiquent des valeurs proches mais très légèrement plus basses que les marnes du delta. En revanche, bien que n'ayant été que peu enfouies, les calcites rousses prélevées dans les fractures des concrétions du delta ont des valeurs de $\delta^{18}O$ basses (de -7,3 à -8,9‰) qui sont comparables à celles des *vein-filling calcites*, des calcites intergranulaires, des calcites fibreuses et des calcites comblant des fractures cisaillantes, prélevées dans des séries plus anciennes (TSU2 et 3).

2.7.4.3. Apports des isotopes stables et inclusions fluides des carbonates sur la nature des fluides interstitiels à l'échelle du bassin d'Ainsa

En dépit des problèmes liés au réequilibrage des valeurs isotopiques de l'oxygène avec la température, une combinaison de cette technique avec d'autres techniques d'estimation de la température de précipitation (inclusions fluides, réflectance de la vitrinite) peut apporter des indications sur la nature des fluides interstitiels à l'origine de leur formation, notamment sur leur $\delta^{18}O$. Ces valeurs peuvent par la suite nous renseigner sur la source des eaux interstitielles (météorique ou marine) et sur la nature des intéractions avec d'autres fluides comme par exemple des fluides profonds métamorphiques (Sheppard, 1986).

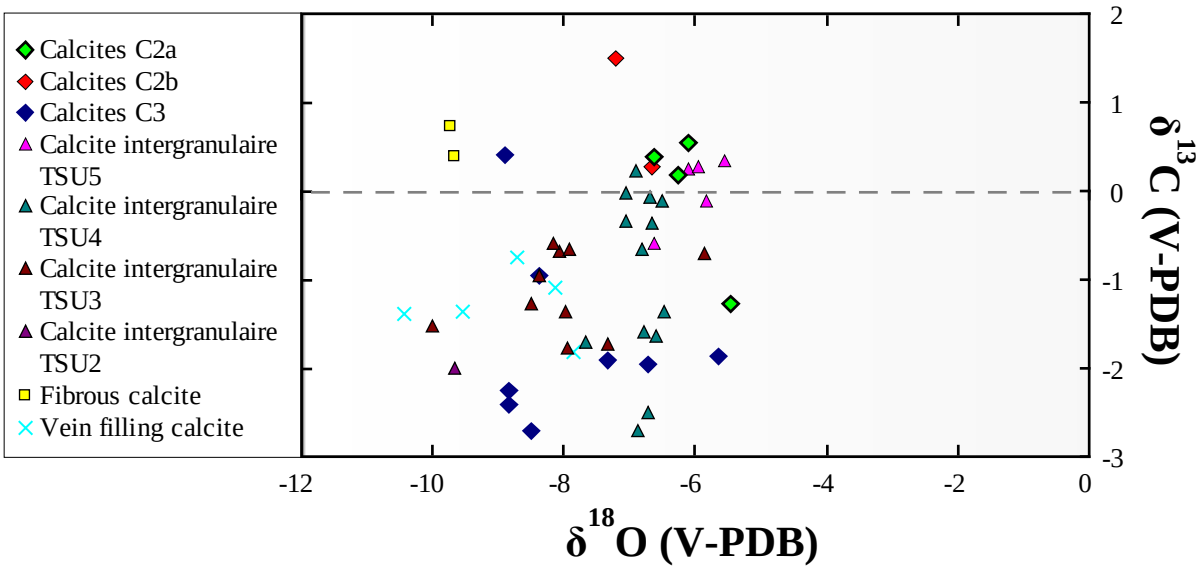


Figure 2.50. Diagramme des valeurs isotopiques (carbone, oxygène) des calcites étudiées dans le Hecho Group par Mansurbeg et al. (2009) (calcite intergranulaire, fibrous calcite et vein-filling calcite) et des calcites du delta du Sobrarbe. Les valeurs de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ des calcites intergranulaires (triangles) sont de plus en plus basses avec l'enfouissement, mais la tendance est limitée. Les valeurs les plus basses de $\delta^{18}O$ correspondent au Hecho Group, cependant des valeurs basses sont aussi observées dans les calcites du delta du Sobrarbe (C2, C3).

Ainsi pour les calcites C2, qui ont vraisemblablement précipité à des températures inférieures à 50°C, la valeur isotopique des fluides calculée grâce à cette estimation de température varie de – 2,3 à +1,2‰ (**Figure 2.51**), ce qui correspond à des eaux ayant un signal proche de la valeur de l'eau de mer Éocène (environ 0‰ V-SMOW, Hudson et Anderson, 1989). Pour les calcites C3, dont la température de précipitation est estimée comprise entre 50 et 70°C, les valeurs obtenues sont comparables (-2,2 à +2,3‰).

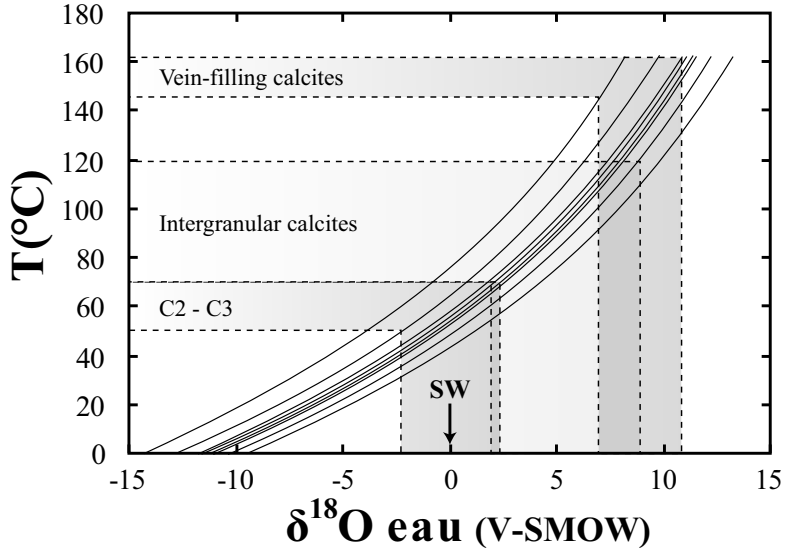


Figure 2.51. Corrélation entre température de précipitation des calcites C2 et C3, des calcites intergranulaires et desvein-filling calcites du Hecho Group, et valeurs isotopiques de l'oxygène des eaux interstitielles Les courbes de fractionnement isotopique calcite-eau sont basées sur l'équation de Friedman et O'Neil (1977).

Pour les calcites du *Hecho Group* où des valeurs isotopiques et des Th d'inclusions fluides sont disponibles d'après Mansurbeg et al. (2009) (calcites intergranulaires et vein-filling calcites), les valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides parents sont compris entre +1 et +6‰ pour les

calcites intergranulaires et entre +7.4 et +10‰ pour les vein-filling calcites (**Figure 2.51**). Les valeurs obtenues pour les calcites intergranulaires sont compatibles avec les valeurs observées dans les eaux évoluées des bassins sédimentaires (Sheppard, 1986). En revanche, les valeurs obtenues pour les vein-filling calcites sont très élevées et ne peuvent être attendues que si elles se sont formées à partir de fluides basinaux dérivés de l'eau de mer et ayant réagi avec des fluides métamorphiques (Sheppard, 1986).

2.7.5. Synthèse : évolution des fluides diagénétiques dans le bassin d'Ainsa

Les nombreux ciments carbonatés et sulfatés observés dans différentes parties du bassin d'Ainsa indiquent une histoire diagénétique complexe, qui résulte de l'intéraction entre des processus précoces, liés aux conditions de dépôts (vitesse de sédimentation, hétérogénéités sédimentaires, variations tectono-eustatiques) et caractérisés notamment par la précipitation de dolomite au sein de plusieurs structures (concrétions, YB), et à la forte influence de la mise en place des chevauchements sud-pyrénéens à l'Éocène.

La dolomitisation, initiée lors des premiers stades de la diagenèse à partir d'eaux interstitielles dérivées de l'eau de mer et modifiées par l'oxydation bactérienne de la matière organique, montre une évolution vers des compositions de plus en plus riches en Fe et Mn au fur et à mesure de l'enfouissement, que ce soit dans les faciès profonds ou deltaïques. Cela traduit le caractère de plus en plus réducteur des eaux interstitielles.

Des ciments de calcite, en majorité plus tardifs que les dolomites, sont observés dans les différentes parties du bassin, où ils présentent des valeurs isotopiques relativement proches, ainsi qu'une certaine richesse en Fe. Les fluides à l'origine de leur précipitation sont principalement dérivés de l'eau de mer, mais l'influence de fluides dérivés du socle n'est pas exclue dans les sédiments les plus profondément enfouis. La migration de fluides sous la contrainte de la tectonique à l'échelle du bassin est également évidente, au vu de la présence généralisée de fractures tectoniques comblées par de la calcite et de la célestine. Les fluides ayant migré dans le bassin ont ainsi atteint des salinités importantes, en raison du contact avec les dépôts évaporitiques du Trias servant de semelle de décollement aux chevauchements. L'altération de ces évaporites a considérablement enrichis les eaux bassinales en sulfate dissous, permettant la précipitation de gypse, observé uniquement dans le *Hecho Group* ainsi que de barytine et de célestine, observées dans tout le bassin.

Au terme de cette étude, la principale incertitude, outre la composition des eaux intertitielles impliquées, concerne les relations génétiques entre les ciments carbonatés décrits dans les différentes unités. Les valeurs isotopiques et la composition des calcites peuvent résulter d'évènements précis de migration de fluides à l'échelle du bassin, qui donnent partout des ciments comparables, comme cela est envisagé pour les sulfates et les calcites comblant les fractures tectoniques. Elle peut aussi résulter d'une évolution similaire des eaux interstitielles piégées dans les sédiments, dans chaque partie du bassin, sans faire intervenir de migrations.

Une étude diagénétique intégrée à l'ensemble de ce bassin de taille modeste serait à même de définir précisément l'histoire de la migration des fluides, et leur influence sur la diagenèse, en contexte de bassin d'avant-pays actif.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA STABILITE DES SULFATES ET DES CARBONATES DANS LES SEDIMENTS MARINS : DEMARCHE ET METHODES

3.1. Introduction

Lors du chapitre précédent, nous avons vu, à partir de l'exemple du delta Éocène du Sobrarbe, que l'enregistrement de la diagenèse précoce dans les sédiments marins est complexe et conduit à la précipitation de plusieurs phases minérales au cours de l'enfouissement, en particulier des sulfates et des carbonates. En plus de la température et de la pression, la composition de ces phases dépend de la composition des fluides à partir desquels elles se forment. La détermination des mécanismes contrôlant leur précipitation ou leur dissolution nécessite donc de caractériser la composition des eaux interstitielles. Dans les cas les plus favorables, les compositions des eaux peuvent ête obtenues par l'analyse des inclusions fluides. On a vu, avec l'étude des barytines, des célestines et des calcites C2b, que leur analyse se heurte à de nombreuses difficultés telles que la détermination des températures eutectiques (qui fournissent des indications sur la composition des eaux piégées dans les inclusions) ou des températures d'homogénéisation (qui permettent d'estimer la température et la densité des fluides piégés). Quand la nature des eaux n'est pas accessible via les inclusions fluides, on peut peut se servir de l'enregistrement des conditions de la diagenèse par les minéraux. Dans le delta du Sobrarbe, nous avons ainsi pu obtenir des données sur la salinité, la source des ions majeurs et la température des eaux interstitielles ayant conduit à la formation des concrétions. La composition chimique des eaux interstitielles des marnes reste à déterminer.

Un autre moyen d'étudier les conditions de la diagenèse est d'aborder le problème en sens inverse, c'est-à-dire en étudiant les conditions de stabilité des minéraux authigènes, à partir de données de température, de pression et de composition d'eaux interstitielles telles que celles fournies par les programmes de forages océaniques DSDP, ODP et IODP. En effet, la composition des eaux est très sensible aux phénomènes d'intéraction eaux-roches. Si un minéral en trace est difficilement détectable par les méthodes classiques de la minéralogie, sa dissolution ou sa précipitation, se fait tout de suite sentir sur la teneur dans les eaux de ses éléments constitutifs, malgré la faible quantité de matière mise en jeu.

Afin de définir les mécanismes de formation pour les minéraux trouvés dans le bassin d'Ainsa, nous étudions dans les chapitres 4, 5 et 6 leur stabilité dans les sédiments marins, à partir des données de composition des eaux interstitielles de la base de données ODP/IODP. L'observation de la minéralogie des sédiments où ont été prélevés les échantillons d'eaux interstitielles doit permettre de définir les mécanismes d'intéractions eau/minéral durant la diagenèse précoce.

3.2. Démarche suivie pour le calcul de la stabilité des minéraux dans les sédiments marins

3.2.1. Équilibre chimique, solubilité, produit d'activité ionique, produit de solubilité

Le terme de stabilité d'un minéral se réfère directement à la notion d'équilibre chimique. La réaction de dissolution d'un minéral $MX_{(s)}$ dans un solvant (ici, l'eau) s'écrit :

$$MX(s) \rightleftarrows M^{+}(aq) + X^{-}(aq) \qquad (3.1)$$

où $M^{+}_{(aq)}$ et $X^{-}_{(aq)}$ sont les espèces dissoutes.

L'énergie libre de la réaction (1), $\Delta_r G_{T,P}$, s'écrit :

$$\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G° + RT \cdot \ln\left(\frac{a_{M^+(aq)} \times a_{X^-(aq)}}{a_{MX(aq)}}\right) = \Delta_r G° + RT \cdot \ln Q \qquad (3.2)$$

où $\Delta_r G°$ est l'enthalpie libre molaire standard de la réaction, R la constante des gaz parfaits, T la température, a_i l'activité de l'espèce chimique considérée et Q le produit d'activité ionique de la réaction, i.e. le produit des activités des espèces dissoutes, l'activité d'un solide pur $MX_{(s)}$ étant par définition égal à 1 :

$$Q = a_{M^+(aq)} \times a_{X^-(aq)} = m_{M^+(aq)} \times m_{X^-(aq)} \times \gamma^2 MX_{(aq)} \qquad (3.3)$$

où m_i désigne la concentration molale de l'espèce considérée et $\gamma MX_{(aq)}$ est le coefficient d'activité stoechiométrique de l'électrolyte aqueux.

L'état d'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre de la réaction est nulle ($\Delta_r G_{T,P} = 0$). Cela signifie que les vitesses de dissolution et de précipitation du minéral sont égales. On définit alors la solubilité du minéral, qui est la concentration maximale de ses éléments constitutifs. A l'équilibre, nous pouvons donc écrire, d'après l'équation (3.2) :

$$\Delta_r G° = -RT \cdot \ln\left(\frac{a_{M^+(aq)} \times a_{X^-(aq)}}{a_{MX(aq)}}\right)_{éq} = -RT \cdot \ln\left(K_{ps}\right) \qquad (3.4)$$

où K_{ps} est la constante d'équilibre de la réaction, ou produit de solubilité. On déduit de la relation (3) :

$$K_{ps} = \left(\frac{a_{M^+(aq)} \cdot a_{X^-(aq)}}{a_{MX(s)}}\right) = e^{-\left(\frac{\Delta_r G°}{RT}\right)} \qquad (3.5)$$

3.2.2. L'indice de saturation

L'écart à l'équilibre peut être représenté par *l'indice de saturation*, Ω, qui est le rapport entre le produit d'activité ionique, Q, et le produit de solubilité, K_{ps}, tel que :

$$\Omega = \left(\frac{Q}{K_{ps}}\right) \qquad (3.6)$$

- Si $\frac{Q}{K_{ps}} = 1$, alors la solution est à l'équilibre avec le minéral ;
- Si $\frac{Q}{K_{ps}} < 1$, la solution est sous-saturée par rapport au minéral ;
- Si $\frac{Q}{K_{ps}} > 1$, la solution est sursaturée par rapport au minéral.

Notons tout de suite que l'égalité requise par le critère d'équilibre n'est en pratique jamais réalisée. Il faut alors définr un intervalle de valeurs de Ω dans lequel on suppose que l'équilibre est atteint. La largeur de cet intervalle devrait idéalement être calculée à partir de la propagation des erreurs sur la composition de la solution et sur les paramètres du modèle

thermodynamique utilisé. En pratique, elle est fournie par une estimation des performances des modèles par leurs auteurs. Ainsi Monnin (1999) avance que les solubilités de $SrSO_4$ et de $BaSO_4$ que son modèle calcule le sont à mieux que 10%. Il a donc retenu un critère d'équilibre de 1±0,1 pour les valeurs de Ω.

Nous avons donc calculé l'indice de saturation de sulfates (célestine, barytine, gypse, anhydrite) et de carbonates (aragonite, calcite) dans les sédiments marins, à partir de la composition des eaux interstitielles. Les modèles thermodynamiques et les résultats sont décrits dans le chapitre 5 (célestine, aragonite, calcite) et le chapitre 6 (gypse). L'interprétation des résultats pour le cas de la barytine est plus complexe que pour les autres sulfates. Ils feront l'objet d'une étude ultérieure.

3.3. Choix de la base de la base de données

De nombreuses campagnes de forages permettant d'obtenir des données sédimentologiques et de composition d'eaux interstitielles ont été entreprises depuis le début du 20ème siècle, notamment par les compagnies pétrolières (Hanor, 1994). De grandes quantités de données ont ainsi été acquises, mais elles restent la propriété des entreprises pétrolières et ne sont pas toujours consultables. Des initiatives de la recherche publique ont permis la construction de bases de données accessibles à tous. Par exemple, de nombreuses données de composition des eaux bassinales sont accessibles via la *Energy Geochemistry Data Base* de l'USGS (http://energy.cr.usgs.gov/prov/og/index.htm). La base de données rassemblant le plus d'informations sur la lithologie de sédiments marins et sur les eaux interstitielles associées est la base de données JANUS, qui présente les résultats de 40 ans de forages océaniques effectuées lors des campagnes DSDP/ODP/IODP. C'est cette base de données que nous avons exploitée. Elle recouvre tous les océans du globe et présente le reflet de la diversité des sédiments marins.

3.4. Présentation des données DSDP/ODP/IODP

3.3.1. Historique des programmes DSDP/ODP/IODP

Les campagnes de forages océaniques Deep Sea Drilling Project (DSDP) ont été lancées en 1969 aux Etats-Unis, avec pour but de forer les sédiments océaniques profonds sur plusieurs centaines de mètres d'épaisseur grâce à l'utilisation d'un navire utilisant les technologies de forage pétrolier, le *Glomar Challenger* (**Figure 3.1A**). Le programme ODP correspond à 107 Legs, du Leg 101 au Leg 210. Depuis 2003, l'ODP a été relayé par l'IODP (Integrated Ocean Drilling Program), opérant sur le *Joides Resolution*, le *Chikyu* et des plateformes spécifiques. Ce programme a démarré au Leg 301 et est toujours en cours actuellement. La capacité de ces navires à forer les fonds océaniques sur des profondeurs de plusieurs centaines de mètres (la profondeur de pénétration des forages est toujours inférieure à 2100 m (Leg 148)) et dans tous types de roches font que les informations recueillies lors des campagnes sont d'une grande précision et d'un intérêt scientifique certain. Toutes les données recueillies (lithologies, gradients thermiques, concentrations en éléments majeurs et mineurs des eaux interstitielles des sédiments…) ont été compilées dans les Initial Reports (IR) et Scientific Results (SR) qui rapportent toutes les observations effectuées lors de chaque forage. Toutes les données des IR sont accessibles via la base de données Janus (*http://www-odp.tamu.edu/database*). Les Initial Reports et les Scientific Results sont également accessibles en ligne (*http://www-odp.tamu.edu/publications/*).

Figure 3.1. Photographies des navires utilisés lors des campagnes DSDP et ODP : le Glomar Challenger (A) et le Joides Resolution (B).

3.4.2. Méthodes de prélèvement des eaux interstitielles

Le protocole d'extraction des eaux interstitielles présenté brièvement ci-dessous est celui utilisé en routine lors des missions ODP. En fonction des besoins des missions, il a pu être légèrement modifié. Dans ce cas, cela est précisé dans le chapitre *Explanatory Notes* des Initial Reports (ODP), ou dans le chapitre *Methods* des *Expedition Reports*, dans les volumes *Proceedings* (IODP).

Les sections de carottes sont coupées en deux (*half cores*) dans le sens de la longueur. Une seule est utilisée pour les analyses, l'autre étant conservée pour les archives. Les échantillons d'eaux interstitielles sont prélevés avant que les carottes ne soient coupées (*whole round section*). Après prélèvement d'environ 500 cm^3 de sédiments dans la carotte à l'endroit désiré, les échantillons sont placés dans une presse standard de Manheim en acier (Manheim et Sayles, 1974) ou en titane. L'échantillon est pressé jusqu'à obtention d'environ 50 mL d'eau interstitielle qui est filtrée à 0,2µm ou 0,45µm.

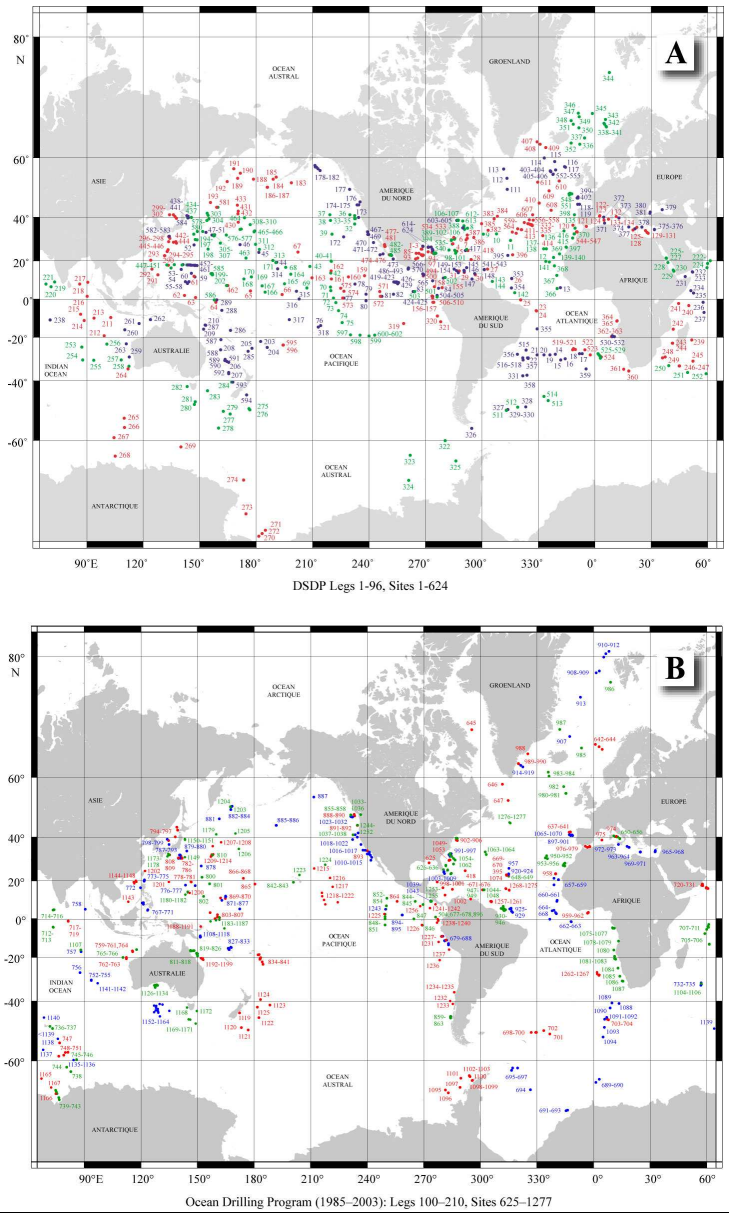


Figure 3.2. Localisation géographique des sites de forage du programme DSDP (A) et ODP (B).

3.4.3. Méthodes de préparation et d'analyse des eaux interstitielles

Les procédures d'analyse des eaux interstitielles à bord du Joides Resolution sont standardisées. Elles sont présentées dans les *Technical Notes* n°5 et 15 de Gieskes et Peretsman (1986) et Gieskes et al. (1991) (http://www-odp.tamu.edu/publications/pubs_tn.htm) et dans des notices détaillées (http://www.odplegacy.org/operations/labs/chemistry/).

Aussitôt après l'extraction et le filtrage, le pH et l'alcalinité sont mesurés avec un pH-mètre et un alcalimètre Metrohm. La salinité est obtenue à l'aide d'un réfractomètre optique. Les sulfates sont dosés par chromatographe ionique et la chlorinité mesurée par titration de Mohr avec le nitrate d'argent. La concentration de calcium est mesurée par complexométrie (EGTA, EBTA), par ICP-AES ou par chromatographie ionique. Le magnésium est mesuré par complexométrie (EDTA) avec soustraction des teneurs en alcalino-terreux (la teneur en Ca étant déjà déterminée et celle en Sr étant prise égale à celle de l'eau de mer standard), par ICP-AES ou chromatographie ionique. Le sodium n'a été mesuré en routine qu'à partir du

Leg 125, par spectrométrie d'absorption atomique ou ICP-AES. Il est souvent calculé à partir de l'électroneutralité. Le potassium est mesuré par absorption atomique, chromatographie ionique ou ICP-AES. La concentration en silice a été mesurée par spectrophotométrie du complexe silicomolybdique à partir du Leg 110, ou par ICP-AES. La concentration en phosphate a été uniquement estimée par spectrophotométrie, à partir du Leg 111. Enfin, la concentration en strontium a été mesurée uniquement à partir du Leg 125, par absorption atomique puis ICP-AES. Le sulfate, dont la concentration est plus faible que les autres éléments, n'a été mesuré en routine qu'à partir du Leg 195 par ICP-AES. Elle est donc plus difficile à obtenir.

3.4.4. Contenu de la base de données de composition des eaux interstitielles

La base de données DSDP/ODP/IODP (Janus) contient les résultats de toutes les mesures et observations réalisées à bord des navires (propriétés physiques, descriptions sédimentologiques, paléontologiques, analyses de chimie organique et inorganique, photographies d'échantillon et de lames polies, etc...). Ces résultats n'ont été enregistrés sur support numérique qu'à partir du programme ODP, permettant de les intégrer facilement dans la base de données Janus par la suite. En conséquence, les données de concentration des eaux interstitielles obtenues lors des Legs DSDP ne sont disponibles que sur support papier, la mise à jour de la base de données étant en cours. Les données de concentration contenues dans la base de données ne concernent que donc les programmes ODP et IODP.

Janus permet un accès aux concentrations des espèces dissoutes suivantes, en plus du pH, de l'alcalinité et de la salinité : Al, NH_4, B, Br, Ca, Cl, F, I, Fe, Li, Mg, Mn, NO_3, HPO_4, K, Rb, Na, Sr, SO_4, H_4SiO_4, Ba, Pb, H_2, DIC (carbone inorganique dissous) et DOC (carbone organique dissous), ions méthanoate et acétate, NO_2 et H_2S. En pratique, les espèces analysées diffèrent selon les Legs, en raison des objectifs des missions et des capacités analytiques présentes à bord des navires. Ainsi, les missions spécifiquement orientées vers l'étude des eaux interstitielles ont fourni quantité de données de concentration, y compris d'espèces mineures. Lors de missions à objectif paléo-océanographiques, basées sur l'étude des sédiments, le nombre d'échantillons analysés pour les eaux interstitielles est souvent très réduit ou inexistant, à cause du caractère destructif du prélèvement par pressage. L'évolution des techniques d'analyses a permis à certaines espèces analysées uniquement après les missions durant les premiers Legs, et présentés uniquement dans les Scientific Results, d'être ensuite analysées en routine. Les concentrations de ces éléments ne sont donc pas présentes dans la base pour les Legs antérieurs à la mise en place des analyses de routine. Parfois, des analyses effectuées à terre (présentées dans les SR) sont également incluses dans Janus.

Au final, la base de données présente les données de concentrations en espèces dissoutes provenant d'environ 13750 échantillons, du Leg 101 au Leg 311. Comme certaines analyses ont été doublées, 14416 analyses multiélémentaires sont présentées. Elles proviennent de 95 Legs ODP/IODP sur un total de 122, correspondant à 560 sites sur un total de 704.

3.4.5. Organisation des échantillons dans la base de données

La présentation des données suit la nomenclature des missions ODP. Les échantillons sont classés par Leg, Site, Puits, Carotte/Outil utilisé, Section, Intervalle et Profondeur (mbsf) croissants. Ces dénominations correspondent à l'organisation suivante :

- Leg : ils sont ordonnés par numéro croissant, le numéro le plus élevé correspond au Leg le plus récent. Il existe 96 Legs DSDP (1 à 96), le premier Leg ODP est le Leg 101 et le dernier est le Leg 210, tandis que le premier Leg IODP est le Leg 301.

- Site : lors d'un Leg, les sites sont définis par l'endroit où une balise acoustique a été immergée au fond. Ils sont numérotés par ordre croissant depuis le premier site occupé par le Glomar Challenger en 1968 lors du Leg DSDP 1. Le premier site ODP est le site 625 (Leg 101) et le dernier le site 1277 (Leg 210), le premier site IODP étant le site 1301.

- Puits (*Hole*): plusieurs puits peuvent être forés à un seul site. A chaque puit est attribuée une lettre (A, B, C...) par ordre chronologique de forage. Les profils de concentration des espèces dissoutes au sein d'un site peuvent être construits à partir de plusieurs puits, si les profondeurs d'échantillonnage sont complémentaires. Les profondeurs sont toujours présentées en *meters below sea floor* (mbsf), l'unité de mesure utilisée dans la base.

- Carotte : une carotte mesure environ 9,7 m (longueur du carottier), auxquels il faut toujours rajouter 20 cm correspondant au *core catcher* (CC), dispositif permettant d'éviter que la carotte ne glisse quand elle est retirée du carottier. Leur longueur peut être inférieure si le carottage s'est mal déroulé. Elles sont numérotées par ordre chronologique de forage dans un puit, du haut vers le bas du puit (la première carotte est la n°1). Une lettre est ajoutée aux numéros de carottes pour désigner l'outil utilisé pour le forage.

- Section : une fois prélevée, la carotte est découpée en sections de 1,5 m de longueur, ce qui donne 7 sections par carotte (quand elle est complète), numérotées par ordre croissant avec la profondeur (**Figure 3.3**). Les échantillons sont désignés par les distances en centimètres entre le sommet de chaque section, et le sommet et la base de l'intervalle prélevé pour l'échantillonnage des eaux interstitielles dans la section.

- Profondeur : elle correspond à la profondeur de prélèvement de l'échantillon par rapport à l'interface eau-sédiment.

Au final, l'échantillon dénommé « 161-976B-38X-3-140-150 cm » est donc celui prélevé entre 140 et 150 cm à partir du début de la section 3, de la carotte 38 (obtenue par un forage utilisant l'*extended core barrel* ou XCB), dans le puit B du site 976, lors du Leg 161. Cela correspond à une profondeur d'environ 352,5 mbsf.

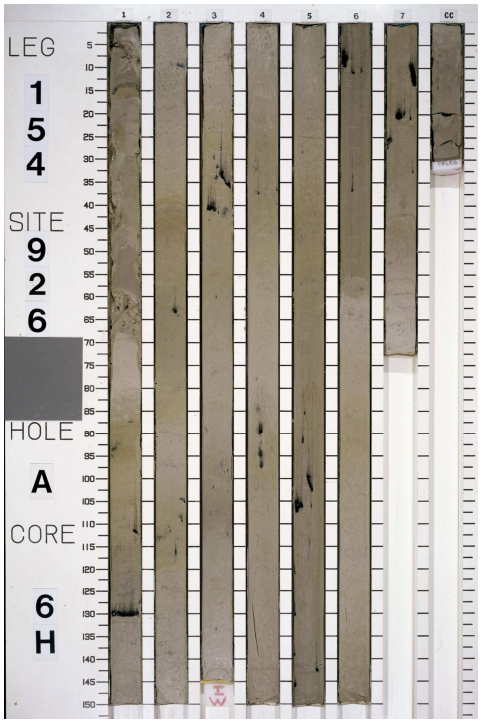


Figure 3.3. Exemple de carotte (complète) après son découpage en sections sur le puits 926, où la saturation par rapport à la célestine est atteinte. La plus petite section, située à droite, correspond au *core catcher*.

3.4.6. Corrections appportées à la base de données

La base de données Janus contient malheureusement de nombreuses erreurs qui ont du être corrigées avant son exploitation: mauvaises échelles de concentrations, valeurs erronées (par exemple, divisées par 100 dans la base) ou différentes de celles présentées dans les *Initial Reports*. Certaines données manquantes, mesurées à bord, n'ont pas été intégrées dans la base. Les nombreuses analyses de routine faites à terre présentées dans les *Scientific Results* (chapitres *Data Reports*) sont également absentes de la base et ont du y être intégrées. L'**Annexe 6** présente un résumé des problèmes d'échelle de concentration rencontrés dans la base et les corrections effectuées. L'**Annexe 7** présente les Legs pour lesquels les données manquantes ont été rajoutées, et la littérature utilisée pour ce faire.

3.4.7. Calcul des pressions et températures *in situ*

3.4.7.1. Température

Les calculs thermodynamique requièrent la connaissance des températures et pressions in situ. Les températures mesurées dans les puits, absentes de Janus, ont été synthétisées et corrigées par Pribnow et al. (2000) pour les Legs 102 à 180 (http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/). Nous avons utilisé les gradients géothermiques et les températures à l'interface eau-sédiment (0 mbsf) calculés par ces auteurs. Les températures à à l'interface eau-sédiment (T_0), quand elles ont été mesurées, sont généralement très proches des températures calculéesà partir des gradients thermiques. Pour les puits plus récents (ODP Legs 181 à 210 et IODP Leg 301 à 310) il n'existe pas de fichier synthétique. Les gradients géothermiques et les températures ont donc été relevés directement dans les *Initial Reports*, qui donnent aussiune valeur calculée de la température à l'interface eau-sédiment.

Pour les nombreux puits où les données de températures n'ont pas été mesurées, les conventions suivantes ont été utilisées :

- pour un puits foré à proximité (i.e., < 10 km) d'un puit où la température T_0 et le gradient thermique est disponible, nous avons utilisé ces données.
- pour un puits foré à proximité d'un puits où seule la température T_0 est disponible, nous avons utilisé cette température et un gradient thermique par défaut de 35°C/km.
- pour un puits foré à proximité d'un puits où seul le gradient thermique est disponible, une température T_0 par défaut de 2°C.
- dans les autres cas, nous avons supposé un gradient thermique de 35°C et une température T_0 de 2°C.

Les estimations des gradients et T0 pour tous les puits sont présentées dans l'**Annexe 8**.

3.4.7.2. Pression

La pression est considérée hydrostatique aux profondeurs considérées, ce qui est justifié pour le premier kilomètre de sédiment. Les profondeurs ont été converties en pression sachant que 1 bar = 10 m.

CHAPITRE IV

CALCUL DE L'EQUILIBRE DE LA CELESTINE, DE LA CALCITE ET DE L'ARAGONITE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DES SEDIMENTS MARINS

4.1. Introduction

Nous avons vu dans les chapites consacrés à l'étude de la diagenèse du delta du Sobrarbe, que les concrétions carbonatées présentes dans les sédiments marneux enregistrent une composition minéralogique simple, faisant intervenir des minéraux courants tels que les carbonates de Ca, et les sulfates de Sr et Ba. Nous avons établi une chronologie de leur formation.

Ce chapitre a pour but de l'étude des relations entre la célestine et les carbonates. En effet, il est connu que la recristallisation des carbonates de Ca (aragonite, calcite, calcite magnésienne) durant la diagenèse relargue en solution de grandes quantités de Sr, qui peuvent conduire à la saturation de la célestine (Baker et Bloomer, 1988). Ainsi, le fait de considérer que le strontium des célestines d'Ainsa, qui a un signal isotopique marin, a été fourni par la recristallisation des carbonates ne repose que sur les résultats de l'étude de Baker et Bloomer (1988), malgré un contexte de dépôt différent. Cela montre à quel point il est important de vérifier que le modèle proposé par ces auteurs est applicable à d'autres environnements que les sédiments carbonatés profonds du DSDP Leg 90.

Les conditions thermodynamiques (composition des solutions, température, pression) des mécanismes de recristallisation des carbonates et de précipitation de la célestine peuvent être étudiées à partir de la base de données de composition des eaux interstitielles ODP/IODP.

4.2. Publication 2 (accepté à *Geochimica et Cosmochimica Acta*): A study of celestine equilibrium in marine sediment porewaters using the entire ODP/IODP data base

Guilhem Hoareau[1,2,3,*], Christophe Monnin[1,2,3] and Francis Odonne[1,2,3]

[1] Université de Toulouse; UPS (OMP); LMTG ; 14, Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
[2] CNRS ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France
[3] IRD ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France

Résumé en français

La stabilité de la célestine ($SrSO_4$) dans les sédiments marins a été étudiée à partir du calcul de son indice de saturation dans les eaux interstitielles aux températures et pressions *in situ*, en utilisant l'intégralité de la base de données de composition des eaux interstitielles ODP/IODP (14416 analyses d'échantillons obtenus à partir de sédiments collectés dans 964 puits, forés à 560 sites différents, au cours de 95 Legs ODP et IODP). L'indice de saturation de la célestine est défini comme le rapport entre le produit ionique et son produit de solubilité aux conditions de température et de pression *in situ*. Le critère d'equilibre est un indice de saturation compris entre 0,9 et 1,1.

La pression *in situ*, supposée hydrostatique, a été calculée à partir de la profondeur de la colonne d'eau et de la profondeur de sédiment à laquelle l'échantillon a été collecté. La température *in situ* a été calculée à partir de la température de l'eau de mer à l'interface eau-sédiment et du gradient géothermique du puits, ou, dans les nombreux cas où la température à l'interface et le gradient géothermique n'ont pas été mesurés, en utilisant des valeurs par

défaut de respectivement 2°C et 35°C/km ou en prenant des valeurs similaires à celles obtenues dans des sites situés à proximité et dans un contexte géologique similaire.

La compilation et la vérification de l'ensemble des données de composition des eaux interstitielles a été nécessaire afin de corriger les erreurs de la base de données tel que des différences d'échelles de concentration, des données éparses, des décalages ou des erreurs de saisie. Les molarités ont été converties en molalités en calculant les densités des eaux interstitielles à 25°C qui, à des fins pratiques, peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$d = 0.99761585 + 0.0006910582 \cdot TDS$$

expression dans laquelle d est la densité (g/cm^3) et TDS la charge solide totale (*Total Dissolved Solid load*, en g/L). Cette expression peut être utilisée jusqu'à des densités de 150 g/L.

L'eau de mer de fond est largement sous-saturée par rapport à la célestine. Pour atteindre l'équilibre, les concentrations dans les eaux interstitielles du Sr ou du SO_4, ou les deux, doivent donc augmenter, ce qui peut résulter de deux causes principales non exclusives. D'un côté, la dissolution de carbonates biogéniques (calcite ou aragonite) riches en Sr, et la précipitation de calcite inorganique pauvre en Sr, i.e., la recristallisation des carbonates, peut entraîner une forte augmentation de la teneur en Sr des eaux interstitielles. D'un autre côté, une hausse de salinité due à la présence de saumures et de formations salines en profondeur peut causer une augmentation des concentrations de toutes les espèces dissoutes dans les eaux interstitielles, y compris le strontium et le sulfate. Dans ce cas, la réduction bactérienne du sulfate peut être importante.

Auparavant, la saturation des eaux interstitielles par rapport à la célestine n'a été montrée que pour les sites DSDP 289, 315 et le Leg 90 (Baker et Bloomer, 1988 ; Richter, 1996), et la présence de célestine rarement rapportée dans des carottes obtenue lors de forages ODP/IODP, majoritairement sous la forme de nodules ou en comblement de fractures. Nos résultats montrent que la saturation des eaux interstitielles est également atteinte dans 83 puits forés à 60 sites différents, durant 22 Legs ODP/IODP.

Les sédiments de la plupart des sites où l'équilibre est trouvé ont des caractéristiques lithologiques communes : ils sont riches en carbonates (teneur typiquement supérieure à 80 wt%) et pauvres en matière organique (teneur généralement inférieure à 1 wt%). Bien qu'une variété importante de changements dans les concentrations des espèces dissoutes puisse être observée, les eaux interstitielles montrent en général une augmentation initiale de la teneur en Sr avec la profondeur, suivie par des valeurs constantes à plus grande profondeur dans les puits. La faible teneur en matière organique de la majorité des sédiments favorise une baisse limitée de la concentration en sulfate par l'oxydation bactérienne de la matière organique.

Ces résultats indiquent que la modification des eaux interstitielles durant la diagenèse d'enfouissement peut facilement mener à la saturation par rapport à la célestine, en particulier dans les sédiments carbonatés. Nous discutons ensuite brièvement les interprétations trouvées dans la littérature concernant la présence de célestine dans les sédiments marins émergés ou obtenus lors de forages en mer ainsi que les conséquences de l'incorporation de la formation de la célestine dans les modèles diagénétiques basés sur les concentrations en stontium et les isotopes du strontium.

Finalement, un produit de solubilité apparent de la célestine est donné par une fonction polynomiale dépendant de la température, de la pression et de la salinité. Elle constitue un moyen simple de calculer l'indice de saturation de la célestine à partir des concentrations en strontium et sulfate d'un échantillon d'eau interstitielle donné.

Abstract

The stability of celestine ($SrSO_4$) in marine sediments has been investigated through the calculation of its saturation index at the in situ temperature and pressure, using the entire ODP/IODP porewater composition data base (14416 samples recovered from sediments collected during 95 ODP and IODP Legs). The data has been thoroughly corrected for missing data and inconsistencies. The porewater in situ pressure has been obtained from depth data, and the in situ sample temperature has been calculated from the bottom seawater temperature and from the measured thermal gradient. When the latter is unavailable, we used a default value of 35°C/km or an assumed gradient similar to that of a site located close to the study area. Molarities have been converted to molalities through the calculation of the porewater densities. We have represented the evolution of porewater densities by an empirical function of the total dissolved solids load up to 150 g/l.

Ocean bottom waters are largely undersaturated with respect to celestine. Yet sediment porewater saturation is not uncommon: it is reached in 83 boreholes (i.e. about 10% of all boreholes) drilled during 22 ODP/IODP Legs. Celestine equilibrium can be reached through two different non-exclusive causes: a strontium (Sr) increase in porewater linked to the dissolution of Sr-rich aragonite or biogenic calcite and precipitation of Sr-poor calcite (carbonate recrystallization), or an increase in the Sr and sulfate (SO_4) porewater concentrations following a salinity increase due to the presence of brines.

Sediments at most of the sites exhibiting celestine equilibrium share common characteristics such as a carbonate-rich lithology (typically higher than 80 wt%) and a low organic carbon content (generally below 1 wt%). These results indicate that modification of porewaters during burial diagenesis can easily lead to celestine saturation, especially in carbonate-rich sediments. We then briefly discuss former interpretations of the presence of celestine in ancient and recent marine sediments, as well as the consequences of the incorporation of celestine formation in diagenetic models using the porewater Sr content and Sr isotopic composition.

Finally, the apparent celestine solubility product is given by an empirical polynomial function of T, P and salinity, which provides a simple mean to calculate the celestine saturation index from the dissolved strontium and sulfate concentrations at the in situ temperature and pressure.

4.2.1 Introduction

The dissolved strontium (Sr) profiles of marine interstitial waters have been widely studied because of their importance for carbonate diagenesis (Sayles and Manheim, 1975; Hawkesworth and Elderfield, 1978; Baker et al., 1982). The understanding of Sr exchange processes between porewaters and marine sediments is required when $^{87}Sr/^{86}Sr$ is used as a geochemical tracer (Elderfield and Gieskes, 1982; Elderfield et al., 1982). Sayles and Manheim (1975) and Hawkesworth and Elderfield (1978) showed that the increase of Sr concentration in porewaters within the upper few hundred of meters of the sediment pile reflects an intense carbonate recrystallization or the alteration of volcanic ash. Based on petrographical observations and dissolved species concentration profiles, the recrystallization of Sr-rich metastable aragonite and biogenic calcite to stable Sr-poor inorganic calcite during marine diagenesis is believed to be the main process responsible for the increase in Sr concentration in porewaters of carbonate-rich sediments (Helz and Holland, 1965; Katz et al., 1972; Gieskes, 1975; Sayles and Manheim, 1975). Indeed, the Sr elemental mineral/solution partition coefficients of aragonite and biogenic calcite are higher than those of inorganic calcite (Banner, 1995; Hampt and Delaney, 1997 and references therein). The comparison between Sr/Ca ratios in interstitial waters and in solid carbonates has thus led to extensive studies of the extent of carbonate recrystallization in marine sediments and their influence on the recorded values of $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $\delta^{18}O$ (e.g., Baker et al., 1982; Elderfield and Gieskes, 1982; Gieskes, 1983; Stout, 1985; Elderfield, 1986; Gieskes et al., 1986; Richter and DePaolo, 1987; Richter and DePaolo, 1988; Delaney, 1989; Richter, 1993; Richter and Liang, 1993; Richter, 1996; Andreasen and Delaney, 2000; Rudnicki et al., 2001; Ando et al., 2006; Fantle and DePaolo, 2006). Several numerical models have been used to calculate the rate of recrystallization of Ca-carbonates, the Sr distribution coefficient for calcite and the Sr isotopic exchange rate between marine sediments and interstitial waters (e.g., Baker et al., 1982; Richter and DePaolo, 1987, Richter and DePaolo, 1988; Delaney, 1989; Richter, 1993; Richter and Liang, 1993; Richter, 1996; Rudnicki et al., 2001; Ando et al., 2006; Fantle and DePaolo, 2006). Some of these models have been developed to quantify the contribution of marine sediments to the Sr global budget. Richter (1996) and Hampt and Delaney (1997) emphasized the role of celestine equilibrium on the control of the Sr concentration of interstitial waters in deep sea sediments, in addition to Sr substitution in solid carbonates. Richter (1996) concluded that the inclusion of celestine equilibrium in the Sr budget model can have a first order effect on the estimate of the $CaCO_3$ dissolution-precipitation rate and on the Sr isotopic exchange between sediment and interstitial waters when celestine does not occur as a finely dispersed phase in the sediments (i.e. occurs as nodules or vein-fillings). All the above-mentioned studies used the combination of petrographical observations, measured distribution coefficients and dissolved species concentration profiles in interstitial waters to define a general model of Sr evolution in marine carbonate sediments.

The stability of celestine in marine sediments has been thoroughly investigated by Baker and Bloomer (1988) and by Hampt and Delaney (1997) through thermodynamic calculations. These latter authors, as well as Richter (1996), used the celestine solubility model of Reardon and Armstrong (1987). Few other authors have also tentatively characterized the saturation of ODP porewaters with respect to celestine using more or less empirical estimates of the thermodynamic properties of the system (Swart and Guzikowski, 1988; Swart and Burns, 1990; Shipboard scientific party, 1991; Kramer et al., 2000; Shipboard scientific party, 2002).

In this paper, we have carried out a systematic study of celestine stability in marine sediments through the calculation of its saturation index for the entire ODP/IODP database, using the model of Monnin (1999). The calculation of the celestine saturation index first

required the calculation of in situ temperature and pressure of all the porewater samples, as well as a critical compilation of the porewater composition data. Our calculation shows that celestine saturation of porewaters is not uncommon, as it is reached in a number of sites much larger than previously indicated by the seldom reported presence of this mineral in marine sediments.

4.2.2. Data selection

The method we use to investigate celestine saturation is the calculation of its saturation index (defined below). Besides temperature and pressure, the data required by the thermodynamic model are the concentrations of Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Cl, SO_4 expressed in the molality scale.

4.2.2.1. Correction of data base errors and typos

The data used in this study are available in the DSDP/ODP/IODP Janus data base that can be accessed on line (http://www-odp.tamu.edu/database/). Currently, the Janus data base, which is regularly updated, reports the composition of 14416 porewater samples collected at 560 sites during 95 ODP and IODP Legs. In a very first step we corrected input mistakes such as erroneously typed concentrations, inadequate concentration units, column offsets, etc. The online data base mainly includes data from the ODP Initial Reports and IODP Proceedings. We completed the data set by including results from shore based studies (mainly published in the Scientific Results volumes as data reports).

4.2.2.2. Borehole temperatures and pressures

The in situ temperature and pressure of each porewater sample have been calculated as follows. For ODP Legs 101 to 180, sea bottom temperatures and geothermal gradients are summarized by Pribnow et al. (2000). For ODP/IODP Legs 180 to 311, temperatures and geothermal gradients were directly taken from the ODP Initial Reports, IODP Preliminary Reports and IODP Proceedings. There are a number of sites for which no thermal data is available. For these sites, we assumed a sea bottom temperature of 2°C and a geothermal gradient of 35°C/km or a geothermal gradient measured in a site close to the site under investigation, provided that the geological environment is not too different. Nevertheless, for the T range encountered at most sites (0-50°C), the celestine saturation index is virtually independent of temperature. To illustrate the influence of temperature on the celestine saturation index, we took the example of ODP site 982 (Leg 162). An extreme change of the geothermal gradient from 5°C/km to 100°C/km would induce a maximum increase of 0.16 in the celestine saturation index at the base of the hole (600 meters below seafloor). Although such an extreme difference between estimated and real geothermal gradients is very unrealistic, temperature uncertainties can have important consequences for deep holes, especially when geothermal gradients are large. For example, more than 1000 m of sediments were cored at ODP site 1174 (Leg 190). A geothermal gradient deduced from 3 temperature measurements in the first 65 m of the borehole results in a temperature of 200°C at the bottom of the hole, which is far higher than the temperature of 140°C expected at this site (Shipboard Scientific Party, 2001).

The total depth calculated for each sample has been calculated by adding the sediment depth at which the sample has been collected (in meters below seafloor or mbsf) to the water depth of the seafloor at the drill site (in meters below sea level or mbsl). This depth was then

converted to pressure assuming that pressure is always hydrostatic and that 10 meters is equal to 1 bar.

4.2.2.3. Density calculations and conversion of molarities to molalities

The dissolved sodium concentration was calculated from the electroneutrality condition and from the porewater concentrations of dissolved K, Ca, Mg, Sr, Ba, Cl, and SO_4. In a few cases where the Na content is given but not that of Cl, the chloride concentration was calculated using the charge balance. Consequently, the calculated Na (or Cl) concentration is the sum of the real Na (or Cl) content and of those of dissolved species that have not been measured. As a result, calculated and measured Na (or Cl) concentrations cannot be compared to assess the quality of the composition data, based on the deviation from electroneutrality. We discarded the porewaters for which the reported data is too scarce to allow any meaningful calculation.

We have assumed that the concentration scale used in the whole data base is molarity, although other scales may have been used. The molality scale is that used in thermodynamic models. The conversion of molarities to molalities has been done with the VOPO computer code (Monnin, 1994) through the calculation of densities. Because the saturation state of the high temperature solutions collected at Juan de Fuca during ODP Legs 139 and 169 have been described by Monnin et al. (2003), we did not include these data in the calculations. We thus calculated the densities of 13261 porewater samples. They are plotted versus their solute load (Total Dissolved Solids or TDS) in **Figure 4.1**.

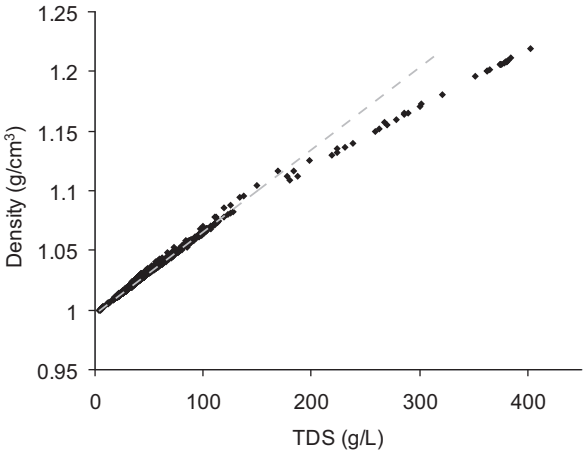


Figure 4.1. The density (in g/cm^3) of ODP/IODP porewaters as a function of TDS (Total Dissolved Solids, in g/L). Porewater densities for a TDS > 113 g/L are those of ODP Leg 160. The dashed line is a fit to the data up to a TDS of 150 g/L.

The accuracy of the density calculation carried out by VOPO is estimated to be better than 0.0001 g/cm^3 for "moderately" concentrated waters (i.e. TDS below about 100 g/L; Monnin, 1994). There is a dispersion of the data larger than this for a TDS of 35 g/L (**Figure 4.1**). This dispersion is the result of the change in porewater composition at constant salinity: seawater altered by interaction with basalts has low Mg and high Ca contents and, therefore, a density different from that of standard seawater, although the TDS is about the same.

Finally, the porewater density at 25°C can be represented with an accuracy between 0.001 and 0.0001 g/cm^3 by the following expression which can be used up to a TDS of 150 g/L:

$$d = 0.99761585 + 0.0006910582 \cdot TDS \qquad (4.1)$$

4.2.3. Thermodynamic models for the calculation of mineral saturation indices

We define the celestine saturation index, SI, as the ratio of the strontium sulfate ionic product, Q, to the celestine solubility product, K_{sp}:

$$SI = \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{m_{Sr(aq)} \cdot m_{SO_4(aq)} \cdot \gamma^2_{SrSO_4(aq)}}{K_{sp}} \tag{4.2}$$

expression in which m is the measured concentration (molality) and γ the activity coefficient of the designated aqueous electrolyte.

Monnin (1999) has developed a model of the Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Cl-SO_4-H_2O system that allows the calculation of the solubility and saturation indices of a few minerals (celestine, barite, gypsum, anhydrite, halite) as a function of the solution composition, temperature (up to 200°C) and pressure (up to 1kbar). It has been used to investigate the saturation state of the ocean with respect to barite (Monnin et al., 1999; Monnin and Cividini, 2006) as well as the stability of gypsum, anhydrite and barite in the hydrothermal sediments of Middle Valley at the Juan the Fuca ridge (Monnin et al., 2003). The criterion for equilibrium retained in these studies is that of a saturation index between 0.9 and 1.1. This range has been inferred from an evaluation of the average accuracy of the solubility calculations during model development (Monnin, 1999).

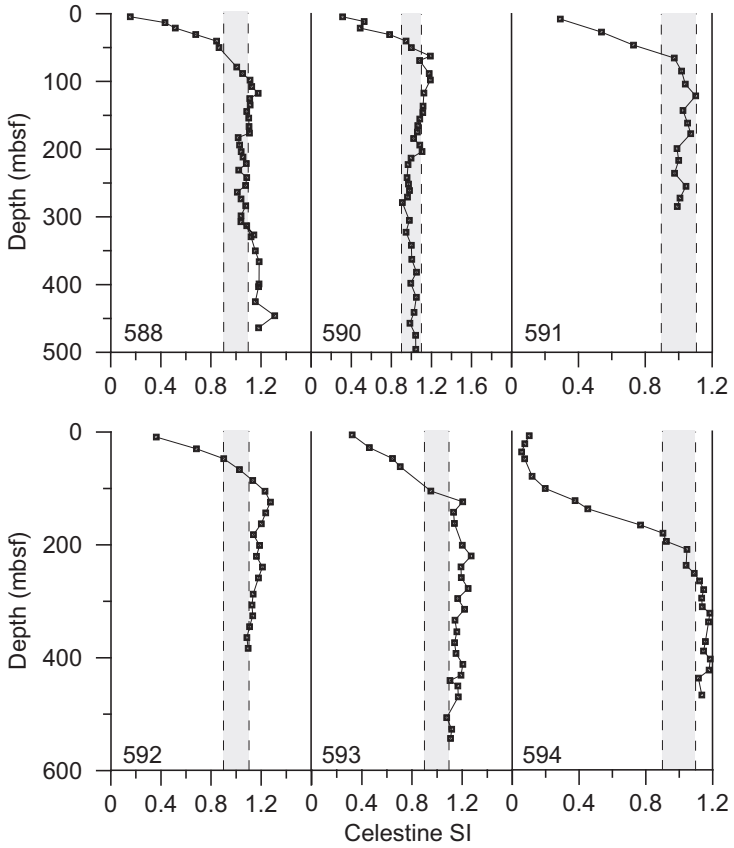


Figure 4.2. The celestine saturation index of DSDP Leg 90 sites versus depth. The shaded area is the zone where equilibrium is reached.

As a test of the model performance, we have reproduced the calculations of Baker and Bloomer (1988) who were the first to demonstrate celestine saturation in marine sediment porewaters from the example of DSDP Leg 90. Contrary to these authors, who carried out their calculations for constant temperatures (and who report only average values of the celestine SI for each borehole), we have calculated the celestine SI assuming a geothermal gradient of 40°C/km and a bottom seawater temperature of 4°C for each borehole. Sodium and chloride concentrations have been taken equal to standard seawater values. We thus obtained saturation index profiles (**Figure 4.2**) that depict celestine equilibrium, in full agreement with the conclusions of Baker and Bloomer (1988). We have found equilibrium for ODP Sites 588, 590 and 591 and a very slight supersaturation (SI between 1.1 and 1.2) for DSDP Sites 592, 593 and 594.

4.2.4. Results: the saturation state of marine sediment porewaters with respect to celestine

Besides DSDP Leg 90, we have found 83 boreholes at 60 different sites (drilled during 21 different ODP Legs and 1 IODP Leg) where equilibrium with respect to celestine is reached. They are located in **Figure 4.3** and listed in **Table 4.1.** This amounts to about 10% of the ODP/IODP sites for which porewater data is available. The variation with depth of the saturation index, the Sr and SO_4 porewater contents and the sediment organic carbon and carbonate contents are depicted in **Figure 4.4** to **4.8** for the sites taken as representative examples of the various cases. Figures for all the other sites are reported in **Annexe 9**.

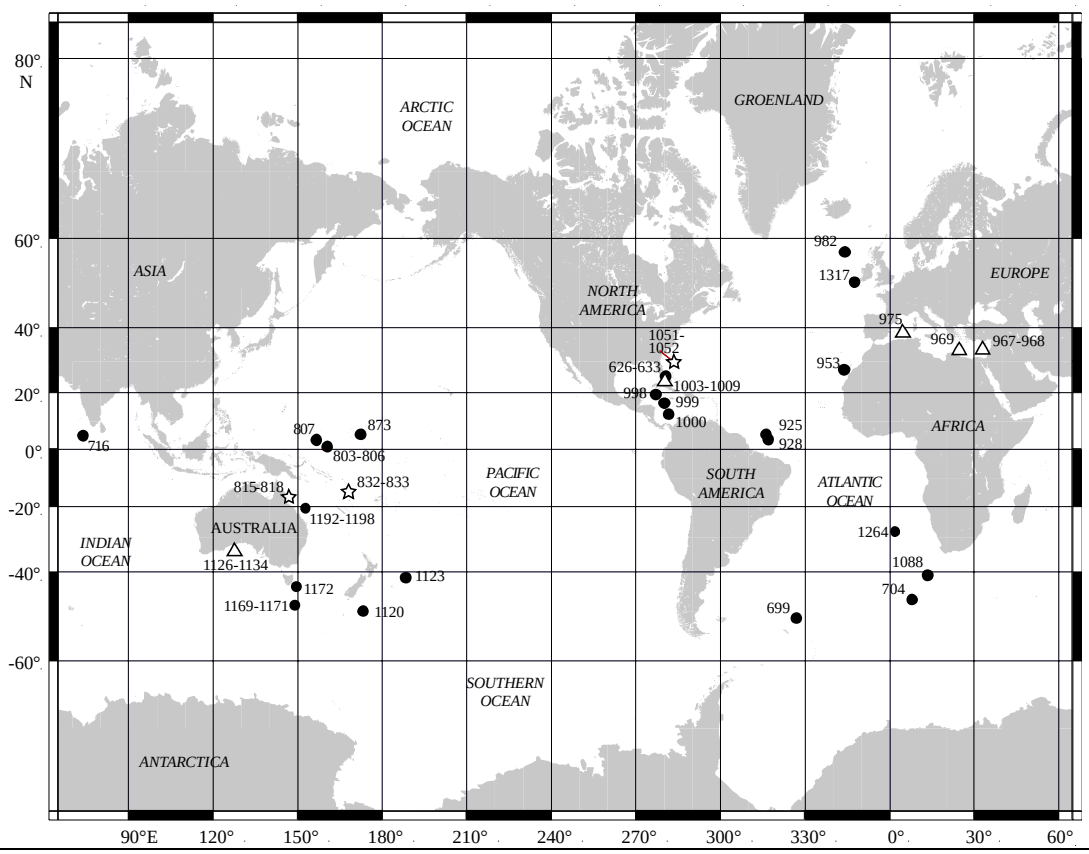


Figure 4.3. Localization of ODP/IODP sites where saturation with respect to celestine is reached. Black dots refer to sites where saturation is reached following carbonate recrystallization, open triangles to sites where saturation is linked to the presence of brines and open stars to sites where both mechanisms have been clearly identified. See Table 4.1. for details.

(a) For a given site only holes where saturation is reached are reported
(b) From Karpoff et al., 2007.

Leg	Site	Hole(s)[a]	Water Depth (mbsl)	Mean $CaCO_3$ content (wt %)	Mean organic carbon content (wt %)	Upper depth of celestine saturation (mbsf)	Main process controlling celestine equilibrium: (i) carbonate recrystallization (ii) presence of brines	Occurences of celestine reported during ODP/IODP cruises
101	626	C	855	95	ND	129	i	NR
101	627	B	1036	80.5	ND	13	i	NR
101	628	A	974	87.7	ND	21	i	NR
101	630	A	815	82.5	ND	83	i	NR
101	631	A	1102	94.05	ND	66	i	NR
101	632	A, B	2007	81.1	ND	72	i	Fracture fills
101	633	A	1690	89.7	ND	64	i	NR
114	699	A	3705	30.9	0.1	498	i	NR
114	704	A, B	3601	61.7	0.12	165	i	NR
115	716	A	544	94.6	0.37	109	i	Nodules and diffuse
130	803	D	3412	88.8	0.05	166	i	NR
130	805	B	3187	91.2	ND	184	i	NR
130	805	C	3188	91.7	0.08	80	i	NR
130	806	B, C	2520	92.5	0.1	79	i	NR
130	807	A, C	2805	91.1	0.06	108	i	NR
133	815	A	465	69.7	0.24	43	i + ii	NR
133	817	A, D	1016	94.8	0.32	42	i	NR
133	818	B	744	96.4	0.14	25	i	Nodules and burrow fills
134	832	A, B	3089	13.7	0.15	446	ii	NR
134	833	A, B	2628	12.4	0.15	223	i + ii	NR
144	873	A	1335	88.5	0.48	_	i	NR
154	925	A, B, E	3041	66.7	0.11	94	i	NR
154	926	A, B	3598	61.9	0.14	189	i	NR
154	927	A	3314	57.05	0.08	194	i	NR
154	928	A, B	4011	57.5	0.16	222	i	NR
157	953	A, C	3578	41.7	0.18	110	i	NR
160	967	A, E	2553	37.8	4.9	110	ii	NR
160	968	A	1961	32	2.28	174	ii	NR
160	969	A	2200	54.1	12.2	108	ii	NR
161	975	B	2415	46.2	0.41	191	ii	NR
161	975	C	2415	49.8	0.38	188	ii	Nodules (?)
162	982	A, B	1135	86.5	0.14	24	i	Nodules
165	998	A	3180	80.6	0.02	315	i	NR
165	999	A, B	2828	58.7	0.11	397	i	NR
165	1000	A, B	916	80.7	0.25	17	i	NR
166	1003	A, B, C	481	95.1	0.66	71	ii	Fracture fills
166	1005	A, C	683	94.2	1.1	353	ii	Fracture fills
166	1006	A	658	84.9	0.27	29	ii	NR
166	1007	B, C	647	90.6	0.5	36	ii	Vug fills[b]
166	1008	A	437	94.6	0.3	67	ii	NR
166	1009	A	308	94.7	0.5	103	ii	NR
171	1051	A	1983	63.5	0.06	622	i	NR
171	1052	A, E	1344	59.4	0.27	506	ii	NR
177	1088	B, C	2082	90.2	ND	129	i	NR
181	1120	B, D	544	94.6	0.12	164	i	NR
181	1123	A, B, C	3290	57.5	0.58	294	i	NR
182	1127	B	479	86.7	0.39	255	ii	NR
182	1129	C, D	202	91.7	0.52	59	i + ii	Vug fills
182	1130	A, C	487	88.1	ND	41	ii	NR
182	1131	A	333	90.3	0.38	295	ii	Fracture fills
182	1132	B, C	218	91	0.45	68	ii	NR
182	1134	A	701	85.2	ND	18	ii	NR
189	1170	A, D	2705	54.1	0.54	151	i	NR
189	1172	A, D	2622	42.7	0.48	125	i	NR
194	1192	A B	374	94.9	0.09	93	i	Diffuse (?)
194	1193	A	348	81.3	0.32	248	i	Nodules
194	1194	A, B	374	82.1	0.21	77	i	NR
194	1195	A, B	420	81.4	0.17	157	i	NR
194	1197	A, B	348	90.1	0.19	421	i	NR
194	1198	A, B	319	81.25	0.19	20	i	NR
208	1264	A	2507	93.8	0.15	121	i	NR
307	1317	A, D	815	45.4	ND	11	i	NR

4.2.4.1. Characteristics of sites at equilibrium with respect to celestine

4.2.4.1.1. Lithological characteristics

In spite of the wide differences in coring locations, depths, geological environments and geodynamic contexts, sediments from the 60 sites where celestine equilibrium is reached exhibit overall similar lithological characteristics (**Table 4.1**). At 39 sites the carbonate content is very high (from 80 to 95 wt%). All the other sites have a carbonate content between 40 wt% and 80 wt%, with the exception of ODP sites 832 and 833 (Leg 134) and ODP sites 967 and 968 (Leg 160) for which it is between 13 and 32 wt%. 44 sites out of the 49 sites for which TOC data are available have a mean TOC content lower than 1 wt%. Only sites 967 and 969 have significantly high TOC contents, with values reaching 5 wt% and 12.2 wt%, respectively.

Biogenic aragonite and high-Mg calcite, and inorganic low-Mg calcite are the major carbonate components of sediments. Dolomite is found as a minor carbonate mineral at several sites, but it reaches proportions as high as 20% at site 1131 (Leg 182).

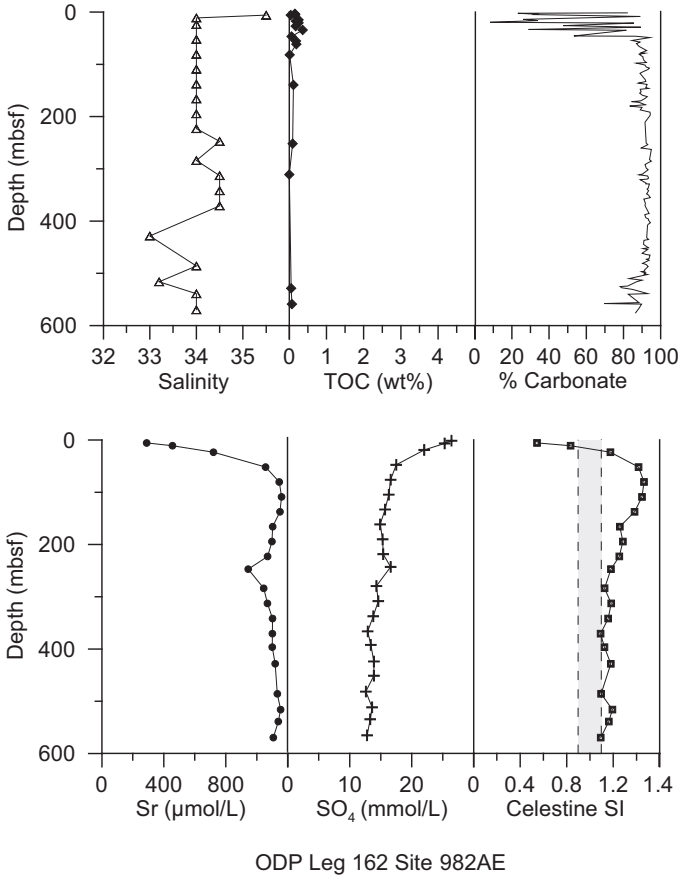


Figure 4.4. Porewater salinity, SO_4 and Sr concentrations, sediment carbonate and organic carbon contents (wt%), and the celestine saturation index versus depth for ODP Leg 162 site 982.

Table 4.1.(page précédente) Listing of ODP/IODP sites where porewaters reach saturation with respect to celestine. Key information also presented for each site. i = saturation reached in porewaters with a seawater salinity, Sr from carbonate recrystallization; ii = saturation reached in brines with high Sr and/or SO_4 concentrations. NR: not reported in ODP Initial Reports or Scientific Results. ND: not determined.

4.2.4.1.2. Main characteristics of porewater compositions

(1) Salinity:

Celestine saturation can be found in a large salinity range. Most of such sites have porewater salinities close to that of seawater (see for example **Figures 4.4** and **4.5**). At ODP sites 1170 and 1172 porewaters have unusually low salinities (26‰ and 28‰, respectively) (**Figure 4.6**), while porewaters at several other sites reveal moderate to high salinity values, between 41‰ and 106‰ (**Figure 4.7** and **4.8**). The origin of brines is often attributed to the presence of evaporites in the sedimentary sequence below the drilled section (e.g., Shipboard Scientific Party, 2000). Yet, with the three exceptions of ODP Leg 101 (where salinities are close to seawater values), of ODP Leg 160 and of ODP Leg 161 site 975, the presence of evaporite sequences have never been directly observed (i.e. they have never been drilled).

(2) Sulfate:

The lowest SO_4 content found in a porewater sample at equilibrium with respect to celestine is 12 mmol/L (i.e. about half the seawater concentration). Several sites show a downhole increase in sulfate up to a concentration of 70 mmol/L (site 1134). At several sites such as ODP site 815, the dissolved sulfate concentration shows a complex celestine: it decreases from the top of the hole to a minimum in the upper 200 mbsf and then increases toward the base of the hole due to the influence of brines (**Figure 4.7**).

(3) Sr:

The dissolved Sr concentration typically increases with depth. For porewaters with seawater-like salinity, Sr increases from seawater values to values as high as 2300 µmol/L (ODP Site 928), while it rises to 7000 µmol/L (ODP Site 1006) for sites where brines are present (**Table 4.1**). In the latter case, the Sr content is almost as high as the Ca content of standard seawater. Porewater Sr often reaches a constant concentration at depth (**Figure 4.4**). This Sr increase is a process that has been observed in numerous ODP/IODP boreholes (e.g., Swart and Guzikowski, 1988), and may play an important role for celestine saturation. Our calculations show the extent to which the porewater Sr concentration is controlled by celestine equilibrium.

4.2.4.1.3. Porewater saturation with respect to celestine: a synthesis of the main results

The 60 sites where celestine saturation is found reveal common trends in their celestine SI profiles. In most of the sites (45 out of 60), saturation is reached at depths shallower than about 200 mbsf (**Tableau 4.1**). Celestine precipitates close to equilibrium, as is commonly accepted for salts.

Tableau 4.1 identifies the dominant control on celestine saturation for every site. Generally, saturation is controlled by carbonate recrystallization or by the presence of brines.

In environments of limited microbial sulfate reduction, with a carbonate-rich lithology and low metabolizable organic matter content (**Figures 4.4 and 4.5**), the porewater Sr concentration increases while the SO_4 concentration only slightly decreases or remains close to seawater, in porewaters with seawater-like salinity. The celestine SI progressively increases up to equilibrium as a consequence of carbonate recrystallization. This effect of biogenic aragonite and biogenic calcite dissolution as well as calcite precipitation on celestine SI has already been described by Baker and Bloomer (1988) for DSDP Leg 90. The 60 sites where celestine saturation is found reveal common trends in their celestine SI profiles. In most of the sites (45 out of 60), saturation is reached at depths shallower than about 200 mbsf (**Tableau**

4.1). Celestine precipitates close to equilibrium, as is commonly accepted for soluble solid phases.

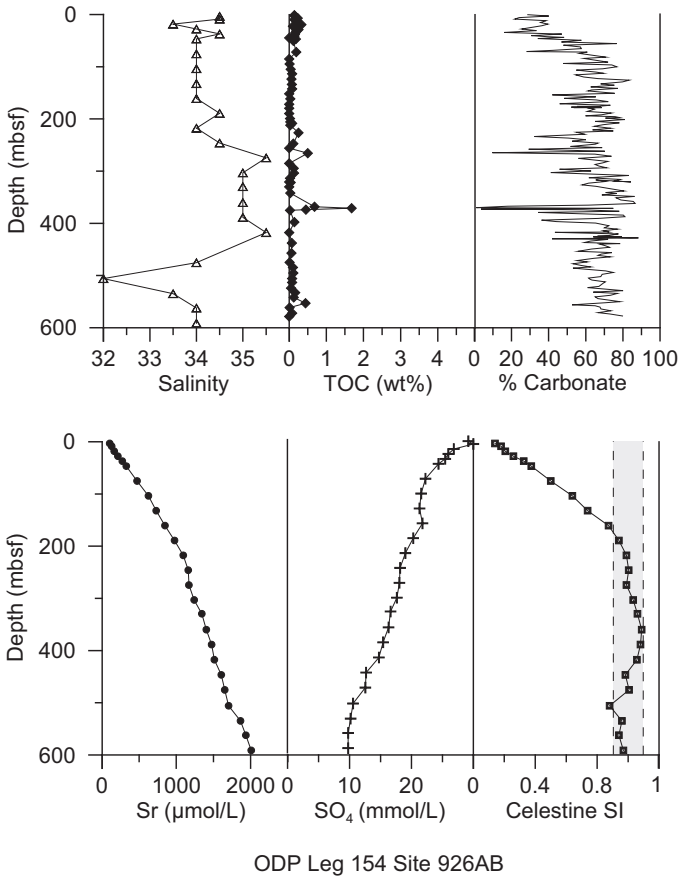


Figure 4.5. Porewater salinity, SO_4 and Sr concentrations, sediment carbonate and organic carbon contents (wt%), and the celestine saturation index versus depth for ODP Leg 154 site 926.

Celestine equilibrium is not necessarily related to carbonate recrystallization. In brine bearing sediments, salinity, Sr and dissolved sulfate concentration increase with depth. The sulfate concentration of brines can be significantly higher (**Figure 4.8**), only moderately higher or lower than the normal seawater value (**Figure 4.7**). ODP Leg 166 is a particular case: the porewater Sr concentration reaches very high values (up to 7 mmol/L at site 1006) because of the total depletion of dissolved sulfate. The maximum sulfate concentration in porewaters at equilibrium with respect to celestine is 61 mmol/L (ODP Leg 182 site 1130). As a consequence, the minimum value of the porewater Sr concentration for which celestine equilibrium can be found is about 400 µmol/L.
At ODP Site 815 (Leg 133), both $CaCO_3$ recrystallization and salinity increase influence the celestine saturation and lead to two distinct sediment sections where celestine equilibrium is found (**Figure 4.7**). Two distinct zones of saturation are also observed at the following sites: 627, 832, 1003, 1129 and 1198. They are the result of a complex variation of the porewater sulfate content.

At most sites of ODP Legs 101 and 166, as well as for saturated porewaters of sites 704, 818, 833, 968, 982 (**Figure 4.4**), 1000, 1192, 1198 and 1317, celestine SI reach values slightly above 1.1 (with a maximum SI of 1.7). Several causes can lead to these slight supersaturations. First, cation substitution in minerals is often assumed to lead to changes in the mineral saturation index. Monnin and Cividini (2006) have shown that limited Sr substitution in barite does not substantially affect the barite saturation index of the ocean

waters. Although the full calculation would provide a clear answer, we assume this to be true for Ba-substituted celestines. Secondly, porewater contamination by seawater during drilling, as well as analytical errors cannot be excluded. Third, the reliability of the porewater concentration data can change from one leg to the other despite standardized procedures. Lastly, the uncertainties induced by the choice of the default values for the geothermal gradient and for the bottom water temperature can introduce errors, but we have seen above that these are minimal. Nevertheless celestine saturation indices (up to 1.7) like those found at ODP Leg 101 and IODP Leg 307 sites may indicate real supersaturation, as a result of the dynamics of the system. At site 806, 807, 832, 833, 967, 982 (**Figure 4.4**), 1000, 1006, 1129 and 1132 the celestine SI reaches high values (up to 1.6) in a zone of limited thickness (mainly < 100 m) in the borehole. This zone of celestine supersaturation could correspond to a front of active celestine precipitation in relation with carbonate recrystallization.

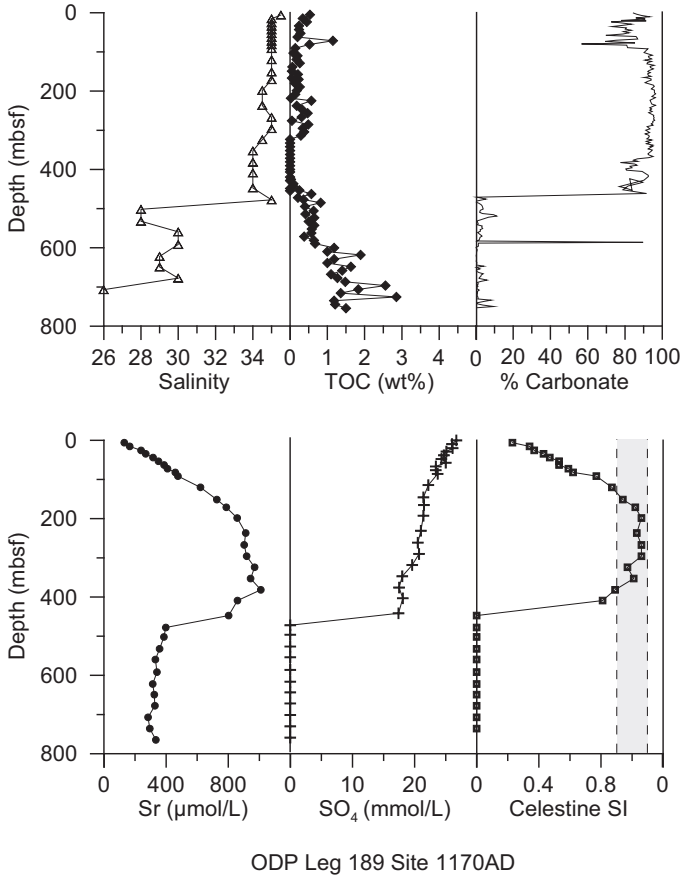


Figure 4.6. Porewater salinity, SO_4 and Sr concentrations, sediment carbonate and organic carbon contents (wt%), and the celestine saturation index versus depth for ODP Leg 189 site 1170

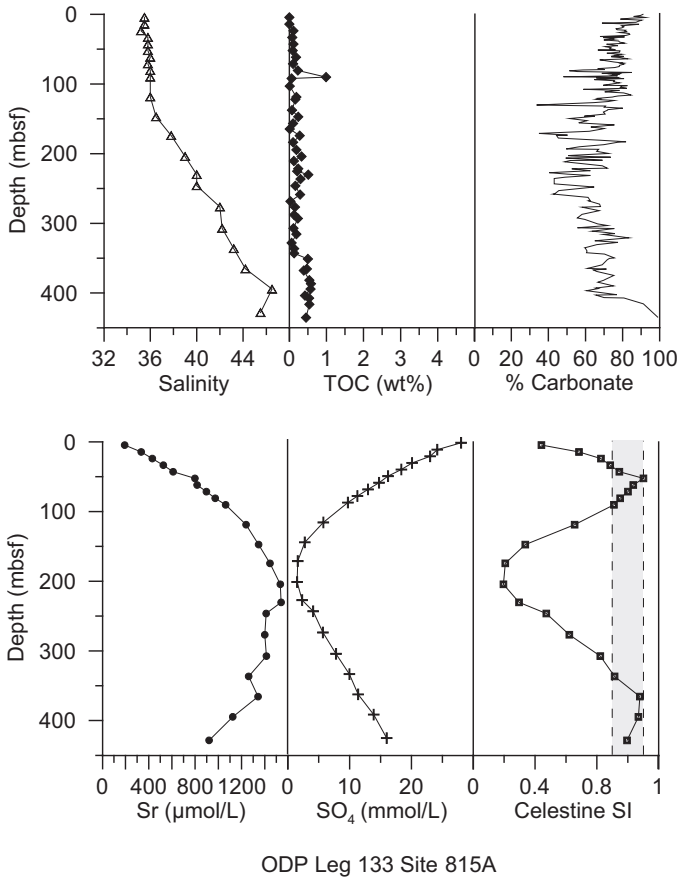


Figure 4.7. Porewater salinity, SO_4 and Sr concentrations, sediment carbonate and organic carbon contents (wt%), and the celestine saturation index versus depth for ODP Leg 133 site 815.

4.2.5. Discussion

4.2.5.1. Implications of the extended celestine stability in marine sediments

4.2.5.1.1. The agreement between celestine saturation calculations and petrographical observations

We have shown that celestine is stable in a larger number of sites than indicated by petrographical observations (**Tableau 4.1**). When it is found in a sediment core (by visual characterization of cores on board) celestine is generally described as discrete nodules or fracture fills. In addition, it may remain undetected, since it is difficult to characterize small amounts of celestine by classical methods like X-ray diffraction (Swart and Guzikowski, 1988). For example, in his study of DSDP sediments, Richter (1996) reports that the celestine content of the sediments is at most 0.02 wt%.

4.2.5.1.2. Implications for diagenetic models of marine sediments

Equilibrium with respect to celestine limits the porewater Sr concentration. Because this saturation is more common than previously thought, equilibrium with respect to celestine should be included in diagenetic models using the porewater Sr concentration profile to calculate the $CaCO_3$ recrystallization rates. For example, Richter (1996) has studied the influence of celestine dispersion in the sediment on the porewater Sr concentration, on the

calcite partition coefficient for Sr and on the Sr isotopic composition of carbonate sediments. He showed that when celestine is very heterogeneously dispersed in the sediments (i.e. occurs as nodules), the calculated Sr content of calcite may be lowered by a value of 10%, whereas the calcite Sr isotope ratios may remain poorly affected.

4.2.5.1.3. Implications for diagenetic studies of ancient sediments

It is generally believed that celestine forms as a primary precipitate in hypersaline environments (e.g., Wood and Shaw, 1976), as a mineral replacing gypsum or anhydrite (e.g., Carlson, 1987) or as a mineral replacing limestone in backreef, tidal or sabkha environments (e.g., Martin et al., 1984; Scholle et al., 1990). The replacement of aragonite by dolomite can also lead to celestine formation (Hanor, 2000 and references therein). Most studies of the origin of ancient marine environments (e.g., Scholle et al., 1990; Taberner et al., 2002) propose that sulfate is supplied by celestine formations during diagenesis. This is in accordance with our finding that celestine can form in sulfate-rich brines. However, only few studies of ancient marine sediments (e.g., Yan and Carlson, 2003) invoke the possibility for celestine to form using sulfate from seawater and strontium from carbonate recrystallization. For example, a study of celestine clusters in organic matter-rich Permian micritic limestones of China (Yan and Carlson, 2003) concluded that a high flux of metabolizable organic matter into the sediment is needed for celestine precipitation. On the contrary, we show that the metabolizable organic matter content of sediments must be low to prevent intense sulfate reduction and therefore celestine formation.

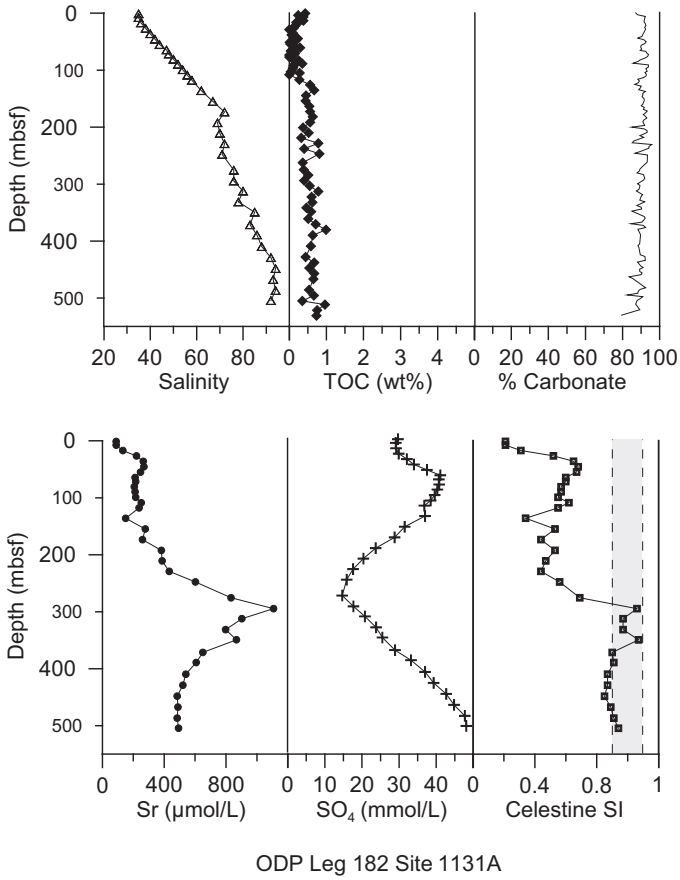


Figure 4.8. Porewater salinity, SO_4 and Sr concentrations, sediment carbonate and organic carbon contents (wt%), and the celestine saturation index versus depth for ODP Leg 182 site 1131.

4.2.5.2. Controls on celestine stability in marine sediments

4.2.5.2.1. Role of $CaCO_3$ and organic carbon content of sediments on the stability of celestine

The parameters which control saturation of porewaters with respect to celestine are clearly explained by Baker and Bloomer (1988). These are the carbonate accumulation rate, the carbonate recrystallization rate and the organic carbon accumulation rate. At high rates of carbonate sedimentation, the rate of carbonate recrystallization increases because more reactive carbonate components are deposited, increasing the porewater Sr content. On the other hand, a high reactive organic matter accumulation rate (at a first approximation approached through the TOC content of sediments) favors sulfate reduction leading to celestine undersaturation. The rate of carbonate accumulation relative to the rate of organic carbon accumulation will thus determine the conditions for celestine precipitation.
As a result, carbonate-rich sediments with a negligible TOC will be more prone to celestine saturation, in accordance with the lithology of most sites where saturation is observed.

However for at least one third of sites, celestine saturation results from an increase in the concentrations of all major solutes due to the presence of deep brines and evaporites. Variable $CaCO_3$ and TOC contents at these sites (**Tableau 4.1**) indicate that the extent of carbonate recrystallization and sulfate reduction may not be the main reasons for celestine formation.

4.2.5.2.2. Dynamic fronts of celestine precipitation

We have found several examples of the celestine SI profile exhibiting a thin zone of equilibrium or slight supersaturation followed downhole by a return to equilibrium or undersaturation, as depicted in **Figure 4.4**. The only detailed reactive transport model taking celestine formation into account is that of Richter (1996) who described celestine precipitation as an equilibrium process. Taking the example of barite for which a kinetic description of the mineral formation is used, reactive transport models of barite front formation show that, at the location of the barite front in the sediment, the barite saturation index can be up to 3 in black shales (Arndt et al., 2006) and up to 10 in shallow sediments (Aloisi et al., 2004). We here propose that the slight celestine supersaturation may be the result of the dynamics of the system, like for example the competition between a high Sr release rate linked to a high carbonate recrystallization rate, and the Sr uptake due to celestine precipitation. Such a hypothesis is in accordance with the results of Elderfield and Gieskes (1982), of Stout (1985) and of Gieskes et al. (1986) who showed that high carbonate recrystallization rates lead to large values of dissolved Sr. On another hand Richter (1996), Richter et al. (1987, 1988, 1993) and Fantle and DePaolo (2006) have shown that high Sr values in porewaters may not correspond to the depth at which the carbonate recristallization rate is the highest.

The investigation of the dynamics of the system requires a complete reactive transport model including the kinetics of celestine dissolution and precipitation, which is not yet available.

4.2.5.3. The apparent solubility product of celestine

The apparent solubility product of celestine (K_{sp}*) is the product of the strontium concentration and the sulfate concentration of a solution at equilibrium with celestine:

$$K_{sp}^{*} = m_{Sr(aq),eq} \cdot m_{SO_4(aq),eq} \tag{4.4}$$

in which *m* is the measured concentration (molality) and subscript *eq* refers to equilibrium. For practical purposes it is convenient to use apparent solubility products for equilibrium calculations, to avoid the lengthy thermodynamic calculations. The celestine saturation index of a given aqueous solution can then be calculated with the following relation (i.e. Sr molality in $\mu mol/kg_{H2O}$ and SO_4 molality in $mmol/kg_{H2O}$):

$$SI = \frac{m_{Sr(aq)} \cdot m_{SO_4(aq)}}{K_{sp}^{*}} \tag{4.5}$$

Thus we have used the 382 data points for which the celestine saturation index is between 0.9 and 1.1 to fit the apparent solubility product of celestine to an empirical function of temperature, pressure and TDS. We retained an expression of the following form:

$$K_{sp}^{*} = F_1 + F_2 \cdot TDS + F_3 \cdot TDS^2 \tag{4.6}$$

where F_1, F_2 and F_3 are temperature and pressure dependent functions:

$$F_1 = a_0 \cdot P + a_1 \cdot P \cdot T + a_2 \cdot P \cdot T^2 \tag{4.7}$$

$$F_2 = a_3 + (a_4 + a_5 \cdot P) \cdot T + (a_6 + a_7 \cdot P) \cdot T^2 \tag{4.8}$$

$$F_3 = a_8 + a_9 \cdot P + (a_{10} + a_{11} \cdot P) \cdot T + a_{12} \cdot T^2 \tag{4.9}$$

with P in bar and T in °C. The values of the fitting constants a_0 to a_{12} are given in **Tableau 4.2**. This expression has been established for pressures up to about 500 bars, to temperatures of 50°C and TDS to 90 g/L. Extrapolations outside these conditions may introduce undue errors due to the non-linear shape of the above expressions. SI values calculated with the thermodynamic model and with the apparent solubility product agree within 5%.

a_0	7.588689264E +01
a_1	-8.106681701E +00
a_2	1.944482902E -01
a_3	1.006214033E +02
a_4	2.231455103E +01
a_5	1.515550313E -01
a_6	-3.713546039E -01
a_7	-5.323791576E -03
a_8	4.323655185E +00
a_9	-3.388055592E-02
a_{10}	-4.796592962E -01
a_{11}	1.713238409E -03
a_{12}	7.517929228E -03

Table 4.2. Values of the constants of equations 7, 8 and 9 representing the celestine apparent solubility product.

Finally, starting from measured concentrations of Sr and SO4 in the molarity scale, one can straightforwardly calculate the celestine SI by first converting molarities to molalities using equation 4.1, and then by calculating the apparent celestine solubility product using equations 4.6, 4.7, 4.8 and 4.9. It must nevertheless be kept in mind that the full thermodynamic model should be used whenever maximum accuracy is required.

4.2.6. Conclusions

This study explores the entire ODP/IODP porewater data base to address the question of chemical equilibrium in marine sediments, using celestine for which an accurate solubility model (Monnin, 1999) is available. We show that, although the bottom ocean water is largely undersaturated, celestine saturation in marine sediment porewaters is not uncommon, being reached at 60 sites drilled during 21 ODP Legs and 1 IODP Leg. This is more than 10% of the sites for which porewater data are available.

Almost all sites where celestine saturation is reached are characterized by similar lithologies, with carbonate–rich (>80 wt%) and organic matter poor (<1 wt%) sediments. The increase in Sr needed to reach celestine saturation is mainly due to calcium carbonate recrystallization, although it may also result from an increase in salinity. These two processes can occur at the same time. Diagenesis tends to consume dissolved sulfate. This sulfate decrease must then be limited in order to reach celestine stability. It can also be counterbalanced by the increase in salinity.

In light of these results, we postulate that celestine may be common in ancient and recent carbonate-rich sediments. Therefore, its likely presence should be taken into account in diagenetic studies as celestine can control the Sr content of porewaters and sediments.

Acknowledgements

J. Gieskes is greatly thanked for discussions about the accuracy of ODP porewater concentration analyses. We thank S. Arndt for improving the English wording and the organization of the paper. We thank Jeffrey S. Hanor and three anonymous reviewers for the critical revision of the paper.

References

Aloisi, G., Wallmann, K., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G. and Suess, E. (2004). The effect of dissolved sulfate on biogeochemical processes a cold seeps. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68,** 1735-1748.

Ando, A., Kawahata, H. and Kakegawa, T. (2006) Sr/Ca ratios as indicators of varying modes of pelagic carbonate diagenesis in the ooze, chalk and limestone realms. *Sed. Geol.* **191**, 37-53.

Andreasen, G.H. and Delaney, M.L. (2000) Lithologic controls on calcite recrystallization in Cenozoic deep-sea sediments. *Mar. Geol.* **163**, 109-124.

Arndt, S., Brumsack, H.-J. and. Wirtz, K.W. (2006) Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). *Geochim. et Cosmochim. Acta* **70**, 408-425.

Baker, P.A., and Bloomer, S.H. (1988) The origin of celestine in deep-sea carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 335-339.

Baker, P.A., Gieskes, J.M. and Elderfield, H. (1982) Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments: evidence from Sr^{2+}/Ca^{2+} ratios and interstitial dissolved Sr^{2+} data. *J. Sediment. Petrol.* **52**, 71-82.

Banner, J.L. (1995) Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology* **42**, 805-824.

Carlson, E.H. (1987) Celestine replacements of evaporites in the Salina Group. *Sed. Geol.* **54**, 93-112.

Delaney, M.L. (1989) Temporal changes in interstitial water chemistry and calcite recrystallization in marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **95**, 23-37.

Elderfield, H. (1986) Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol, Palaeoecol.* **57**, 71-90.

Elderfield, H. and Gieskes, J.M. (1982) Sr-isotopes in interstitial waters of marine Sediments from DSDP corers. *Nature* **300**, 493-497.

Elderfield, H., Gieskes, J. M., Baker, P. A., Oldfield, R. K., Hawkesworth, C.J. and Miller, R. (1982) $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{18}O/^{16}O$ ratios, interstitial water chemistry and diagenesis in deep-sea carbonate sediments of the Ontong Java Plateau. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2259-2268.

Fantle, M. S. and DePaolo, D.J. (2006) Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3883-3904.

Gieskes, J.M. (1975) Chemistry of interstitial waters of marine sediments. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **3**, 433-453.

Gieskes, J.M. (1983) The chemistry of interstitial waters of deep sea sediments: interpretation of Deep Sea Drilling Data. *Chem. Oceanography* **8**, 221-269.

Gieskes, J.M., Elderfield, H., Lawrence, J.R., Johnson, J., Meyers, B. and Campbell, A. (1982) Geochemistry of interstitial waters and sediments, Leg 64, Gulf of California. In *Init. Repts. DSDP* **64** (eds. J. R. Curray, D. G. Moore, et al.). Washington (US. Govt. Printing Office), pp 675-694

Gieskes, J.M., Elderfield, H. and Palmer, M.R. (1986) Strontium and its isotopic composition in interstitial waters of marine carbonate sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **77**, 229-235.

Hampt, G. and Delaney, M.L. (1997) Influences on calcite Sr/Ca records from Ceara Rise and other regions: distinguishing ocean history and calcite recrystallization. In *Proc. ODP, Sci. Results* **154** (eds. N.J. Shackleton, W.B. Curry, C. Richter and T.J. Bralower). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp 491-500.

Hanor, J., 2000. Baryte-celestine geochemistry and environments of formation. In *Sulfate minerals. Rev. Min. Geoch.* **40** (eds C. Alpers, J. Jambor, and K. Norstrom)**.,** Min. Soc. Amer., p. 193-275.

Hawkesworth, C. J. and Elderfield, H. (1978) The strontium isotopic composition of interstitial waters from Sites 245 and 336 of the Deep Sea Drilling Project. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 423-432.

Helz, G. R. and Holland, H. D. (1965) The solubility and geologic occurrence of strontianite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**(12), 1303-1315

Karpoff, A.M., Destrigneville, C. and Stille, P. (2007) Clinoptilolite as a new proxy of enhanced biogenic silica productivity in lower Miocene carbonate sediments of the Bahamas platform: Isotopic and thermodynamic evidence, *Chem.Geol.* **245**, 285-304

Katz, A., Sass, E., Starinsky, A. and Holland, H.D. (1972) Strontium behavior in aragonite-calcite transformation - experimental study at 40-98 degrees C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**(4), 481-496.

Kramer, P. A., Swart, P. K., De Carlo, E. H., and. Schovsbo, N. H. (2000). 17. Overview of interstitial fluid and sediment geochemistry, sites 1003-1007 (Bahamas transect). In *Proc. ODP, Sci. Results* **166** (eds. P.K. Swart, G.P. Eberli, et al.), Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 179-195.

Monnin, C. (1994) Density calculation and concentration scale conversions for natural waters. *Comput. Geosci.* **20**(10), 1435-1445.

Monnin C. (1999) A thermodynamic model for the solubility of barite and celestine in electrolyte solutions and seawater from 0 to 200°C and to 1kbar. *Chem. Geol.* **153**, 187-209.

Monnin, C. and Cividini, D. (2006) The saturation state of the world's ocean with respect to (Ba, Sr)SO_4 solid solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3290-3298.

Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T. and Dehairs, F. (1999) The marine barite saturation state of the world's ocean. *Mar. Chem.* **65**, 253-261

Monnin, C., Balleur, B. and Goffe B. (2003) A thermodynamic investigation of sulfate and calcium sulfate stability in sediments at an oceanic ridge axis (Juan de Fuca, ODP legs 139 and 169). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(16), 2965-2976.

Pribnow, D.F.C., Kinoshita, M. and Stein, C.A. (2000) Thermal data collection and heat flow recalculations for ODP Legs 101-180. Institute for Joint Geoscientific Research, GGA, Hannover, Germany, 0120432. Available from World Wide Web: <http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>.

Reardon, E. J. and Armstrong, D. K. (1987) Celestine ($SrSO_4$(s)) solubility in water, seawater and NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 63-72.

Richter F.M. (1993) Fluid flow in deep-sea carbonates: Estimates based on porewater Sr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 133-141.

Richter F.M. (1996) Models for the coupled Sr and sulfate budget in deep-sea carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **141**, 199-211.

Richter, F.M. and DePaolo, D.J. (1987) Numerical models for diagenesis and the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP Site 590B. *Earth Planet. Sci. Lett.* **83**, 27-38.

Richter, F.M. and DePaolo, D.J. (1988) Diagenesis and Sr isotopic evolution of seawater using data from DSDP 590B and 575. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 382-394.

Richter F.M. and Liang Y. (1993) The rate and consequences of Sr diagenesis in deep-sea carbonates, *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 553-565

Rudnicki, M. D., Wilson, P. A. and Anderson, W. T. (2001) Numerical Models of Diagenesis, Sediment Properties, and Pore Fluid Chemistry on a Paleoceanographic Transect: Blake Nose, Ocean Drilling Program Leg 171B. *Paleoceanography* **16**(6), 563-575.

Sayles, F.L. and Manheim, FT. (1975) Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments - Results from the Deep Sea Drilling Project: *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**(2), 103-127.

Scholle, P.A., Stemmerik, L. and Harpoth, O. (1990) Origin of major karst-associated celestine mineralization in Karstrygen, central East Greenland. *J. Sed. Petrol.* **60**, 397-410.

Shipboard Scientific Party (1991) Site 818. In *Proc. ODP, Init. Repts.* **133** (eds. P. J., Davies, J. A., McKenzie, et al.). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 417-449

Shipboard Scientific Party (2000) Leg 182 summary: Great Australian Bight - Cenozoic cool-water carbonates. In *Proc. ODP, Init. Repts.* **182** (eds. D.A. Feary, A.C. Hine, M.J. Malone, et al.). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp 1-58.

Shipboard Scientific Party (2001) Site 1174. In *Proc. ODP, Init. Repts.* **190** (eds. G.F. Moore, A., Taira, A., Klaus, et al.). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp 415-450.

Shipboard Scientific Party (2002) Site 1201. *Proc. ODP, Init. Repts.* **195** (eds. M.H., Salisbury, M., Shinohara, C. Richter, et al.). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 1-173.

Stout, P.M. (1985) Interstitial water chemistry and diagenesis of biogenic sediments from the equatorial Pacific, DSDP Leg 85. In *Init. Repts. DSDP* **85** (eds. L. Mayer, E. Theyer, et al.). Washington (US. Govt. Printing Office), pp 805-820.

Swart, P.K., and Guzikowski, M. (1988) Interstitial-water chemistry and diagenesis of periplatform sediments from the Bahamas, ODP Leg 101. In *Proc. ODP, Sci. Results* **101**

(eds. J.A. Austin Jr., W., Schlager, et al.). Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 363-380.

Swart, P.K., and Burns, S.J. (1990) Pore-water chemistry and carbonate diagenesis in sediments from Leg 115: Indian Ocean. In *Proc. ODP, Sci. Results* **115** (eds. R.A., Duncan, Backman, J., et al.), Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 629-645.

Taberner, C., Marshall, J.D., Hendry, J.P., Pierre, C. and Thirlwall, M.F. (2002) Celestine formation, bacterial sulfate reduction and carbonate cementation of Eocene reefs and basinal sediments (Igualada, NE Spain). *Sedimentology* **49**(1), 171-190.

Wood, M.W. and Shaw, H.F. (1976) The geochemistry of celestines from the Yate area near Bristol (UK). *Chem. Geol.* **17**, 179-193.

Yan, J. and Carlson, E.H. (2003) Nodular celestine in the Chihsia Formation (Middle Permian) of south China. *Sedimentology* **50**, 265-278.

4.3. La stabilité de l'aragonite et de la calcite dans les sédiments marins

4.3.1. Introduction

Il est couramment accepté qu'une augmentation de la teneur en Sr dans les eaux interstitielles des sédiments marins est principalement due à la dissolution de carbonates biogéniques riches en Sr (calcite et/ou aragonite) et de la precipitation simultanée de calcite inorganique pauvre en Sr (Helz et Holland, 1965; Katz et al., 1972; Gieskes, 1975; Sayles and Manheim, 1975), sur la base d'observations pétrographiques et d'interprétation des profils d'espèces dissoutes dans les eaux interstitielles. Dans cette section, nous essayons de caractériser de manière quantitative la recristallisation des carbonates *dans les sites où nous avons trouvé la saturation par rapport à la célestine*, à travers les calculs des indices de saturation de la calcite et de l'aragonite.

Après un bref rappel des principales caractéristiques du système carbonaté en solution aqueuse, nous discuterons la validité de l'approche au vu des mesures effectuées lors des missions ODP/IODP, expliquerons les méthodes employées pour les calculs puis présenterons les résultats. Ceux-ci sont discutés dans la dernière partie de cette section.

4.3.2. Caractéristiques du système carbonaté en solution aqueuse

4.3.2.1. Définition du système

En solution aqueuse, le système carbonaté fait intervenir les équilibres suivants entre l'acide carbonique, l'ion carbonate et l'ion bicarbonate (Stumm et Morgan, 1970) :

$$CO_2(g) + H_2O(l) = H_2CO_3(aq) \quad (4.10)$$

$$H_2CO_3(aq) = HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \quad (4.11)$$

$$HCO_3^-(aq) = CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \quad (4.12)$$

Les constantes d'équilibre K_1, K_2, K_3 des réactions (4.10), (4.11) et (4.12) sont le rapport du produit des activités des produits et du produit des activités des réactifs, à l'équilibre. L'activité d'un ion en solution est le produit de sa concentration en solution et de son coefficient d'activité. Toutes ces constantes dépendent de la température et de la pression. La loi d'action de masse s'écrit, par exemple, pour la réaction (4.13) :

$$K_2 = \frac{a_{HCO_3^-(aq)} \times a_{H^+(aq)}}{a_{H_2CO_3(aq)}} = \frac{m_{HCO_3^-(aq)} \times m_{H^+(aq)}}{m_{H_2CO_3(aq)}} \times \frac{\gamma_{HCO_3^-(aq)} \times \gamma_{H^+(aq)}}{\gamma_{H_2CO_3(aq)}} \quad (4.13)$$

Dans l'équation (4.13), K_2 est la constante d'équilibre, a_i est l'activité de l'ion en solution, m_i est la concentration en solution de l'espèce considérée exprimée en molalité et γ est son coefficient d'activité. Ainsi pour un carbonate de calcium (calcite ou aragonite), la réaction de dissolution s'écrit :

$$CaCO_3(s) = Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad (4.14)$$

A l'équilibre, dans le cas de la reaction (4.14) la constante d'équilibre K_5 est appelé produit de solubilité du solide considéré (que l'on notera $Kps_{(CaCO_3,s)}$):

$$Kps_{(CaCO_3,s)} = \frac{a_{Ca^{2+}(aq)} \times a_{CO_3^{2-}(aq)}}{a_{CaCO_3(s)}} = m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \times \gamma_{Ca^{2+}(aq)} \times \gamma_{CO_3^{2-}(aq)} = m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \times \gamma^2_{CaCO_3(aq)} \quad (4.15)$$

L'activité de la phase solide pure est égale à 1.

4.3.2.2. Définition de l'indice de saturation

On peut définir l'indice de saturation (Ω) d'un minéral comme le rapport du produit ionique (Q) au produit de solubilité Kps. Appliqué à l'équation (4.14), on obtient :

$$\Omega = \frac{Q}{Kps_{(CaCO_3,s)}} = \frac{m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \times \gamma^2_{CaCO_3(aq)}}{m_{Ca^{2+}(aq),eq} \times m_{CO_3^{2-}(aq),eq} \times \gamma^2_{CaCO_3(aq),eq}} \quad (4.16)$$

où *eq* se réfère à l'état d'équilibre. Pour $CaCO_3$, le produit ionique est :

$$Q = a_{Ca^{2+}(aq)} \times a_{CO_3^{2-}(aq)} = m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \times \gamma^2_{CaCO_3(aq)} \quad (4.17)$$

On définit le produit ionique apparent, *Q**, comme le produit des concentrations (molalités) :

$$Q^* = m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \quad (4.18)$$

A l'équilibre, le produit ionique apparent est égal au produit de solubilité apparent :

$$Q^* = Kps^*_{(CaCO_3,s)} = m_{Ca^{2+}(aq)} \times m_{CO_3^{2-}(aq)} \quad (4.19)$$

où *Q** le produit de l'activité ionique apparente et $Kps^*_{(CaCO_3,s)}$ le produit de solubilité apparent du carbonate de calcium considéré. Les *Kps** de la calcite et de l'aragonite ont été mesurés dans l'eau de mer de salinité variable en fonction de T et P. Ils sont représentés par des polynômes d'utilisation aisée (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001 ; Millero, 2001 ; 2007). On peut donc définir un indice de saturation apparent Ω* :

$$\Omega^* = \frac{Q^*}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \quad (4.20)$$

dont le calcul ne nécessite pas celui des coefficients d'activités. On a donc :

$$\Omega^* = \Omega \times \frac{\gamma^2_{CaCO_3(aq)}}{\gamma^2_{CaCO_3(aq),eq}} \quad (4.21)$$

Il découle de cette relation que l'indice de saturation et l'indice de saturation apparents sont égaux si $\gamma_{CaCO_3(aq)} = \gamma_{CaCO_3(aq),eq}$, c'est-à-dire si le coefficient d'activité de $CaCO_3$(aq) est le

même dans la solution étudiée et dans celle à l'équilibre avec le $CaCO_3$(s). Ceci est vrai au premier ordre à forces ioniques égales, par exemple pour une eau de mer donnée et une eau de mer à saturation. Dans ce cas, la solution est à l'équilibre avec le carbonate de Ca pour $\Omega^* = 1$, sursaturée pour $\Omega^* > 1$ et sous-saturée pour $\Omega^* < 1$.

4.3.3. Validité des calculs d'indices de saturation des carbonates dans les eaux interstitielles ODP/IODP

On peut calculer la distribution des espèces carbonatées en solution à partir de plusieurs combinaisons de 2 paramètres parmis les 4 mesurables : pH, alcalinité, teneur en carbone inorganique dissous et fugacité du CO_2 (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Les deux paramètres du système carbonaté ayant été mesurés de manière systématique durant les différents programmes de forages océaniques sont le pH et l'alcalinité.

Dans l'*ODP Technical Note n°5*, Gieskes et Pertsman (1986) ont écrit: "*during sample retrieval on board ship, often substantial gas losses can occur which would severely affect the pH, but not the alkalinity. At very low CO_2 contents on the other hand, CO_2 uptake into the sample may occur, and this, again, will affect the pH and not the alkalinity. For these reasons the use of pH for equilibrium calculations is limited*". A ces sources d'erreurs, nous pouvons ajouter les multiples definitions du pH, les différentes échelles de pH possibles et les différentes procédures de calibration (voir Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001 pour une discussion complète concernant l'eau de mer). L'échelle de pH du *National Bureau of Standards* a été longtemps utilisée à bord du Joides Resolution (**Annexe 10**), malgré les recommendations de Gieskes et Peretsman (1986) et Gieskes et al. (1991) de passer à l'utilisation de l'échelle de pH Bis-Tris afin d'éviter les effets de potentiel de jonction liquide qui sont dus à la différence de salinité entre les solutions standards, diluées, et les eaux interstitielles des sédiments. Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) indiquent qu'un changement d'échelle de pH peut produire un changement du pH d'environ 0,1 unité pH, pour la même différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence.

Le concept d'alcalinité a ses propres ambiguités et incertitudes, en commençant par sa définition (Wolf-Gladrow et al., 2007). La définition la plus communément admise est que l'alcalinité totale est la somme de toutes les bases (faibles et fortes) qui peuvent être titrées par un acide fort. Par définition, l'alcalinité carbonatée est la contribution des ions carbonates à l'alcalinité totale. C'est la quantité que l'on cherche à extraire de l'alcalinité totale. Pour ce faire la procédure la plus commune est de retrancher à l'alcalinité totale les contributions du bore, de la silice, des phosphates, des hydroxides, etc. La plupart des corrections sont basées des constantes de solubilité apparentes mesurées dans l'eau de mer standard (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001; Millero, 2007).

De manière schématique, il y a deux types de modèles thermodynamiques qui peuvent être utilisés pour calculer les propriétés thermodynamiques du système carbonaté dans l'eau de mer et dans les eaux interstitielles des sédiments marins : les modèles généraux pour les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes complexes, dont la base de données est plus ou moins étendue dans des conditions variables de température et de pression, et les modèles restreints au système carbonaté dans l'eau de mer dans les conditions de la colonne.

Par exemple, Malone et al. (2001) ont étudié la stabilité de la calcite et de l'aragonite à partir du pH et de l'alcalinité des eaux interstitielles des sites ODP 1008 et 1009 (*Great Bahamas Bank*), en utilisant un modèle général pour la solubilité des carbonates de calcium dans le système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO_4-H_2O (He et Morse, 1993). Ces auteurs ont trouvé l'équilibre avec la calcite et la sous-saturation par rapport à l'aragonite au site 1008, et l'équilibre avec l'aragonite et une légère sursaturation par rapport à la calcite (avec un indice de saturation allant de 1,1 à 1,5) au site 1009. Ces résultats peuvent être remis en question

pour le site 1009, compte tenu de la très forte alcalinité (jusqu'à 35 mmol/L), des pH élevés (8 ou plus) et d'une concentration en Ca proche de celle de l'eau de mer. De telles valeurs devraient mener à de larges sursaturations si l'on considère que les eaux interstitielles du site 1008 (où l'équilibre est trouvé) ont les mêmes valeurs de pH et la même concentration en calcium, mais des alcalinités comparables à celle de l'eau de mer (environ 3 mmol/L)

La seconde catégorie de modèles est celle des modèles spécifiques à l'eau de mer standard, à différentes salinités. De tels modèles sont habituellement basés sur les constantes d'équilibre apparentes mesurées dans l'eau de mer. Elles sont données en tant que simples polynomes fonctions de la salinité, de la temperature et de la pression. Une description étendue de ces modèle est donnée par Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) et Millero (2001, 2007). De nombreux modèles de ce type ont été inclus dans le code CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Il a été récemment utilisé pour recalculer les profondeurs de compensation de la calcite dans les océans (e.g., Jutterstrom et Anderson, 2005; Friis et al., 2006; Tanhua et al., 2006). A cause de leur simplicité, de tels modèles sont généralement inclus dans des modèles de transport réactif traitant du système carbonaté dans l'environnement marin, pour l'étude des sédiments modernes ou la reconstruction de paléoenvironnements (e.g., Tribble (1993); Tyrell and Zeebe (2004)).

A l'exception de l'eau de mer, aucun de ces modèles ne peut prétendre atteindre la même précision pour les minéraux carbonatés que les les modèles pour les sulfates, et ce simplement à cause du manque de données expérimentales nécessaires à leur paramétrisation. Par exemple, l'extension du modèle de Harvie-Møller-Weare (Harvie et al., 1984) pour le système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO_4-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O aux hautes temperatures et pressions est toujours incomplet malgré des améliorations notables dans la description des divers sous-systèmes (voir Millero (2001) pour une revue).

Malgré les limitations de ces modèles pour le système carbonaté dans les sédiments marins, nous avons quand même entrepris le calcul de l'indice de saturation des eaux interstielles en espérant voir se dégager des tendances pour les conditions les plus courantes. On insistera ici sur le caractère exploratoire de ces calculs, réalisés à l'aide du programme CO2SYS (Pierrot et al., 2006).

4.3.4. Utilisation du programme CO2SYS

4.3.4.1. Intérêt du programme

Outre le fait qu'il intègre de nombreux modèles de description du système carbonaté dans l'eau de mer, le principal atout du programme CO2SYS (Pierrot et al., 2006) est la simplicité de son utilisation sous la forme de macros Excel. Il comprend une correction de salinité, de température et de pression et prend en compte les concentrations de phosphore et de silice. En revanche, il ne permet pas une modification de la concentration des principaux cations, dont Ca^{2+}, en solution. Le programme considère que les rapports de la concentration de ces ions à celle du chlore constants et égaux à ceux de l'eau de mer. Cela signifie que notre approche suppose que les propriétés thermodynamiques du système carbonaté dans les eaux interstitielles sont les mêmes que celles de l'eau de mer. De manière générale, les eaux interstitielles des sédiments ont une salinité relativement proche de l'eau de mer, mais les concentrations de certains éléments peuvent être très différentes de celles de l'eau de mer. Comme les propriétés thermodynamiques d'une solution dépendent au premier ordre de la force ionique, elle-même étant proportionnelle à la salinité, nous faisons l'hypothèse que les modèles de l'eau de mer standard permettent de décrire de manière adéquate le comportement des espèces carbonatées dans les eaux interstitielles. Les principales incertitudes sont celles

attendues au pH et à l'alcalinité. Une correction de ces données est un travail extrêmement complexe que nous ne prétendons pas effectuer dans le cadre de calculs exploratoires.

4.3.4.2. Choix du modèle et des paramètres

L'utilisation du programme CO2SYS nécessite le choix de 3 paramètres dont les valeurs sont données par différents auteurs : la valeur des constantes de dissociation de l'acide carbonique, la deuxième constante de dissociation de l'acide sulfurique et l'échelle de pH. Comme Monnin et al. (2000), nous avons choisi les constantes apparentes de dissociation de l'acide carbonique de Hansson and Merback revues par Dickson et Millero (1987). Pour la deuxième constante de dissociation de l'acide sulfurique, nous avons choisi la valeur de Dickson, recommandée par les auteurs du programme CO2SYS. Enfin, la convention de pH utilisée pour nos calculs est l'échelle NBS, qui correspond à celle utilisée le plus couramment (**Annexe 10**)

4.3.4.3. Etapes de calcul

L'échelle de concentration requise par CO2SYS est la molinité (mol/kg_{SW}), mais les concentrations obtenues lors des campagnes ODP sont principalement fournies en molarité (mol/L_{SW}). Passer de l'une à l'autre de ces échelles nécessite un calcul de la densité de la solution aqueuse. Nous avons donc utilisé les données de densité obtenues via le programme VOPO (Monnin, 1994) lors du calcul des indices de saturation des sulfates. La molinité est obtenue à partir de la molarité par une simple division par la densité de la solution.
L'incertitude principale résultant de ce calcul est le fait que le programme VOPO calcule la densité de la solution à 25°C, alors que les mesures de concentration, pH et alcalinité ont été effectuées à 20°C. Comme les mesures de pH et d'alcalinité sont réalisées en routine lors des campagnes ODP/IODP, ce sont elles que nous utilisons dans le programme. La salinité et les concentrations en P et de Si requises sont également issues de la base de données Janus. Les températures et pressions *in situ* utilisées dans CO2SYS sont les mêmes que celles utilisées pour les calculs de stabilité des sulfates.

4.3.4.4. Traitement des données

Le programme CO2SYS calcule pour chaque échantillon les indices de saturation vis-à-vis de la calcite et de l'aragonite tel que :

$$\Omega^*_{(CaCO_3,SW)} = \frac{Q^*}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} = \frac{m_{Ca^{2+}(aq),SW} \times m_{CO_3^{2-}(aq),SW}}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \qquad (4.22)$$

avec $m_{Ca^{2+}(aq),SW}$ et $m_{CO_3^{2-}(aq),SW}$ les concentrations en Ca^{2+} et en ion carbonate dans l'eau de mer standard calculées par le programme à partir de la salinité. Si la concentration en Ca^{2+} peut être très différente entre l'eau de mer et les eaux interstitielles de sédiments, nous supposons que la distribution de l'ion carbonate, dépendant au premier ordre de la force ionique de la solution, peut être obtenue via le programme de manière fiable, de telle sorte que $m_{CO_3^{2-}(aq),SW} \approx m_{CO_3^{2-}(aq)réel}$. On peut donc corriger l'indice de saturation obtenu en (4.18) en tenant compte de la concentration réelle de la solution en Ca^{2+}, $m_{Ca^{2+}(aq),mesuré}$ tel que :

$$\Omega^*_{CaCO_3} = \frac{Q^*}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \times \frac{m_{Ca^{2+}(aq),mesuré}}{m_{Ca^{2+}(aq),SW}} = \frac{m_{Ca^{2+}(aq),SW} \times m_{CO_3^{2-}(aq),SW}}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \times \frac{m_{Ca^{2+}(aq),mesuré}}{m_{Ca^{2+}(aq),SW}}$$

$$= \frac{m_{Ca^{2+}(aq),mesuré} \times m_{CO_3^{2-}(aq),SW}}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \approx \frac{m_{Ca^{2+}(aq),mesuré} \times m_{CO_3^{2-}(aq),réel}}{Kps^*_{(CaCO_3,s)}} \quad (4.23)$$

4.3.5. Résultats

Avant de présenter les résultats des calculs d'indices de saturation, nous décrirons brièvement les tendances générales des valeurs de pH et d'alcalinité observés dans les 60 sites ODP/IODP saturés par rapport à la célestine (**Annexe 9**).

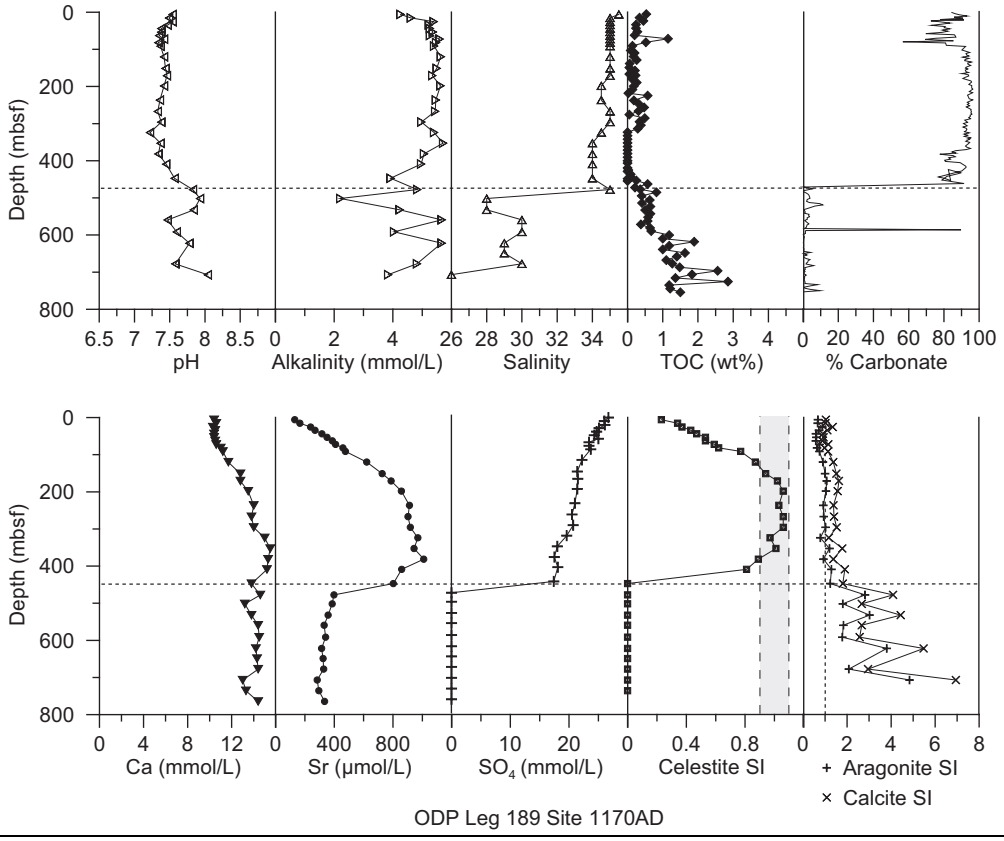


Figure 4.9. Variations avec la profondeur des valeurs de pH, d'alcaninité, de salinité, des concentrations en Ca, Sr, SO_4, de la teneur des sédiments en carbonate et en carbone organique (% poids), ainsi que des indices de saturation de la célestine, de la calcite et de l'aragonite, pour le site 1170 (Leg ODP 189).

4.3.5.1. Synthèse des variations de pH et alcalinité

- pH : Nous avons observé que la plupart des eaux interstitielles sont plus acides que l'eau de mer car leur pH est inférieur à 7,8. En général les variations de pH sont corrélées à des changements dans la lithologie. Par exemple, dans le site 1170 (ODP Leg 189), l'augmentation du pH est associée à une hausse de la teneur en matière organique et une baisse de la teneur en carbonates (**Figure 4.9**). Quand les eaux interstitielles sont des saumures, les valeurs de pH sont très variables d'un site à l'autre, avec des valeurs comprises entre ~ 5,9 et ~ 9,5. Ces valeurs peuvent varier énormément dans un même puit : des valeurs

de pH de 6,7 à 8,9 ont été mesurées au site 832 (ODP Leg 154). Nous supposons que ces variations peuvent être liées à des variations de lithologie au sein d'un site et à l'influence de saumures dont les concentrations en espèces dissoutes sont très différentes de l'eau de mer, en plus des erreurs liées aux méthodes de mesure.

- Alcalinité : Elle augmente dès les premiers mètres de sédiments et atteint une concentration maximale à plusieurs dizaines ou centaines de mètres de profondeur, selon les puits. En dessous de ce pic de concentration, elle baisse avec la profondeur et est souvent égale ou inférieure à la valeur de l'eau de mer (2,5 mmol/L) en bas de puits. L'alcalinité n'atteint jamais des valeurs des valeurs supérieures à 12 mmol/L dans les sites de salinité égale à l'eau de mer. Les valeurs supérieures à 20 mmol/L sont observées uniquement au site 832 (Leg 134) et dans les puits des Legs 166 et 182, où l'on trouve des saumures. La valeur la plus élevée est de 135 mmol/L (site 1131). De manière générale, les valeurs d'alcalinité restent proches de celle de l'eau de mer.

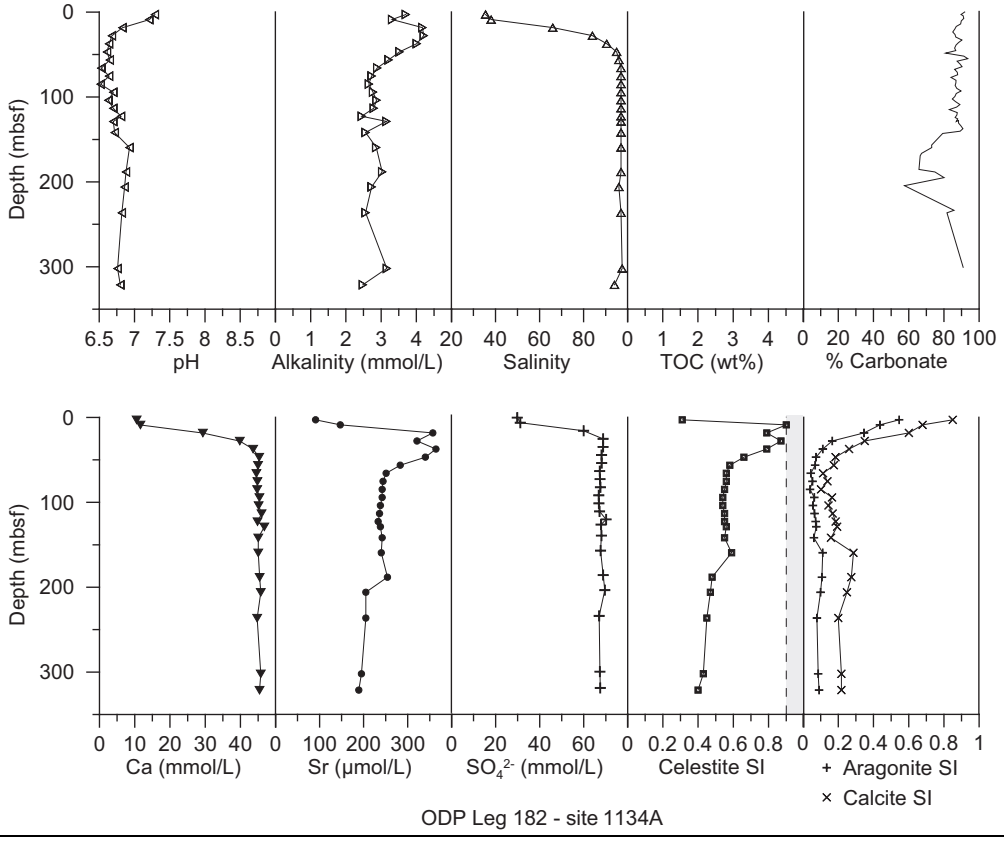


Figure 4.10. Variations avec la profondeur des valeurs de pH, d'alcaninité, de salinité, des concentrations en Ca, Sr, SO_4, de la teneur des sédiments en carbonate et en carbone organique (% poids), ainsi que des indices de saturation de la célestine, de la calcite et de l'aragonite, pour le site 1134 (Leg ODP 182).

4.3.5.2. Variation des indices de saturation de la calcite et de l'aragonite

Les variations des indices de saturation des carbonates en fonction de la profondeur sont beaucoup plus irrégulières que celle de la célestine. Ceci est principalement dû à la dispersion des valeurs de pH et d'alcalinité. Dans un même site, les indices de saturation peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur d'un échantillon au suivant (voir par exemple le site 1051 (ODP Leg 171) ; **Annexe 9**). Cependant, en gardant à l'esprit toutes les incertitudes discutées précedemment, les variations des indices de saturation de la calcite et de l'aragonite avec la profondeur suivent globalement des tendances comparables d'un site à l'autre.

Ainsi, l'indice de saturation de l'aragonite est inférieur à 1 (c'est-à-dire à la valeur définissant l'équilibre) sur les premiers mètres des puits dans lesquels les eaux interstitielles ont une salinité comparable à celle de l'eau de mer, avec l'exception notable des sites du Leg 101 et des sites 1000, 1052 et 1088. Des valeurs inférieures à 1 sont aussi observées pour plusieurs sites où la salinité n'augmente qu'en fond de puit. Lorsque la salinité augmente très vite sous l'interface eau-sédiment (Leg 182), les indices de saturation atteignent rapidement des valeurs très faibles à faible profondeur (**Figure 4.10**).

Pour le cas de la calcite, nous observons des indices de saturation en général supérieurs à 1 (mais quelque fois égaux à 1) dans la grande majorité des sites. On peut voir une tendance générale (à l'exception des sites à haute salinité) pour la calcite et l'aragonite. Leurs indices de saturation augmentent avec la profondeur pour atteindre des valeurs souvent largement supérieures à 1, indiquant une importante sursaturation en bas de puit (**Figure 4.11**)

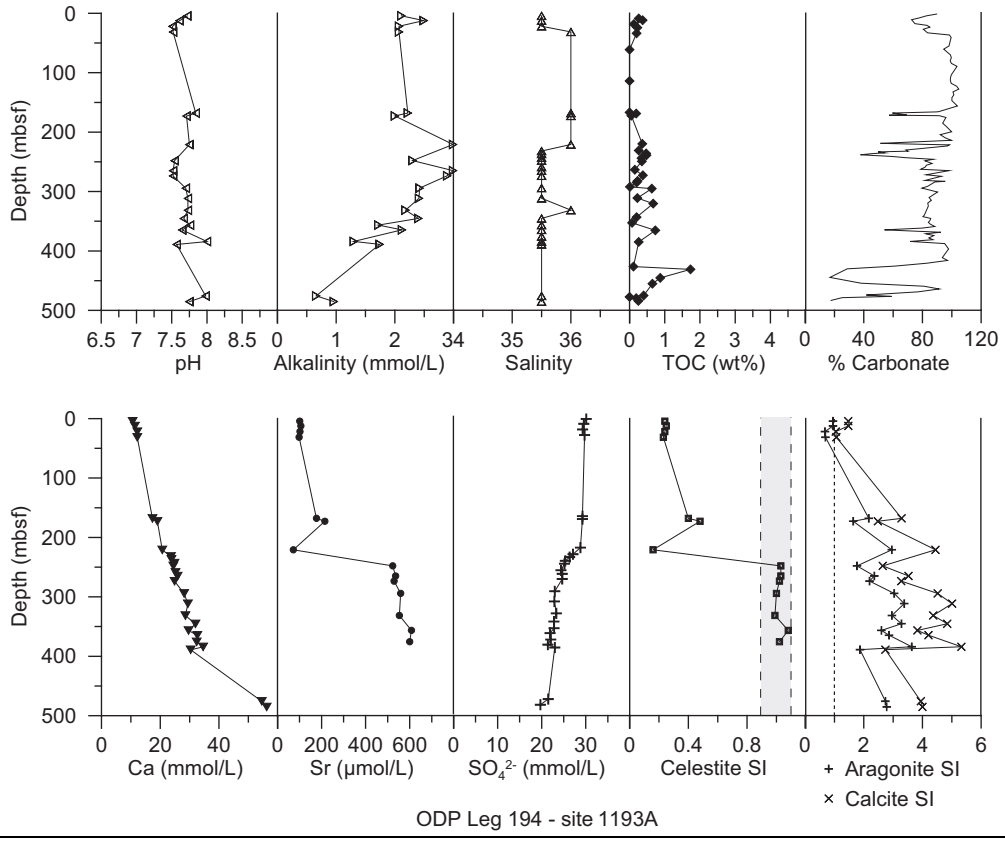


Figure 4.11. Variations avec la profondeur des valeurs de pH, d'alcaninité, de salinité, des concentrations en Ca, Sr, SO_4, de la teneur des sédiments en carbonate et en carbone organique (% poids), ainsi que des indices de saturation de la célestine, de la calcite et de l'aragonite, pour le site 1193 (Leg ODP 194).

4.3.6. Discussion : l'état de saturation de la calcite et de l'aragonite dans les eaux interstitielles comme indication de la recristallisation des carbonates

Les modèles du système carbonaté inclus dans CO2SYS ont été prévus pour l'eau de mer standards et pour des phases carbonatées pures. Les résultats de nos calculs ne doivent pas être interprétés avec les mêmes critères d'équilibre (contraignants) que nous avons retenu pour les sulfates. Ainsi on voit souvent que l'aragonite est sous-saturée en haut des puits, en même temps que les eaux interstitielles sont à l'équilibre ou sursaturées par rapport à la

calcite, ce qui correspond aux résultats attendus quand l'aragonite recristallise en calcite. En même temps, les indices de saturation de l'aragonite montrent l'équilibre ou la sursaturation en bas de puits, ce qui doit correspondre à sa précipitation. Pourtant, dans la majorité des puits les observations pétrographiques montrent qu'elles se dissout en profondeur, tandis que la calcite précipite. Cela montre les limitations de l'approche employée pour le système carbonaté.

En effet, aucun des modèles du système carbonaté proposés dans la littérature ou incorporés dans CO2SYS ne prend en compte les carbonates biogéniques. Pourtant, les calcites ($MgCO_3$ > 6 mole %) et aragonites biogéniques sont plus solubles que l'aragonite inorganique (Tribble et al., 1995; Morse et al., 2007) et contiennent aussi plus de Sr que la calcite inorganique (Hampt et Delaney (1997) et références citées). Elles contribuent de manière significative au relargage de Sr dans les eaux interstitielles durant la diagenèse.

Finalement, les modèles carbonatés élaborés spécifiquement pour l'eau de mer sont d'un usage relativement limité dans les sédiments marins dont les eaux interstitielles sont très souvent profondément modifiées par les processus diagenétiques. L'équilibre chimique entre eaux interstitielles et minéraux carbonatés est ainsi décrit de manière satisfaisante dans un nommbre limité de cas (typiquement les sédiments où la réduction des sulfates est très limitée et où la salinité est proche de celle de l'eau de mer). L'élaboration d'un modèle performant pour le système carbonaté dans l'environnement des sédiments marins reste un enjeu majeur de la modélisation des intéractions eaux-roches.

CHAPITRE V

A STUDY OF GYPSUM EQUILIBRIUM IN MARINE SEDIMENTS USING THE ENTIRE ODP/IODP POREWATER DATABASE

5.1. Introduction

Le gypse est un minéral généralement considéré comme se formant dans un contexte évaporitique (Chang et al., 1998). Les bassins sédimentaires continentaux contiennent souvent des couches de gypse évaporitique, en association avec d'autres phases de la série évaporitique telles que la halite, la sylvite ou encore la célestine (Hanor, 1994 ; Hanor, 2004). La présence de ces évaporites peut considérablement modifier la composition des eaux bassinales, notamment par l'augmentation de leur salinité jusqu'à des valeurs supérieures à 300g/L (Hanor, 1994). L'augmentation de salinité avec la profondeur généralement observée dans les bassins sédimentaires peut conduire à la précipitation de gypse et d'anhydrite secondaires durant la diagenèse d'enfouissement, comme cela a été observé dans le bassin d'Ainsa (Marfil et al., sous presse). Les couches de gypse peuvent également fournir le sulfate nécessaires à la précipitation de la célestine (e.g., Martin et al., 1984 ; Scholle et al., 1990 ; Hanor, 2004). Nous avons également envisagé cette hypothèse pour expliquer la formation de barytine et de célestine dans le delta du Sobrarbe. Dans le chapitre précédent, nous avons démontré pour la première fois de manière quantitative, que la célestine peut se former dans les sédiments marins grâce à la présence de saumures dérivées d'évaporites. Le calcul de l'état de saturation des eaux interstitielles et la lithologie des sédiments prélevés durant les missions ODP/IODP peut permettre d'étudier les mécanismes de formation du gypse, que l'on trouve dans les milieux de forte salinité certes, mais pas seulement puisque sa présence est par exemple rapportée dans les sédiments du Leg 126 (Tazaki et Fyfe, 1992), où les eaux ont une salinité proche de celle de l'eau de mer. Le modèle thermodynamique de Monnin (1999) utilisé pour calculer la stabilité de la célestine dans les sédiments marins fournit aussi l'état de saturation des eaux interstielles ODP/IODP par rapport au gypse et à l'anhydrite. Dans ce chapitre, rédigé sous la forme d'un article en préparation pour soumission à *Marine Geology*, nous nous attacherons à identifier les mécanismes permettant d'atteindre la saturation par rapport au gypse dans les sédiments marins.

5.2. Publication 3: The stability of gypsum in marine sediments using the ODP/IODP porewater data base (en preparation pour soumission à Marine Geology)

Guilhem Hoareau[1,2,3,*], Christophe Monnin[1,2,3] and Francis Odonne[1,2,3]

[1] Université de Toulouse; UPS (OMP); LMTG ; 14, Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
[2] CNRS ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France
[3] IRD ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France

Résumé en français

La stabilité du gypse dans les eaux interstitielles des sédiments marins a été étudiée par le calcul de leur indice de saturation aux températures et pression in situ, en utilisant l'intégralité de la base de données de composition des eaux interstitielles du programme ODP/IODP (14416 analyses multiélémentaires d'échantillons prélevés dans des sédiments provenant de 95 Legs ODP et IODP).

La saturation est atteinte dans les eaux interstitielles provenant de 26 puits forés à 23 sites différents, durant 12 Legs ODP. Comme l'eau de mer de fond est largement sous-saturée par rapport au gypse, la concentration en Ca ou en SO_4, ou les deux, doivent augmenter pour atteindre l'équilibre. Dans la majorité des sites, l'équilibre est atteint à cause de la présence de couches de gypse évaporitiques dans la succession sédimentaire, et/ou à cause d'une augmentation de salinité liée à la présence de saumures évaporitiques ayant une forte teneur en espèces dissoutes majeures, dont Ca et SO_4.

Les calculs montrent également que la saturation peut être atteinte dans des eaux interstitielles de salinité normale (≈ 35‰), pourvu que la réduction bactérienne du sulfate soit limitée. Dans ce cas, la saturation est due à l'altération de matériel volcanique, qui libère de grandes quantités de Ca dans les eaux interstitielles, jusqu'à 55 fois la valeur moyenne de l'eau de mer.

Enfin, à quelques sites, la saturation est atteinte dans un contexte hydrothermal ou en conséquence de l'altération du plancher océanique basaltique.

Ces résultats montrent que la présence de gypse dans les sédiments marins ne devrait pas être systématiquement interprétée comme résultant du passage d'eaux hypersalines, surtout quand du matériel volcanique est présent.

Abstract

The stability of gypsum in marine sediments has been investigated through the calculation of its saturation index at the sediment in situ temperature and pressure, using the entire ODP/IODP porewater composition data base (14416 samples recovered from sediments collected during 95 ODP and IODP Legs).

Saturation is reached in sediment porewaters of 26 boreholes drilled at 23 different sites, during 12 ODP/IODP Legs. As bottom seawater is largely undersaturated with respect to gypsum, the porewater Ca content or its SO_4 concentration, or both, must increase in order to reach equilibrium. At several sites equilibrium is reached either through the presence of evaporitic gypsum layers found in the sedimentary sequence, and/or through a salinity increase due to the presence of evaporitic brines with high concentrations of Ca and SO_4.

Saturation can also be reached in porewaters of seawater-like salinity (≈ 35‰), provided sulfate reduction is limited. In this case, it is due to the alteration of volcanogenic material which releases large amounts of Ca to the porewaters, where the Ca concentrations can reach 55 times its seawater value.

At a few sites, saturation is reached in hydrothermal environments, or as a consequence of the alteration of the basaltic basement.

In addition to the well known influence of brines on the formation of gypsum, these results indicate that the alteration of sediments rich in volcanogenic material is a major process leading to gypsum saturation in marine porewaters. Therefore, the presence of gypsum in ancient and recent marine sediments should not be systematically interpreted as due to hypersaline waters, especially if volcanogenic material is present.

5.3. Introduction

Gypsum is a very common sulfate mineral, mainly found in sedimentary and evaporitic environments (Chang et al., 1998). The generally accepted mechanisms for its formation are the evaporation of seawater, the oxidation of sulfides to sulfate, the action of sulfate-rich acid on carbonate-bearing rocks and the hydration of anhydrite (Chang et al., 1998). Evaporitic gypsum is by far the most common. This is mainly due to the high calcium and sulfate concentrations of normal seawater (10,55 mmol/L and 28 mmol/L, respectively), which can increase by evaporation in a variety of coastal environments like sabkahs (e.g., Gueddari et al., 1983) or inland basins (e.g., Klein-BenDavid et al., 2004). In waters of high salinity, like those of the Dead Sea or salt lakes, gypsum is also currently found in sedimentary deposits, in response to continuous precipitation in saturated waters (Chang et al., 1998). Hence, gypsum, which is present in most evaporite deposits of the Phanerozoïc, has been widely used to reconstruct the variations of $^{34}S/^{32}S$ and $^{18}O/^{16}O$ isotope ratios of seawater through time (e.g., Claypool et al., 1980; Strauss, 1997). Inversely, stable isotopes have also often been used as extensive tools to determine the mechanisms leading to gypsum formation, including the influence of sulfate reduction processes and meteoric water (e.g., Playà et al., 2007; Cendón et al., 2008; Torfstein et al., 2008). The majority of these studies have focused on gypsum formed in evaporitic shallow environments or from brines in sedimentary basins (Hanor, 1994). As a consequence, the mechanisms of gypsum formation in deep marine sediments have been rarely addressed. As bottom seawater is largely undersaturated with respect to gypsum, the porewater Ca content or its SO_4 concentration, or both, must increase in sediment porewaters, in order to reach equilibrium. In this context, the presence of gypsum in deep marine settings has been mainly reported from particular environments like the Messinian of the Mediterranean Sea and the associated presence of high-density saline brines (e.g., Kastens et al., 1987), fluid seepages (e.g., Han et al., 2008; Bayon et al., 2009; Huguen et al., 2009) and hydrothermal fields (e.g., Binns et al., 2002; Dekov et al., 2004). However, several studies mainly based on DSDP and ODP data (e.g., Hawkesworth and Elderfield, 1978; Gieskes and Lawrence, 1981; Gieskes et al., 1987; Egeberg et al., 1990; Gieskes et al., 1990; Egeberg, 1992; Guy et al., 1992; Taylor and Fujioka, 1992; Gerard and Pearson, 1994; Martin, 1994) show that the interaction between seawater and basalt or volcanogenic material at low temperatures may release Ca to the porewaters, and uptake Mg, K et Na. The main alteration products of these water/rock interactions are secondary clays and zeolites, as well as gypsum. For example, Taylor and Fujioka (1992) describe the presence of authigenic clay, zeolite as well as gypsum and prehnite in deep marine sediment of the Japan Sea (ODP Leg 126 – sites 792 and 793). Egeberg et al. (1990) and Egeberg (1992) showed, from the calculation of the gypsum saturation index using the SOLMINEQ computer code (Kharaka et al., 1988), that saturation is reached at these sites. Gerard and Pearson (1994) also found authigenic clays and zeolites, and rare anhydrite and gypsum at ODP Leg 134 sites 832 and 833. The high anhydrite and gypsum saturation indices of the porewaters of ODP Leg 195 site 1201, calculated using the Phreeqc code (Parkhurst and Appelo, 1999), where also invoked to result from the alteration of volcanogenic material (Shipboard Scientific Party, 2002a). All these sites present high amounts of volcanogenic material and salinities mostly close to the normal seawater value.

To evaluate the possibility for gypsum to precipitate in marine sediments, we have carried out a systematic study of the saturation state of marine porewaters by using the entire ODP/IODP porewater composition data base, through the calculation of the gypsum saturation index, using the model of Monnin (1999). This approach had already proven successful for the stability of celestine (Hoareau et al., 2009). We show that saturation with respect to gypsum is reached at several ODP sites, which present variable characteristics.

Saturation is not always linked to the presence of high salinity porewaters or to particular environments like hydrothermal fluids. It can also occur in porewaters with seawater-like salinity, provided sediments contain volcanogenic material such as tuff and ashes, in accordance with Egeberg et al (1990) and Egeberg (1992). In addition, at ODP Leg 194 site 1198 saturation is linked to the upflow of fluids the composition of which is due to the interaction with the basaltic basement.

5.4. Data selection

Besides temperature and pressure, the data required by the calculation of the gypsum saturation index with the model of Monnin (1999) are the concentrations of Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Cl and SO_4, expressed in the molality scale. All information for the method used for the calculations are similar to those detailed by Hoareau (2009) and Hoareau et al. (2009). Consequently, the steps followed for the calculations are only briefly depicted in what follows.

The data are available in the DSDP/ODP/IODP Janus data base that can be accessed on line (http://www-odp.tamu.edu/database/). At the time of this work, the Janus data base reported the composition of 14416 porewater samples collected at 560 sites, during 95 ODP and IODP Legs. After correction of the errors that we detected in the data base, we completed the data set by including results from shore based studies, mainly presented in the ODP Scientific Results.

Then, we calculated the in situ temperature and pressure of each porewater sample. For ODP Legs 101 to 180, sea bottom temperatures and geothermal gradients are summarized by Pribnow et al. (2000). For ODP/IODP Legs 180 to 311, data were taken from the ODP Initial Reports, IODP Preliminary Reports and IODP Proceedings. When no thermal data is available, we assumed a bottom temperature of 2°C and a geothermal gradient of 35°C/km or a geothermal gradient measured at a site close to the site under investigation. The total depth of each porewater sample has been calculated by adding the sediment depth at which the sample has been collected (in meters below seafloor or mbsf) to the water depth of the seafloor at the drill site (in meters below sea level or mbsl). This depth was then converted to pressure assuming that pressure is always hydrostatic and that 10 meters is equal to 1 bar.

The dissolved sodium concentration was calculated from the electroneutrality condition and from the porewater concentrations of dissolved K, Ca, Mg, Sr, Ba, Cl, and SO_4. We have also assumed that the concentration scale used in the whole data base is molarity (although other scales may have been used in some instances). We discarded porewaters for which the reported data is too scarce to allow any meaningful calculation.

Finally, we converted molarities to molalities with the VOPO computer code (Monnin, 1994). We thus calculated the densities of 13261 porewater samples, which are reported in Hoareau et al. (2009).

5.5. Thermodynamic model for the calculation of gypsum saturation index

We define the gypsum saturation index, SI, as the ratio of the gypsum ionic product, Q, to the gypsum solubility product, K_{sp}, at a given T and P:

$$SI = \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{m_{Ca(aq)} \cdot m_{SO_4(aq)} \cdot \gamma^2_{CaSO_4(aq)} \cdot a^2_{H_2O}}{K_{sp(CaSO_4,2H_2O)(s)}} \quad (5.1)$$

expression in which *m* is the measured concentration (molality), γ the activity coefficient of the designated aqueous electrolyte and *a* the activity.

Monnin (1999) has developed a thermodynamic model of the Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Cl-SO_4-H_2O system that allows the calculation of the solubility and saturation indices of a few minerals (celestine, barite, gypsum, anhydrite, halite) as a function of the solution composition, temperature (up to 200°C) and pressure (up to 1kbar). It has recently been used to investigate the saturation state of marine sediment porewaters with respect to celestine (Hoareau et al., 2009). The model had also been used to investigate the saturation state of the ocean with respect to barite (Monnin et al., 1999; Monnin and Cividini, 2006) as well as the stability of gypsum, anhydrite and barite in the hydrothermal sediments of Middle Valley at the Juan the Fuca ridge (Monnin et al., 2003). The criterion for equilibrium retained in all these studies is that of a saturation index between 0.9 and 1.1. This range has been inferred from an evaluation of the average accuracy of the solubility calculations during model development (Monnin, 1999).

5.6. Results: the saturation state of ODP/IODP porewaters with respect to gypsum

We have found 26 boreholes at 23 different sites where porewaters are saturated with respect to gypsum. They were drilled during 12 different ODP Legs. They are located on **Figure 5.1** and listed in **Table 5.1**, which provides additional information on the lithological and porewater characteristics of each site. Two main mechanisms which allow saturation to be reached have been identified from the porewater concentration profiles and the lithology of sediments. The first mechanism is the presence of a brine related to the evaporites deposited in or near the drilling section. It is mostly, but not always, accompanied by a strong increase of salinity with depth. The second mechanism is the alteration of detrital volcanic material in the sediments, or rarely the alteration of the basaltic basement below the sediments. This leads to a strong increase of the porewater Ca concentration with depth, which can be 55 times higher than the seawater value, as found at ODP Leg 134 site 833. In this latter mechanism, porewaters have a salinity close to or slightly higher than the mean seawater value (35‰) at most sites.

Both mechanisms are detailed in the following through the description of the main porewater and lithological characteristics of chosen examples. For these sites the variation versus depth of the saturation index, the Ca and SO_4 porewater concentrations, the salinity and a simplified lithology of the sediments are depicted in Figures 5.2 to 5.7. For all the other sites, such figures are reported in the electronic annex (**Annexe 11**) and in Hoareau (2009).

Three singular cases are also described separately: ODP Leg 194 site 1198, where saturation clearly results from the alteration of the basaltic basement, Leg 169 hole 1038B, where saturation is reached owing to intense high temperature hydrothermal discharge and ODP Leg 141 site 863, where saturation might result from the upflow of hydrothermal fluids in sediments strongly affected by tectonics.

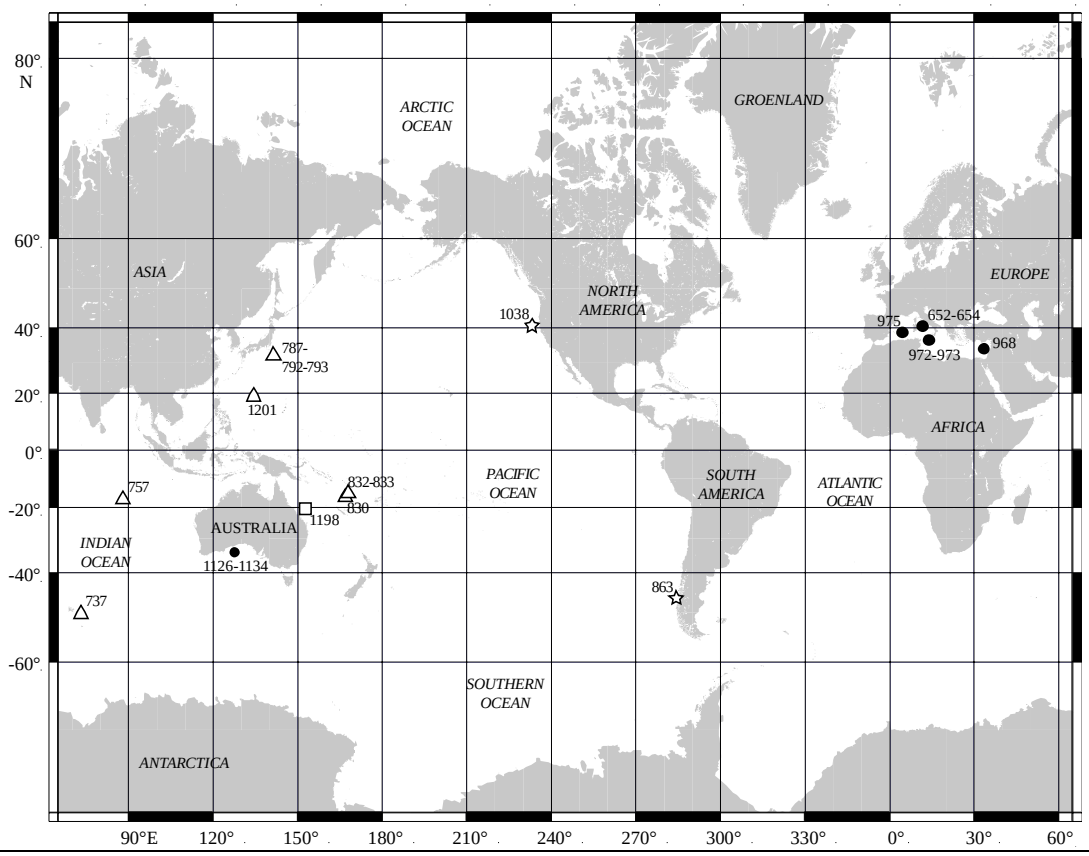


Figure 5.1. Localization of ODP/IODP sites where saturation with respect to celestine is reached. Black dots refer to sites where saturation is reached following carbonate recrystallization, open triangles to sites where saturation is linked to the presence of brines and open stars to sites where both mechanisms have been clearly identified. See Table 4.1. for details.

5.6.1: Gypsum saturation linked to the presence of evaporites or evaporitic brines

This mechanism is at play at 11 sites out of the 23 where saturation is found. The presence of evaporites leads to an increase of porewater salinity with depth, along with an increase of the concentration of the dissolved species (including Ca and SO_4), which leads to gypsum saturation. Six sites (652, 654, 968, 972, 973 and 975) are located in the Mediterranean Sea (Legs 107, 160 and 161). Saturation is reached in direct relation with the presence of Messinian evaporitic layers. At site 654, salinity remains close to the seawater value. Sites 1126, 1129, 1130, 1132 and 1134 were drilled during Leg 182 (Great Australian Bight). At these sites, the high salinities have been attributed to the flow of a brine derived from hypersaline lagoons, developed during quaternary sealevel lowstands (Shipboard Scientific Party, 2000). The lithology of the sediments cored during Legs 107, 160 and 161 varies from one site to another, whereas all sediments cored during Leg 182 are carbonate-rich. Authigenic gypsum has only been reported in the cores of the Mediterranean Sea (Legs 107, 160 and 161).

In the following, we provide a brief description of the porewater concentration profiles and the lithology of sites that we selected as examples.

5.6.1.1. Saturation in sediment containing evaporite layers: example of sites 652 and 654

The presence of evaporite layers in deep marine settings is mainly known for the Mediterranean sea, where the 5.96–5.33 Ma Messinian Salinity Crisis lead to the deposition of an evaporite sequence up to 1400 m thick (Maillard et al., 2006). These evaporitic (gypsum-rich) deposits were cored during ODP Legs 107, 160 and 161, where numerous Messinian gypsum layers were found. Our calculations demonstrate that indeed porewaters reach saturation with respect to gypsum at these sites.

Leg	Site	Hole(s)	Location	Water Depth (mbsl)	Porewater sample max depth (mbsf)	Gypsum saturation lower depth	Active mechanism
107	652	A	Tyrrhenian Sea	3446	607	485	i
107	654	A		2208	404	239	i
119	737	B	Kerguelen Plateau	564	608	348	ii
121	757	B	Ninetyeast Ridge	1652	340	136	ii
121	757	C		1644	364	150	ii
126	787	B	Izu-Bonin Forearc	3259	301	275	ii
126	792	E		1788	796	478	ii
126	793	B		2965	1258	724	ii
134	830	B, C	Vanuatu	1018	341	215	ii
134	832	B		3089	833	408	ii
134	833	B		2629	764	281	ii
141	863	B	Chile Triple Junction	2564	738	639	iii (?)
160	968	A	Mediterranean Sea	1961	298	211	i
160	972	A		3931	90	53	i
160	973	A		3695	143	61	i
161	975	B		2415	305	305	i
169	1038	B	Juan de Fuca Ridge	3254	111	55	iii
182	1126	B	Great Australian Bight	3967	409	69	i
182	1129	D		3874	541	541	i
182	1130	A, C		487	326	230	i
182	1132	C		218	547	358	i
182	1134	A		701	350	28	i
194	1198	B	Marion Plateau	319	505	488	iv
195	1201	D	Philippine Sea	5709	387	267	ii

Table 5.1. Listing of ODP/IODP sites where porewaters reach saturation with respect to gypsum. Key information also presented for each site. i = saturation reached due to the presence of saline brines with high Ca and SO_4 concentrations; ii = saturation reached in porewaters with a salinity close to the seawater value and a high Ca concentration, in relation to volcanic matter alteration; iii = hydrothermal environment; iv = saturation reached due to the alteration of the basaltic basement. NR: not reported in ODP Initial Reports or Scientific Results.

Sites 652 and 654 (ODP Leg 107) were cored in the lower and upper Sardinian margin, respectively, partly in order to document Messinian and pre-Messinian facies in this region (Shipboard Scientific Party, 1990). At site 652, detrital, displacive lenticular gypsum and thin gypsum layers are reported from 288 to 684 mbsf, in late Messinian turbiditic sandy mud. Porewater Ca and SO_4 concentration gradients are controlled by gypsum and anhydrite equilibrium at depth: salinity and Ca strongly increase downhole, whereas SO_4 concentration only slightly decreases (**Figure 5.2B**). Porewaters are saturated with respect to gypsum from 410 to 560 mbsf whereas authigenic gypsum has been described at 325 mbsf. At this depth, porewaters are slightly undersaturated (SI = 0.82). Between 350 and 600 mbsf, porewaters are supersaturated with respect to anhydrite, in accordance to its presence reported in the lower part of the hole. As such, authigenic gypsum at 325 mbsf could result from the hydration of anhydrite, denoting a secondary origin.

At site 654, numerous discrete intercalations of laminated, balatino-type gypsum layers of thickness ranging from 0.15 to 7 m were found in Messinian deposits (243 to 313 mbsf).

Porewater sampling at this site is very limited, with 9 samples for over 400 m of sediments. At the contrary of site 652, Ca and SO_4 porewater concentrations change abruptly in the evaporite layers only, denoting the absence of significant diffusive flux (**Figure 5.2C**). The only porewater sample saturated with respect to gypsum (SI = 0.98) was taken at top of the sediments that contain top the gypsum layers.

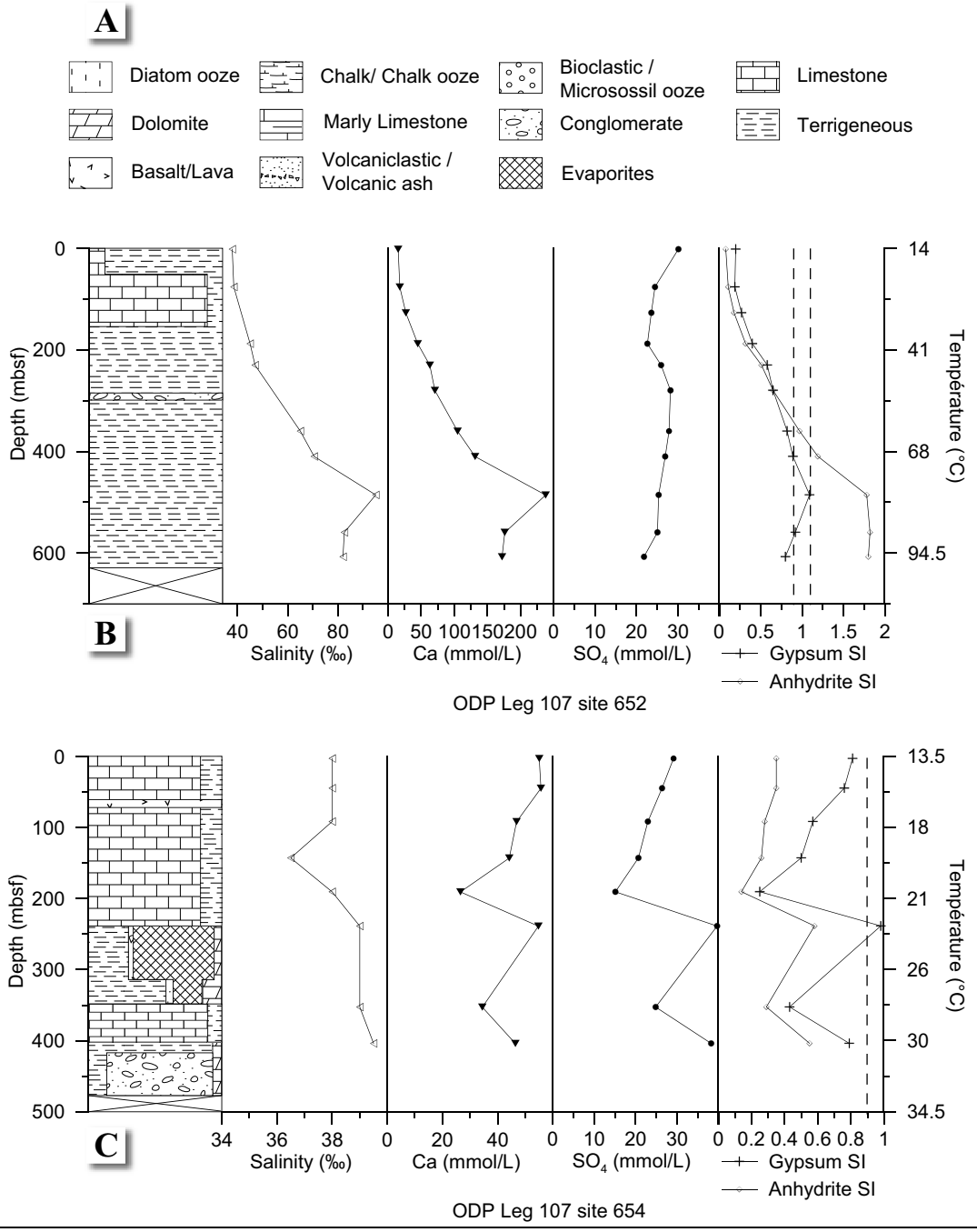


Figure 5.2. (A) Graphic symbols used for the lithological description of sites (all figures); (B), (C). The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 107 sites 652 (B) and 654 (C). Equilibrium is reached between the dashed lines (saturation index values between 0.9 and 1.1).

5.6.1.2: Saturation in brines in sediments devoid of evaporites: the example of Leg 182

Porewaters collected at boreholes drilled during Leg 182 have salinities up to 90‰ (about 3 times that of seawater; e.g. **Figure 5.3**), due to a sulfate-rich brine extending subhorizontally on a regional scale (Shipboard Scientific Party, 2000). Gypsum equilibrium is reached at five sites (1126, 1129, 1130, 1132 and 1134), although the mineral is not reported in the sediment cores. At the five sites, the salinity increase leads to an increase of the concentration of nearly all the dissolved species with depth, including Ca and SO_4. Our results show that indeed the limitations of the Ca concentration indicated by an almost constant value below 50 mbsf (sites 1126 and 1134) and below about 230 mbsf (sites 1130 and 1132) is due to the equilibrium with gypsum (**Figure 5.3**).

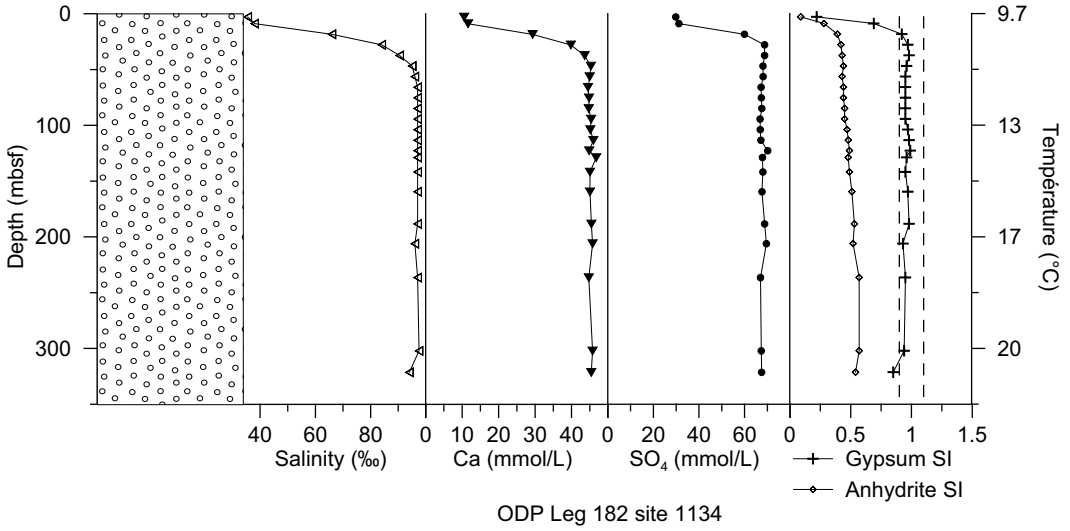


Figure 5.3. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 182 site 1134.

5.6.2: Gypsum saturation due to the alteration of volcanogenic material

Among all the 23 sites where gypsum equilibrium is found, 10 lie in peculiar geodynamic contexts, mostly convergent margins and basaltic plateaus with a marked past or recent volcanic activity. At 9 of these sites, arc or plateau volcanoes located near drilling sites have delivered substantial amounts of detrital volcanic material to the sediments, during extended periods of time. This volcanogenic material is made of volcanic ashes and glass, occurring in millimeter to hectometer thick layers, or finely dispersed in the sediments. The interaction between porewaters and sediments leads to the alteration of this material, inducing dramatic changes in the composition of the porewaters. This process leads to a Ca increase and a Na, K and Mg decrease in porewaters (e.g., Egeberg, 1992; Tazaki and Fyfe, 1992; Martin, 1994). At the same time, at these sites, the sulfate porewater concentration remains close to the seawater value because of limited sulfate activity. With the exception of one site, described below, salinity remains close to the normal seawater value. Clays and zeolites are the main alteration products of volcanogenic material, including basalt (e.g., Egeberg, 1992; Guy et al., 1992; Tazaki and Fyfe, 1992; Martin, 1994; Shipboard Scientific Party, 2002b).

More precisely, sites located at convergent margins where this process occurs, are sites 787, 792 and 793 (Leg 126), where volcanogenic material originates from the nearby Izu-Bonin island arc, sites 830, 832 and 833 (Leg 134), where ash-rich sediments were deposited

on the forearc slope or the intra-arc basin of the Vanuatu Island Arc, and site 1201 (Leg 195, Philippine Sea), where ash-rich turbidites come from the adjacent Palau-Kyushu Ridge. Sites located in basaltic plateaus are site 737 (Leg 119, Kerguelen Plateau) and site 757 (Leg 121, Ninetyeast Ridge). At both sites, sediments are mainly composed of ash-rich hemipelagites.

To illustrate this process, we provide below a description of the porewater concentration profiles and the lithology of selected sites: sites 787, 792 and 793 (Leg 126) and site 833 (Leg 134), the latter being characterized by an important increase of porewater salinity with depth.

5.6.2.1 Saturation due to the alteration of volcanogenic material in sediments: example of Leg 126

The saturation of sites 787, 792 and 793 porewaters with respect to gypsum was demonstrated by Egeberg (1992) using thermodynamic calculations performed with the SOLMINEQ computer code (Kharaka et al., 1988). These three sites, located in the Izu-Bonin forearc basin, are characterized by abundant volcanogenic material throughout the sedimentary succession at site 787, in Oligocene deposits at site 792 (430 to 800 mbsf) and 793 (760 to 1370 mbsf). At sites 792 and 793, secondary gypsum was reported in these ash-rich units by Tazaki and Fyfe (1992). At all sites, Ca concentrations increase with depth up to values of 310 mmol/L (site 793) and Na, Mg, Mn, and SO_4 concentrations decrease up to the bottom of the holes (**Figure 5.4**). Our calculations, in accordance with those of Egeberg (1992), show that saturation with respect to gypsum is reached at sites 787, 792 and 793 in the Oligocene ash-rich units only. At site 787, the value of the saturation index is fairly constant from 160 to 275 mbsf, describing slight undersaturation (SI = 0.87-0.89, **Figure 5.4A**). However, the profiles of Ca, SO_4 and SI with depth at this site suggest equilibrium. At sites 792 and 793, equilibrium with respect to gypsum, which closely corresponds to the ash-rich units, goes along with only a slight undersaturation with respect to anhydrite from 710 to 740 mbsf (site 792), corresponding to a temperature of 40°C, and from 1000 to 1260 mbsf (site 793), corresponding to temperatures of 37 to 46°C (**Figure 5.4B, C**). At site 793, the presence of anhydrite at a depth of about 1100 mbsf (Tazaki and Fyfe, 1992) could indicate that despite the results of our calculations, porewaters are at equilibrium with respect to anhydrite at the bottom of the hole. The complexity of the estimation of the anhydrite saturation index in such conditions is discussed later.

5.6.2.2. Saturation due to the alteration of volcanogenic material with increasing salinity: case of Leg 134 – site 833.

Martin (1994) has proposed that a strong diagenetic alteration of volcanic ash-rich sediments was able to increase not only the Ca but also the Cl concentration of porewaters, leading to the formation of $CaCl_2$ brines. At site 833, located near the Vanuatu island arc, sediments comprise high amounts of volcanic components over the main part of the drilled section. Indeed, the high salinity, chlorinity and Ca concentration values reached at site 833 (up to 88‰, 1241 mmol/L and 548 mmol/L, respectively) (**Figure 5.5**) may be due to the reaction of seawater with this volcanogenic material, leading to the formation of hydrated minerals such as smectites and zeolites, or to the release of Cl to the porewaters by some undetermined alteration processes (Martin, 1994). The formation of such $CaCl_2$ brines allows gypsum saturation to be reached between 280 and 495 mbsf in ash-rich layers. The important increase of salinity is ascribed by Martin (1994) to the very high alteration rate of these young ash-rich sediments (Holocene to Pleistocene), which deposited rapidly (up to 300m/My). However, such significant salinity increases are not observed at the other sites where gypsum

saturation is reached following the alteration of volcanogenic material. Hence, the influence of an outside source on the fluid composition cannot be ruled out.

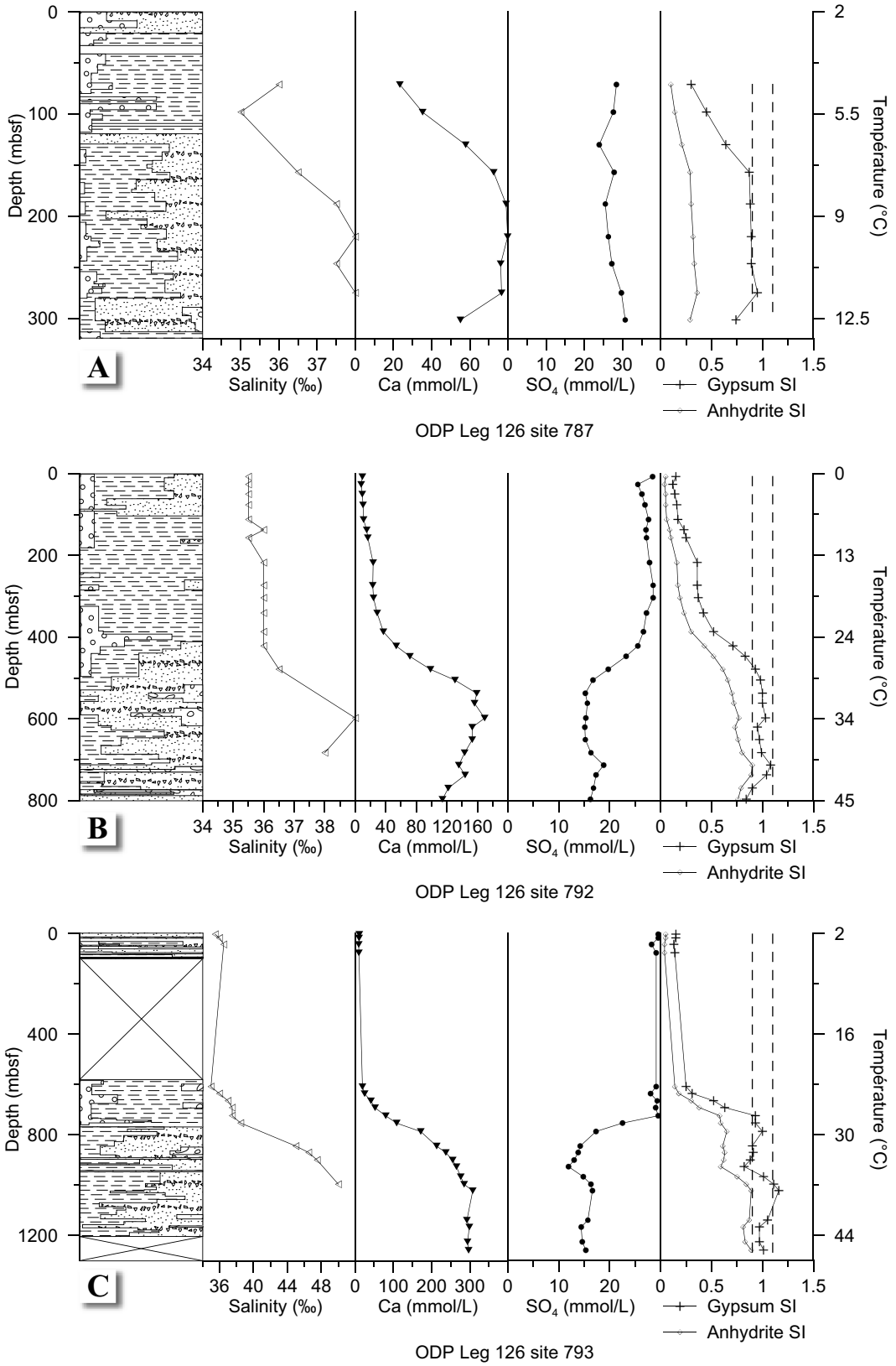


Figure 5.4. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 126 sites 787 (A), 792 (B) and 793 (C)

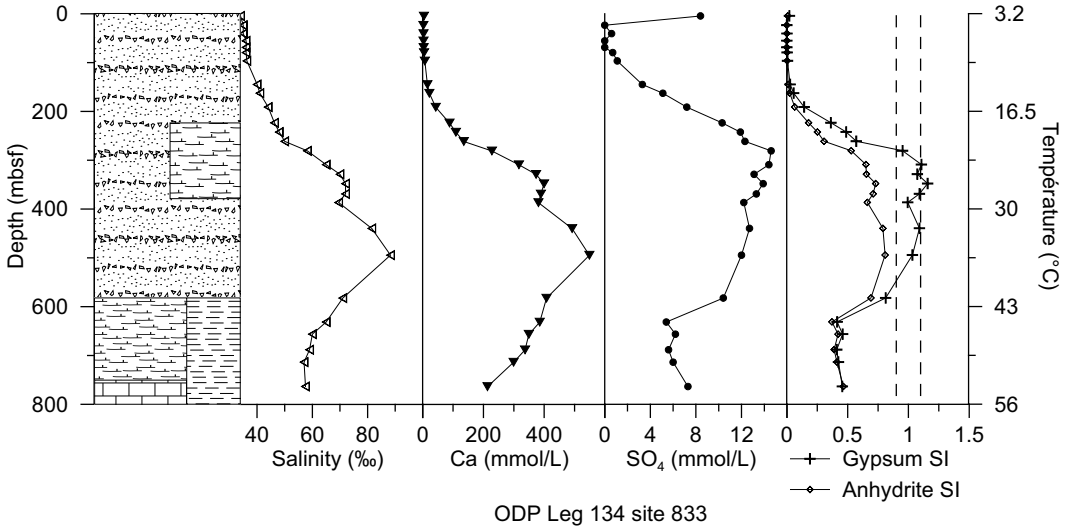


Figure 5.5. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 134 site 833.

5.6.3. Other mechanisms leading to saturation

5.6.3.1. Saturation due to the alteration of the basaltic basement: case of Leg 194 – site 1198

Site 1198 was drilled on the northern margin of the Southern Marion Platform (NE Australia). Sediments are mainly composed of carbonate, and neither significant amount of detrital volcanic material nor evaporite deposits have been reported. However, a steep increase of the Ca and decrease of the Na, K, Mg and SO_4 concentrations occur in the last 150 m of sediments, providing evidence of the upward migration of altered waters out of the basaltic basement (Shipboard Scientific Party, 2002c). The major Ca increase (up to 135 mM at 505 mbsf) is accompanied by a moderate decrease in SO_4 (16.4 mM at 505 mbsf), leading to saturation (equilibrium) of the porewaters with respect to gypsum (480 to 505 mbsf) and anhydrite (500 mbsf) (**Figure 5.6**), even thought these two minerals have not been reported at these depths. Na is the main cation compensating the strong release of Ca to the porewaters during water/basalt interaction. This element is probably removed from the porewaters by the formation of secondary natrolite in vugs and pore spaces in the basalts (Shipboard Scientific Party, 2002c).

5.6.3.2. Saturation at sites of hydrothermal discharge: Leg 169 - site 1038B

The presence of gypsum in hydrothermal systems has been described several times (e.g., Binns et al., 2002; Dekov et al., 2004), often in association with anhydrite. For example, the presence of gypsum has been described during Leg 193 (sites 1188 and 1189) in an active felsic-hosted hydrothermal system (Eastern Manus Basin), where its formation may result from the hydration of anhydrite found as wallrock and vesicle fillings (Binns et al., 2002). Unfortunately, porewater compositions are not available at these two sites. The presence of anhydrite and minor gypsum has also been reported in cores drilled during ODP Legs 139 and 169, at sites of intense high-temperature hydrothermal discharge of the Juan de Fuca and Gorda ridges (NE Pacific) (Davies et al., 1992, Fouquet et al., 1998). The stability of anhydrite at these sites was investigated by Monnin et al. (2003), except for site 1038 due to an ill-defined geothermal gradient. These authors showed that all porewaters are

undersaturated with respect to gypsum. However, our calculations demonstrate that equilibrium with respect to gypsum is reached at ODP Leg 169 Hole 1038B, between 55 and 65 mbsf, corresponding to a temperature range of 110-130°C (**Figure 5.7**) if a geothermal gradient of 2.1°C/m is considered for holes of site 1038 (Pribnow et al., 2000). High anhydrite saturation indices are also calculated from 43 to 111 mbsf (88 to 230°C). Monnin et al. (2003) had demonstrated that for in situ temperatures above 110-120°C, Ca and SO_4 porewater concentrations may be increased by anhydrite dissolution during core retrieval, leading to erroneously high SI values for this mineral. As the temperatures of samples at saturation with respect to gypsum are calculated to be within this range, and because our calculations give high anhydrite saturation indices (SI = 5.6 at 130°C), equilibrium with respect to gypsum could in fact result from such an artefact.

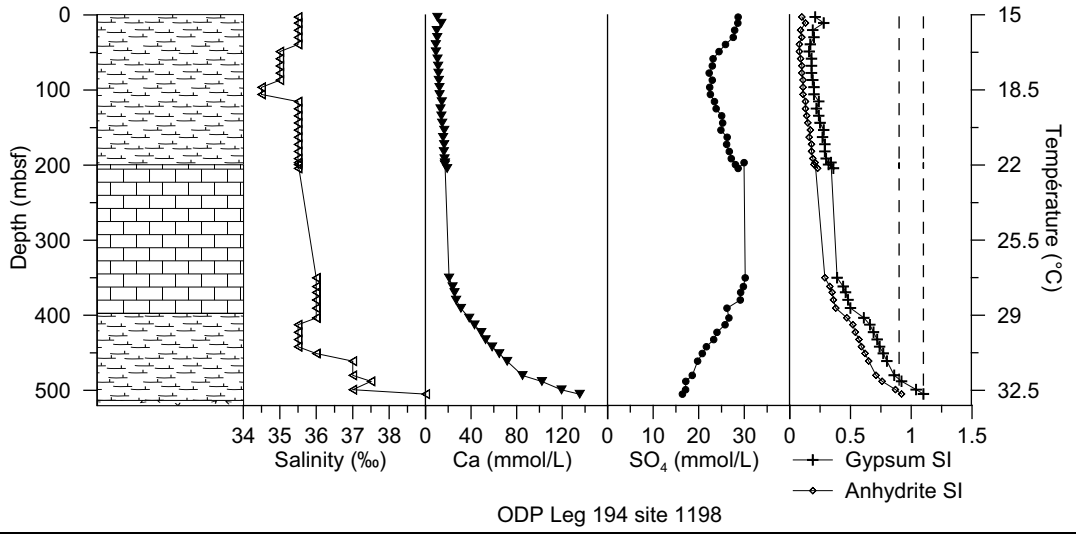


Figure 5.6. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 194 site 1198.

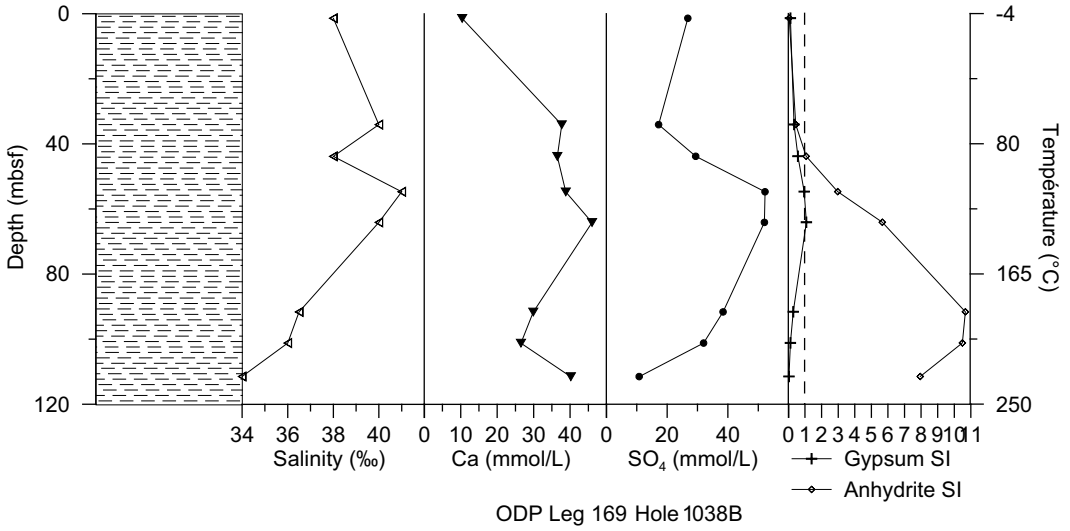


Figure 5.7. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 169 hole 1038B.

5.6.3.3. Case of Leg 141 - site 863 (Chile Triple Junction)

ODP Leg 141 site 863 was drilled at the base of the trench slope of the Chile Trench, just above the currently subducting Chile Ridge. The cored sediments are characterized by low amounts of volcanogenic material and the absence of evaporitic sequences. They are organized in three main structural domains among which the deeper (250 to borehole bottom) exhibits vertical bedding. These beds were recently tilted during the collision with the ridge crest and probably serve as conduits for upwelling hydrothermal fluids modified by basalt-sediment-water interaction (Zheng et al., 1995). Isotopic and geochemical evidences indicate past temperatures higher than 150°C at the bottom of the hole (Zheng et al., 1995), possibly related to the heat input above the subducting ridge (Brown et al., 1995). Despite lower temperatures nowadays, the high Ca and low Mg, Na, K and SO_4 concentrations observed below 500 mbsf might reflect the interaction between the hydrothermal fluids and the sediments (Shipboard Scientific Party, 1992; Zheng et al., 1995), but the mechanism involved is at best ill-defined. Nevertheless, the porewaters gypsum saturation index increases up to equilibrium from 639 to 676 mbsf, corresponding to temperatures of 62 to 68°C (**Figure 5.8**). In addition, porewaters are saturated with respect to anhydrite from 621 to 676 mbsf.

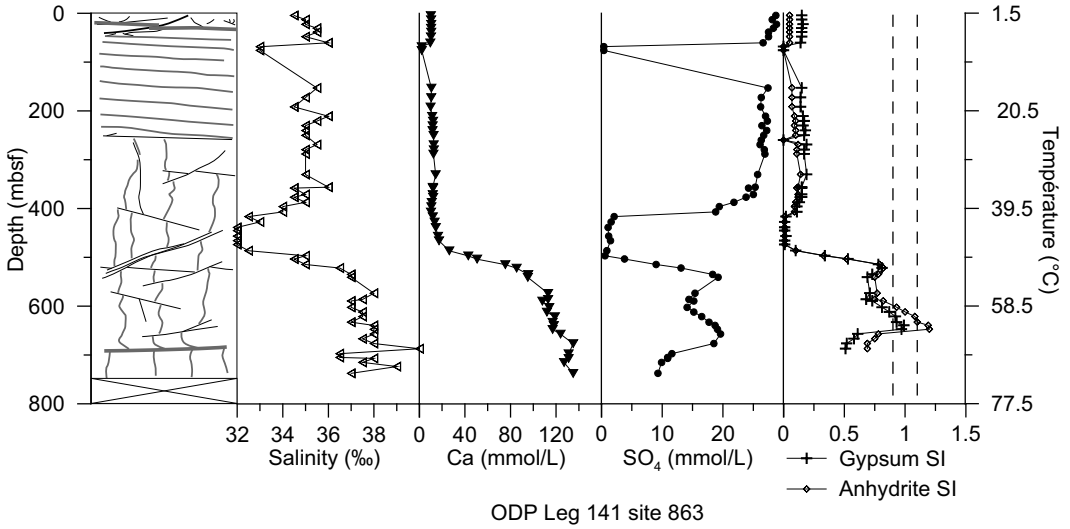


Figure 5.8. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 141 site 883.

5.7. Discussion

5.7.1. Consequences on the formation of gypsum in marine sediments

From the 14416 porewater samples of the ODP/IODP porewater database, 143 (about 1%) are saturated with respect to gypsum. They belong to 23 sites out of 560 sites for which porewater data are available. Out of these 23 sites where gypsum saturation is found, high porewater salinity is the cause of saturation at 11 of such sites, which are located at only two places, where evaporitic environments have existed in the past: the Mediterranean Sea (Legs 107, 160 and 161) and the Great Australian Bight (Leg 182). Porewaters more saline than seawater are nevertheless rare: only 6% of the porewaters of the entire ODP/IODP data base

have a salinity higher than 40‰ and about half of such fluids have been collected in the Mediterranean Sea and the Great Australian Bight during ODP Legs 107, 160, 161 and 182.

At most other sites, saturation of porewaters with respect to gypsum is reached in relation to the alteration of volcanogenic material in the sediments. This mechanism, which appears to be significant for gypsum saturation in deep marine sediments, only happens where sediments contain consequent amounts of volcaniclastic deposits, corresponding to convergent margins or basaltic plateaus. At these sites, saturation is found in a wide range of temperature and pressure conditions (7 to 63°C and 97 to 618 bars, respectively).

Only a few sites present saturation in peculiar contexts like the upward flow of waters modified by seawater/basalt interaction, or the influence of high temperature hydrothermal fluids. In these cases saturation with respect to anhydrite is also found.

These results demonstrate that gypsum saturation is rare but not uncommon in marine sediments. They emphasize that the lithology of sediments exerts the most prominent influence on the gypsum saturation state, as it can lead to a strong modification of the porewater compositions during diagenesis through extensive water/rock interactions. The stability of gypsum is found at various conditions of temperature and pressure, which should argue for the moderate influence of these parameters on saturation. However, gypsum equilibrium is frequently accompanied by saturation with respect to anhydrite. This calls for a better definition of gypsum/anhydrite transition, as discussed below.

5.7.2. The gypsum/anhydrite transition

When standard seawater is heated, anhydrite forms at temperatures above 150°C for a pressure of 500 bars (Bishoff and Seyfried, 1978). This temperature of precipitation depends on pressure. Monnin et al. (2003) have calculated that it is 117°C for a 20 bar pressure. In this work we have found several cases where the sediment porewaters are clearly at anhydrite saturation, or close to equilibrium as shown in this latter case by saturation indices approaching 0.9. Two mains causes can lead to anhydrite formation. The first mechanism is a lowering of the water activity by either elevated temperatures or by high salinities leading to the stability of the anhydrous form of calcium sulfate. The second mechanism is the dehydration of gypsum.

There is a somewhat large uncertainty on the gypsum-anhydrite transition temperature even in pure water, which can be in the 42-45°C range or in the 55-60°C range following authors (Freyer and Voigt, 2003) The model we use (Monnin, 1990; Monnin, 1999) relies on that of Moller (1988) which predicts a gypsum-anhydrite transition temperature of 49°C. These model uncertainties add to those on the thermal gradient of the boreholes. This precludes any extended discussion of the cases where the calculated anhydrite saturation indices lie just below the lower limit (SI = 0.9) of the equilibrium criterion. This is especially true for ODP Leg 126 Site 793 where anhydrite is reported in the sediment cores and where the calculated SI is comprised between 0.81 and 0.89 (**Figure 5.2C**).

Some interesting features nevertheless appear. At ODP Leg 107 Site 652 (**Figure 5.1B**), gypsum is at equilibrium below 400 mbsf while anhydrite becomes supersaturated. These depths correspond to temperatures between 70 and 90°C. Several authors report sluggish kinetics of anhydrite precipitation at these temperatures, that may explain the slight supersaturation and is also the cause of the uncertainty on the gypsum-anhydrite transition temperature (Freyer and Voigt, 2003). The same case is found for ODP Leg 119 Site 737 where anhydrite equilibrium is reached at the same depth as gypsum saturation, but anhydrite becomes supersaturated below this depth while gypsum remains at equilibrium (**Figure 5.9**).

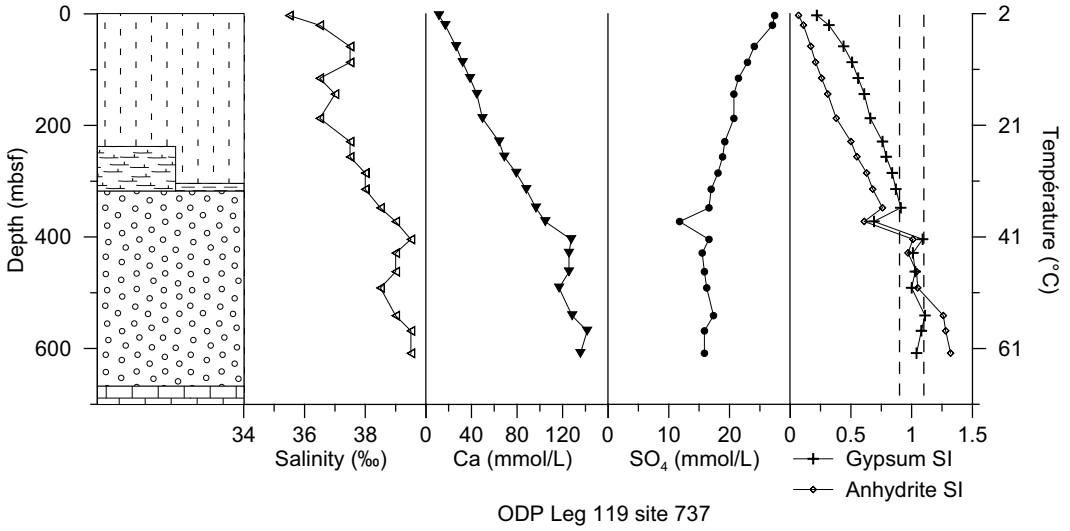


Figure 5.9. The simplified lithology (left column), variation of porewater salinity, Ca and SO_4 concentrations, and the gypsum and anhydrite saturation indices versus depth for ODP Leg 119 site 737.

At ODP Leg 194 Site 1198 (**Figure 5.6**), there is a very marked exponential increase in the porewater Ca content that reaches 120 mmol/l at the basaltic basement. There is a marked almost symmetrical sulfate decrease at the same depths. These profiles have the shape of the diffusion/advection profile due to a downwelling fluid. The high Ca content leads to anhydrite saturation at the sediment-basement interface. This case of anhydrite saturation at the sediment basement interface is also found at ODP Leg 195 Site 1201, where the Ca concentration regularly increases with depth while that of sulfate monotonously decreases.

Lastly it must be kept in mind that the retrograde solubility of anhydrite (dissolution upon cooling) may lead to a sampling artifact affecting the Ca and SO_4 contents of the porewaters (Monnin et al., 2003).

5.8. Conclusion

This study uses the entire ODP/IODP porewater data base to address the question of gypsum saturation in marine sediments, with the use of an accurate solubility model (Monnin, 1999). We show that, although bottom water is largely undersaturated, gypsum saturation in marine porewaters is rare but not uncommon, being reached at 23 sites drilled during 12 ODP Legs. This is about 5% of the sites for which porewater data are available.

Two major mechanisms previously identified lead to saturation: for 11 sites equilibrium is achieved through a salinity increase due to presence of brines that exhibit high porewater concentrations of major dissolved species, including Ca and SO_4. Saturation is not necessarily related to the presence of evaporitic gypsum layers in the sedimentary succession, but brines are always related to former evaporitic events. For 9 sites, equilibrium is achieved in porewaters with salinities close to that of normal seawater (≈ 35‰). Saturation is reached because of a strong porewater Ca increase linked to the alteration of volcanic material, provided bacterial sulfate reduction is limited. This mechanism mostly occurs in convergent margin or basaltic plateaus sediments.

In addition, hot hydrothermal waters or waters modified by the interaction with the basaltic basement can also be saturated with respect to gypsum, but these mecanisms are limited to 3 sites.

In light of these results, we postulate that the presence of gypsum in ancient volcanic rich sediments could result from simple seawater/volcanic material alteration, without the involvement of hypersaline brines.

Acknowledgements

Haining Li is thanked for her help in analyzing the numerous porewater data.

References

Bayon, G., Loncke, L., Dupré, S., Caprais, J.-C., Ducassou, E., Duperron, S., Etoubleau, J., Foucher, J.-P., Fouquet, Y., Gontharet, S., Henderson, G.M., Huguen, C., Klaucke, I., Mascle, J., Migeon, S., Olu-Le Roy, K., Ondréas, H., Pierre, C., Sibuet, M., Stadnitskaia, A., Woodside, J., 2009. Multi-disciplinary investigation of fluid seepage on an unstable margin: The case of the Central Nile deep sea fan. Marine Geology 261, 92-104.

Binns, R.A., Barriga, F.J.A.S., Miller, D.J., et al., 2002. Proceedings of ODP, Init. Repts., 193. College Station, TX (Ocean Drilling Program).

Bischoff, J. L. and Seyfried W. E., 1978. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350°C. Am. J. Sci. 278, 838-860.

Brown, K.M., Bangs, N., Marsaglia, K., Froelich, P.N., Zheng, Y., Didyk, B.M., Prior, D., Rochford, E.L., Torres, M.E., Kurnosov, V.B., Lindsley-Griffin, N., Osozawa, S., Waseda A., 1995. A summary of ODP Leg 141 hydrogeologic, geochemical, and thermal results. In Lewis, S.D., Behrmann, J.H., Musgrave, R.J., and Cande, S.C. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 141: College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 363-372.

Cendón, D.I., Ayora, C., Pueyo, J.J., Taberner, C., Blanc-Valleron, M.-M., 2008. The chemical and hydrological evolution of the Mulhouse potash basin (France): Are "marine" ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry? Chem. Geol., 252, 109-124.

Chang, L.L.Y. ,Howie, R.A., Zussman, J., 1998. Rock-forming minerals. Volume 5B, Non-silicates : sulfates, carbonates, phosphates, halides. London : The geological Society (2nd ed), 383p.

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol. 28, 190- 260.

Dekov, V.M., Savelli, C., 2004. Hydrothermal activity in the SE Tyrrhenian Sea: an overview of 30 years of research. Mar. Geol., 204, 161-185.

Egeberg, P. K., and Leg 126 Shipboard Scientific Party, 1990. Unusual composition of pore waters found in the Izu-Bonin fore-arc sedimentary basin. Nature, 344, 215-218.

Egeberg, P. K, 1992. 34. Thermodynamic aspects of Leg 126 interstitial waters. In: Taylor, B., Fujioka, K., et al. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 126. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 519-529.

Fouquet, Y., Zierenberg, R.A., Miller, D.J., et al., 1998. Proc. ODP, Init. Repts., 169. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 298p.

Freyer, D., Voigt, W., 2003. Crystallization and phase stability of $CaSO_4$ and CaSO4-based salts. Monatshefte Fur Chemie 134, 693-719.

Gerard, M., Person., A., 1994. Low hydrothermal impact in volcaniclastic sediments of the north Aoba basin: sites 832 and 8331. In: Greene, H.G., Collot, J.-Y., Stokking, L.B., et al. (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 134. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 131-176.

Gieskes, J. M., Lawrence, J. R., 1981. Alteration of volcanic matter in deep sea sediments: evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep sea drilling cores. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1687-1703.

Gieskes, J. M., Lawrence, J. R., Perry, E. A., Grady, S. J., Elderfield, H., 1987. Chemistry of intersititial waters and sediments in the Norwegian Sea. DSDP Leg 38. Chem. Geol., 63, 143-155.

Gieskes, J.M., Vrolijk, P., Blanc, G., 1990. Hydrogeochemistry, ODP Leg 110: an overview. In Moore, J. C, Mascle, A., et al. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 110. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 395-408.

Greenberg J. P. and Møller N., 1989. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO_4-H_2O system to high concentration from 0 to 250°C. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 2503-2518.

Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B., Tardy, Y., 1983. Geochemistry of brines of the Chott-el-Jerid in southern Tunisia - Application of Pitzers equations. Chem. Geol., 39, 165-178.

Guy, C., Schott, J., Destrigneville, C., Chiappini, R., 1992. Low temperature alteration of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 4169-4189.

Hawkesworth, C. J., Elderfield, H., 1978. The strontium isotopic composition of interstitial waters from Sites 245 and 336 of the Deep Sea Drilling Project. Earth Planet. Sci. Lett., 40, 423-432.

Han, X., Suess, E., Huang, Y., Wu, N., Bohrmann, G., Su, X., Eisenhauer, A., Rehder, G., Fang, Y., 2008. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea. Mar. Geol., 249, 243-256.

Hanor, J.S., 1994. Origin of saline fluids in sedimentary basins. Geological Society, London, Special Publications, 78, 151-174.

Hoareau, G., 2009. Relations sulfates/carbonates dans les sédiments marins: étude sédimentologique du delta Éocène du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données ODP/IODP. PhD Thesis, University of Toulouse, France, 344p.

Hoareau, G., Monnin, C., Odonne, F., 2009. A study of celestine equilibrium in marine sediment porewaters from the entire ODP/IODP data base. Geochim. Cosmochim. Acta, in revision.

Huguen, C., Foucher, J.P., Mascle, J., Ondréas, H., Thouement, M., Gontharet, S., Stadnitskaia, A.,. Pierre, C., Bayon, G., Loncke, L., Boetius, A., Bouloubassi, I., de Lange, G., Caprais, J.C., Fouquet Y., Woodside, J., Dupré S. and the NAUTINIL Scientific Party, 2009. Menes caldera, a highly active site of brine seepage in the Eastern Mediterranean sea: “In situ” observations from the NAUTINIL expedition (2003). Mar. Geol., 261, 138-152.

Kastens, K.A., Mascle, J., Auroux, C., et al., 1987. Proc. ODP, Init. Repts., 107: College Station, TX (Ocean Drilling Program).

Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwall, P. K., Perkins, E. H., DeBraal, J. D., 1988. SOLMINEQ: a computer program for geochemical modelling of water rock interactions. Invest. Rep. Wat. Resour. U.S. Geol. Surv., No. 88-4277.

Klein-BenDavid, O., Sass, E., Katz, A., 2004. The evolution of marine evaporitic brines in inland basins: The Jordan-Dead Sea Rift valley. Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 1763-1775.

Martin, J.B., 1994. Diagenesis and hydrology at the New Hebrides forearc and intra-arc Aoba basin. In Greene, H.G., Collot, J.-Y., Stokking, L.B., et al. (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 134. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 109-130.

Moller, N., 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO_4-H_2O system to high temperature and concentration. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 821-837.

Monnin, C., 1990. The influence of pressure on the activity coefficients of the solutes and on the solubility of minerals in the system Na-Ca-Cl-SO_4-H_2O to 200°C and 1 kbar and to high NaCl concentration. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 3265-3282.

Monnin, C., 1994. Density calculation and concentration scale conversions for natural waters. Comput. Geosci., 20, 1435-1445.

Monnin, C., 1999. A thermodynamic model for the solubility of barite and celestine in electrolyte solutions and seawater from 0 to 200°C and to 1kbar. Chem. Geol. 153, 187-209.

Monnin, C., Cividini, D., 2006. The saturation state of the world's ocean with respect to (Ba, Sr)SO_4 solid solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 70, 3290-3298.

Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T. and Dehairs, F., 1999. The marine barite saturation state of the world's ocean. Mar. Chem., 65, 253-261

Monnin, C., Balleur, B. and Goffe B., 2003. A thermodynamic investigation of sulfate and calcium sulfate stability in sediments at an oceanic ridge axis (Juan de Fuca, ODP legs 139 and 169). Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 2965-2976.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resour. Invest. Rep. (U.S. Geol. Surv.), 99-259.

Playà, E., Cendón, D.I., Travé, A., Chivas, A.R., García, A., 2007. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at similar to 70 ka. Sed. Geol., 201, 267-285.

Pribnow, D.F.C., Kinoshita, M., Stein, C.A., 2000. Thermal data collection and heat flow recalculations for ODP Legs 101-180. Institute for Joint Geoscientific Research, GGA, Hannover, Germany, 0120432. Available from World Wide Web: <http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>.

Shipboard Scientific Party, 1992. Site 863. In Behrmann, J.H., Lewis, S.D., Musgrave, R.J., et al. (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 141. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 343-446.

Shipboard Scientific Party, 2000. Leg 182 summary. In Feary, D.A., Hine, A.C., Malone, M.J., et al. (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 182. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 1-58.

Shipboard Scientific Party, 2002a. Site 1201. In Salisbury, M.H., Shinohara, M., Richter, C., et al., (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 195. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 1-63

Shipboard Scientific Party, 2002b. Leg 195 Summary. In Salisbury, M.H., Shinohara, M., Richter, C., et al., (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 195. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 1-63

Shipboard Scientific Party, 2002c. Site 1198. In Isern, A.R., Anselmetti, F.S., Blum, P., et al. (Eds.), Proc. ODP, Init. Repts., 194: College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 1-75.

Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. Paleogeogr., Paleoclimat., Paleoecol. 132, 97-118.

Tazaki, K., Fyfe, W.S., 1992. Diagenetic and hydrothermal mineral alteration observed in Izu-Bonin deep-sea sediments. In Taylor, B., Fujioka, K., et al. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 126. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 101-112.

Torfstein, A., Gavrieli, I., Katz, A., Kolodny, Y., Stein. M., 2008. Gypsum as a monitor of the paleo-limnological-hydrological conditions in Lake Lisan and the Dead Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 72, 2491-2509.

Zheng, Y., Froelich, P.N., Torres, M.E., Dia, A.N., 1995. Stable isotopes ($^{18}O/^{16}O$) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in pore fluids of the Chile triple junction accretionary prism: implications for diagenesis and fluid migration. In Lewis, S.D., Behrmann, J.H., Musgrave, R.J., and Cande, S.C. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 141: College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 313-320.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La détermination des mécanismes généraux qui gouvernent les interactions entre minéraux, eaux et matière organique des sédiments est un objectif majeur dans l'étude de la diagenèse précoce. En provoquant des transformations physiques et chimiques importantes des sédiments, la diagenèse efface les marqueurs paléoenvironnementaux qu'ils ont enregistrés lors de leur dépôt. Remonter à ces marqueurs, en s'affranchissant de l'altération liée à la diagenèse, nécessite de mieux la caractériser (Curtis, 1995). A l'heure actuelle, le comportement de nombreux minéraux au cours de l'enfouissement des sédiments reste encore mal connu, malgré les importantes avancées de la recherche dans les dernières décennies.

Ce travail de thèse a porté sur la caractérisation du comportement de minéraux d'importance majeure dans les sédiments marins pendant la diagenèse précoce : les carbonates et les sulfates. En effet, il est apparu que les modèles diagénétiques courants ne sont à même de prédire avec précision dans quelles conditions de la diagenèse ces minéraux précipitent ou se dissolvent.

On trouve un écho de ce problème dans les nombreuses études qui utilisent des marqueurs paléoenvironnementaux puisque l'enregistrement sédimentaire se fait, entre autres, dans les carbonates (par exemple les foraminifères ou les nannofossiles) et les sulfates (par exemple la barytine biogénique. La diagenèse précoce des carbonates et des sulfates a également un impact direct sur la composition de l'eau des océans et indirectement sur le cycle global du carbone, puisque les carbonates des sédiments marins représentent le plus gros réservoir de carbone de la surface terrestre (Berner et Berner, 1996), les sulfates formant une composante du cycle biogéochimique du soufre (Paytan et al., 1998).

Pour mener à bien l'étude des relations entre ces minéraux dans les sédiments, nous avons adopté deux démarches distinctes, mais complémentaires, d'un côté une étude d'un cas de terrain et de l'autre une approche quantitative de modélisation des interactions eaux-roches.

Lors de l'étude sédimentologique et minéralogique des formations du delta du Sobrarbe, nous avons pu mettre en évidence l'extrême complexité des relations entre sulfates et carbonates lors de la diagenèse d'enfouissement. Nous avons montré, par l'observation des relations pétrographiques entre les minéraux, que l'évolution des conditions de la diagenèse avec l'enfouissement de la série a mené à la formation alternée de plusieurs ciments carbonatés et sulfatés. La formation des sulfates semble directement découler de la formation des carbonates. Ainsi, après la formation des concrétions dolomitiques, liée à la méthanogenèse, certaines traces de bioturbations que l'on trouve dans ces concrétions ont été le siège de la précipitation de barytine. Le baryum nécessaire à leur formation a probablement été fourni par le processus de dolomitisation lui-même. De même, le Sr nécessaire à la formation de célestine a été fourni par la recristallisation des phases carbonatées des sédiments.

Une autre observation est l'importance du contexte tectonique local sur la diagenèse. Dans le bassin d'Ainsa, la mise en place des chevauchements a facilité la migration d'eaux interstitielles sur des distances plurikilométriques. Ainsi, la tectonique est probablement responsable de la formation de tous les sulfates que nous avons observé, en ayant provoqué la migration d'eaux riches en sulfate dans le delta, mais également dans le reste du bassin. De nombreuses fractures tectoniques, qui recoupent les marnes de pente deltaïque, sont ainsi comblées par de la calcite et de la célestine mises en place pendant la fracturation. La signature géochimique de ces calcites est similaire à celle de la matrice carbonatée des sédiments. Cela montre qu'un ou plusieurs évènements tectoniques ont provoqué une recristallisation importante des carbonates dans les marnes. La faible granulométrie et la teneur élevée en argiles des sédiments étudiés n'a donc pas été un obstacle à la migration de

fluides extérieurs, d'origine plus profonde. La fracturation a peut être favorisé leur migration. Par ailleurs, la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur des sédiments du bassin enfouis plus profondément montre que des ciments précoces comparables sont préservés dans tout le bassin. C'est le cas des dolomites, présentes sous la forme de concrétions (delta et bassin) ou de bancs (bassin) enrichis en P, Fe et Mn.

Cette étude sédimentologique et minéralogique du delta a soulevé plusieurs questions auxquelles nous avons apporté des éléments de réponse mais pas encore de conclusion définitive. Malgré une étude géochimique détaillée, les mécanismes de formation des concrétions dolomitiques restent ainsi mal définis. En particulier, l'origine de leur enrichissement en phosphore et leur profondeur de formation n'est pas déterminée. Cependant, la plus grosse incertitude porte sur la composition des fluides à l'origine de la formation des carbonates et sulfates, ce qui empêche encore de pouvoir contraindre avec précision les conditions de la diagenèse et les mécanismes de mise en place des ciments.

Pour établir ces mécanismes de manière claire, nous avons suivi une approche différente de l'étude de sédiments dont les eaux interstitielles ont disparu depuis longtemps. Nous sommes alors partis de la composition d'eaux interstitielles de sédiments telle celles fournies par les divers programmes de forage océaniques (ODP et IODP) et nous avons calculé les conditions de la stabilité des minéraux grâce au calcul de l'état de saturation des eaux interstitielles. Les indices de saturations des minéraux indiquent en effet quels sont les conditions dans lesquels ceux-ci peuvent se dissoudre, précipiter ou rester à l'équilibre. Pour cela, nous avons utilisé l'intégralité de la base de données de composition des eaux interstitielles ODP/IODP, qui rassemble les résultats de 20 ans de forages océaniques réalisés dans toutes les mers du globe dans des environnements géologiques très variés. Les indices de saturation des sulfates (célestine, barytine, gypse, anhydrite) ont été calculés avec un modèle thermodynamique de haute précision dans le système Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Cl-SO_4-H_2O, alors que ceux des carbonates (calcite, aragonite) ont été calculés à l'aide d'un modèle adapté à l'eau de mer standard. L'intérêt d'une telle démarche est d'étudier les conditions de stabilité des minéraux dans des environnements marins variés et représentatifs de diverses conditions de diagenèse, afin d'en déduire des mécanismes généraux. Les résultats de cette approche sont nombreux. Nous avons poussé l'étude de la célestine et du gypse. Les résultats pour la barytine restent à exploiter.

Nous avons ainsi dégagé les grandes lignes des mécanismes de la formation de la célestine dans les sédiments marins. On a montré que la saturation des eaux interstitielles par ce minéral (que l'on trouve dans 10% des 560 puits ODP-IODP que nous avons étudiés) est beaucoup plus fréquente que ce que la seule étude disponible à ce jour avait montré. Comme l'eau de mer est largement sous-saturée par rapport à la célestine, l'équilibre est atteint là où l'augmentation en Sr et/ou en sulfate est importante. La saturation est donc généralement atteinte dans les sédiments carbonatés et pauvres en matière organique, où une intense recristallisation des carbonates libère de grandes quantités de Sr dans les eaux interstitielles. Ces résultats peuvent expliquer simplement la présence de célestine dans ce type de sédiments, là où de nombreuses études ont proposé des explications floues. Les résultats indiquent également, pour la première fois de manière quantitative, que la saturation peut être atteinte en relation avec la présence de saumures riches en sulfate. Ce résultat renforce notre interprétation de la présence de célestine dans le delta du Sobrarbe.

On ne trouve pas de gypse dans les concrétions des marnes du delta du Sobrarbe, mais le modèle a fourni son indice de saturation dans les eaux interstitielles de la base de données ODP/IODP. Tout comme la célestine, l'eau de mer de fond est très sous-saturée par rapport à ce minéral, qui est habituellement observé en contexte évaporitique. Néanmoins, l'équilibre dans les sédiments marins est atteint aux sites où on observe une importante augmentation de

la concentration en sulfates et/ou en Ca dans les eaux interstitielles. La majorité des eaux interstitielles à l'équilibre avec le gypse ont été prélevées dans des sédiments présentant des couches de gypse évaporitique ou des saumures dérivés d'évaporites. La saturation peut cependant être atteinte dans des eaux de salinité comparable à celle de l'eau de mer, mais dans des sédiments riches en matériel volcanique dont l'altération diagénétique libère de grandes quantités de Ca. On trouve ainsi au Puits 834 des concentrations de Ca dans les eaux de pores 50 fois supérieures à celle de l'eau de mer.

L'indice de saturation de la barytine a aussi été calculé par cette même approche, mais les résultats sont beaucoup plus complexes à interpréter. En effet, les données de concentration de Ba des eaux interstitielles sont moins nombreuses que celles de Sr et de Ca, mais également beaucoup plus dispersées. De plus, si la barytine est la principale phase porteuse du Ba dans la colonne d'eau, le comportement du Ba dans les sédiments marins est également contrôlée par d'autres phases. L'étude complète de la géochimie du baryum dans l'environnement marin reste à faire.

Pour les carbonates (aragonite et calcite), on ne dispose pas d'un modèle du système carbonaté dans l'environnement marin aussi performant que celui pour les sulfates. Nous avons utilisé pour les eaux interstitielles un modèle qui a été construit pour l'eau de mer standard. Les calculs, qui se veulent exploratoires, ont uniquement été faits pour les sites où l'équilibre avec la célestine est atteint, dans le but de déterminer si le mécanisme de la recristallisation des carbonates pendant la diagenèse peut être mis en évidence par des calculs d'équilibre chimique. Malheureusement, la précision du modèle thermodynamique utilisé pour les carbonates est moindre que celle du modèle utilisé pour les sulfates. De plus, les paramètres du système carbonaté (pH et alcalinité) mesurés en routine pendant les legs ODP/IODP souffrent de sérieuses incertitudes de mesures et de définition. Tous ces écueils font que les indices de la recristallisation des carbonates, définis par la sous-saturation de l'aragonite et l'équilibre de la calcite, ne sont observés que là où les eaux interstitielles ont une composition proche de l'eau de mer, pour laquelle le modèle a été crée. Mais les résultats sont trop erratiques pour pouvoir y accorder une grande fiabilité.

En résumé, deux approches ont donc été suivies pour étudier les mécanismes de la diagenèse précoce et les relations sulfates/carbonates dans les sédiments marins. L'étude des paragenèses minérales du delta du Sobrarbe a permis de proposer un ordre de précipitation des phases diagénétiques, et de là une image de l'évolution des conditions de la diagenèse dans le temps. La possibilité d'observer facilement, sur le terrain et en lame mince, les relations réciproques entre les minéraux, les couches ou les structures tectoniques a facilité le lien entre les conditions de la diagenèse et le contexte géologique local

L'approche quantitative suivie dans la deuxième partie de la thèse s'appuie sur des données d'eaux interstitielles provenant d'environnements sédimentologiques représentant la grande variabilité des contextes géologiques. Pour les sulfates, l'utilisation d'un modèle thermodynamique représentant les eaux marines de manière certes simplifiée, mais permettant des calculs précis, a permis de mettre en évidence les règles régissant la stabilité de la célestine et du gypse dans les sédiments marins. On a pu mettre en évidence le rôle des processus comme la recristallisation des carbonates ou encore l'altération du matériel volcanique, ainsi que celui de l'influence de fluides de salinités élevées. On en a ainsi tiré des règles qualitatives qui ont permis d'apporter un éclairage nouveau sur les mécanismes de la formation des minéraux que l'on trouve dans les concrétions carbonatées d'Ainsa et sur la diagenèse qui y est enregistrée.

Plusieurs points mériteraient une étude plus approfondie :

- dans le cadre de l'étude du bassin d'Ainsa, une étude diagénétique intégrée à l'ensemble du bassin permettrait d'avoir un aperçu du rôle exact de la tectonique compressive

sur l'enregistrement de la diagenèse. La taille réduite du bassin, son confinement progressif avec le temps, sont autant d'éléments qui permettraient de définir un modèle d'évolution de la diagenèse en contexte de bassin d'avant-pays actif.

- de manière plus spécifique, les mécanismes gouvernant la formation de dolomite pendant la diagenèse précoce n'ont pu être abordés qu'à travers l'étude diagénétique du delta du Sobrarbe. Malgré de nombreuses analyses minéralogiques, géochimiques ou isotopiques, nous n'avons pas pu déterminer de manière précise quels paramètres ont présidé à la formation de la dolomite, en particulier le rôle des circulations et de la composition des fluides sur la formation des concrétions. En parallèle, le nombre d'études consacrées à la dolomitisation précoce dans les sédiments marins, utilisant le calcul de la stabilité de la dolomite, est extrêmement réduit (e.g. Compton, 1988 ; Moore et al., 2004). En tenant compte de toutes les incertitudes liées à la description du système carbonaté dans l'environnement marin, en particulier la définition de l'alcalinité et du pH, il serait particulièrement intéressant d'utiliser pour la dolomite, la même démarche que celle utilisée pour la célestine, la barytine, le gypse, l'aragonite et la célestine dans les sédiments ODP/IODP. Cette démarche passe par la construction d'un modèle thermodynamique adapté aux compositions particulières des eaux interstitielles des sédiments, qui souvent n'ont plus qu'une lointaine relation avec l'eau de mer de départ.

Enfin, le présent travail illustre quelques cas d'équilibre chimique entre eaux et minéraux dans l'environnement naturel.

BIBLIOGRAPHIE

Adams, J.F. et Rhodes, M.L., 1960. Dolomitization by seepage refluxion. AAPG Bulletin, 44, 1912-1920.

Aharon, P., Kolodny, Y. et Sass, E., 1977. Recent hot brine dolomitization in the ASolar LakeB, Gulf of Elat; isotopic, chemical, and mineralogical study. Journal of Geology, 85, 27-48.

Al-Aasm, I.S., Taylor, B.E. et South, B., 1990. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. Chemical Geology, 80, 119-125.

Alderman, A.R. et Skinner, H.C., 1957. Dolomite sedimentation in the southeast of South Australia. American Journal of Science, 255, 561-567.

Ando, A., Kawahata, H. et Kakegawa, T., 2006. Sr/Ca ratios as indicators of varying modes of pelagic carbonate diagenesis in the ooze, chalk and limestone realms. Sedimentary Geology, 191, 37-53.

Andrews-Speed, C.P., Oxburgh, E.R., Cooper, B.A., 1984. Temperatures and depth-dependent heat flow in the Western North Sea. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 68, 1764-1781.

Arndt, S., Brumsack, H.-J. et Wirtz, K.W., 2006. Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 408-425.

Arndt, S., Hetzel, A, Brumsack H.J., 2009. Evolution of organic matter degradation in Cretaceous black shales inferred from authigenic barite: A reaction-transport model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 2000-2022.

Arvidson, R.S. et Mackenzie, F.T., 1999. The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. American Journal of Science, 298, 257-298.

Badiozamani, K., 1973. The dorag dolomitization model - application to the middle Ordovician of Wisconsin. Journal of Sedimentary Petrology, 43, 965-984.

Baker, P.A. et Bloomer, S.H., 1988. The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta, 52, 335-339.

Baker, P.A. et Kastner, M., 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. Science 213, 214-216.

Baker, P.A., Gieskes, J.M. et Elderfield, H., 1982. Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments: evidence from Sr^{2+}/Ca^{2+} ratios and interstitial dissolved Sr^{2+} data. Journal of Sedimentary Petrology, 52, 71-82.

Bakker, R.J., 2003. Package *FLUIDS* 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. Chemical Geology, 194, 3-23.

Bathurst, R. G., 1975. Carbonate sediments and their diagenesis. Developments in Sedimentology. Elsevier, New-York, 658 p.

Bentham, P.A., Burbank, D.W. et Puigdefabregas, C., 1992. Temporal and spatial controls on the alluvial architecture of an axial drainage system: Late Eocene Escanilla Formation, southern Pyrenean foreland basin: Spain. Basin Research, 4, 335-352.

Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. Journal of Sedimentary Petrology, 51, 359-365.

Berner, E.K. et Berner, R.A., 1996. Global Environment. Prentice-Hall, Upper Saddle River, $2^{ème}$ édition, 365 p.

Bitzer, K., Travé, A., Carmona, J.M. et Calvet, F., 1998. Fluid flow in foreland basins during emplacement of thrust sheets: modelling the south-Pyrenean Ainsa basin. Bulletin de la Société géologique de France, 5, 627–634.

Bjørlykke, K. et Gran, K., 1994. Salinity variations in North Sea formation water: implications for largre-scale fluid movements. Marine and Petroleum Geology, 11, 5-9.

Bréhéret, J.-G. et Delamette, M., 1989. Les nodules barytiques d'âge crétacé moyen dans le domaine vocontien (SE France), marqueurs de discontinuités sédimentaires en série marneuse de bassin. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, 308, 1369-1374.

Bréhéret, J.G. et Brumsack, H.J., 2000. Barite concretions as evidence of pauses in sedimentation in the Marnes Bleues Formation of Vocontian Basin (SE France). Sedimentary Geology, 130, 205-228.

Bréhéret, J.-G., Hanzo, M., El Albani, A. et Iatzoura, A., 2004. Impact de la vie benthique sur la genèse de nodules calcaires dans les black shales, 336, 1355-1362.

Breton, G., 2006. Paramoudras. et autres concrétions autour d'un terrier. Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris, 43, 18-43.

Broecker, W.S., 1973. Interstitial Water Studies, Leg 15, Introduction and Summary. In Heezen, B.C., MacGregor, I.D. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 20, Washington (U.S. Government Printing Office), pp. 751-755.

Brookins, D. G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: Lipin, B.R. et McKay, G.A. (Eds.), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Geological Society of America. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 21, 201-225.

Brumsack, H.-J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. Geologische Rundschau, 78, 851-882.

Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of Recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 232, 344-361

Brumsack, H.-J. et. Wirtz, K.W., 2006. Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). Geochimica et Cosmochimica Acta , 70, 408-425.

Callot, P., Odonne, F., Debroas, E.-J., Maillard, A., Dhont, D., Basile et C., Hoareau, G., 2009. Three-dimensional architecture of submarine slide surfaces and associated soft-sediment deformation in the Lutetian Sobrarbe deltaic complex (Ainsa, Spanish Pyrenees). Sedimentology, 5, 1226-1249.

Calvert, S.E. et Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. Marine geology, 113, 67-88.

Chafetz, H.S. et Rush, P.F., 1994. Diagenetically altered sabkha-type Pleistocene dolomite from the Arabian Gulf. Sedimentology, 41, 409-421.

Chang, L.L.Y., Howie, R.A. et Zussman, J., 1998. Rock-forming minerals. Volume 5B, Non-silicates: sulfates, carbonates, phosphates, halides. London : The geological Society (2nd ed), 383 p.

Choquette, P.W. et James, N.P., 1990. Limestones-the burial diagenetic environment. In: McIlreath, I.A. et Morrow, D.W. (Eds.), Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series, vol. 4. Geological Association of Canada, St. John's, pp. 75-112.

Choukroune, P. et l'Équipe Ecors, 1989. The ECORS Pyrenean deep seismic profile reflection data and the overall structure of an orogenic belt, Tectonics, 8, 23–39.

Clari, P., Dela Pierre, F., Martire, L. et Cavagna, S., 2009. The Cenozoic CH_4-derived carbonates of Monferrato (NW Italy): A solid evidence of fluid circulation in the sedimentary column. Marine Geology, 265, 167-184.

Clark, D.N., 1980. The diagenesis of Zechstein carbonate sediments. In: Fuchtbauer, H. et Peryt, T. (Eds.), The Zechstein Basin with Emphasis on Carbonate Sequences, E. Schweizerbart'sche VbH. Contributions to Sedimentology, 9, pp. 167-203.

Claypool, L.E. et Kaplan, I.,R., 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. In Kaplan, I.R (Ed.), Natural Gases in marine sediments, Plenum Press, pp. 99-139.

Coelho, J., 2006. GEOISO - A Windows™ program to calculate and plot mass balances and volume changes occurring in a wide variety of geologic processes. Computers & Geosciences, 32, 1523-1528.

Coleman, M.L., 1993. Microbial processes: controls on the shape and composition of carbonate concretions. Marine Geology, 113, 127-140.

Coleman, M.L. et Raiswell, R., 1981. Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of NE England. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 329-340.

Colley, S., Thomson J., Wilson T.R.S. et Higgs N.C., 1984. Post-depositional migration of elements during diagenesis in brown clay and turbidite sequences in the North East Atlantic. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1223-1235.

Compton, J.S., 1988. Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite. Geology, 16, 318-321.

Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. Chemical Geology, 104, 1-37.

Coplen, T.B., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. Chemical Geology 72, 293-297.

Criss, R.E., Cooke, G.A. et Day, S.D., 1988. An organic origin for the carbonate concretions of the Ohio Shale. U.S. Geological Survey Bulletin, 1836, 1-21.

Curtis, C.D., 1987. Inorganic geochemistry and petroleum exploration. In: Brooks, J. et Welte, D. (Eds.), Advances in Petroleum Geochemistry, vol. 2. Academic Press, London, pp. 91-141.

Curtis, C.D., 1995. Post-depositional evolution of mudstones l: early days and parental influences. Journal of the Geological Society, London, 152, 577-586.

Curtis, C.D., Petrowski, C., Oertel, G., 1972. Stable carbon isotope ratios within carbonate concretions : A clue to place and time of formation. Nature, 235, 98-100.

Dahlstrom, C.D., 1970. Structural geology in the eastern margin of the Canadian Rocky Mountains. Bulletin of Canadian Petroleum Geologists, 18, 332-406.

Das Gupta, K., et Pickering, K.T., 2008. Petrography and temporal changes in petrofacies of deep-marine Ainsa-Jaca basin sandstone systems, early and middle Eocene, Spanish Pyrenees. Sedimentology, 55, 1083-1114.

De Gibert, J.M., Rejas, M., Taberner, C., Mata, P., Díaz-del-Río, V., Somoza, L., 2005. An alternative interpretation for the carbonate ‘‘chimneys’’ from The Gulf of Cádiz as concretions around burrows. Geophysical Research Abstracts, 7, 03169.

Dean, W.E. et Schreiber, B.C., 1978. Authigenic barite, Leg 41 Deep Sea Drilling Project. In: Lancelot, Y., Seibold, E., et al. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 41. U.S. Gov. Print. Off., Washington, D.C., pp. 915-931.

Dean, W.E., Leinen, M. et Stow, D.A.V., 1985. Classification of deep-sea, fine-grained sediments Journal of Sedimentary Research; 55, 250-256

De Boever, E., Swennen, R. et Dimitrov., L., 2006. Lower Eocene carbonate cemented chimneys (Varna, NE Bulgaria): Formation mechanisms and the (a)biological mediation of chimney growth? Sedimentary Geology, 185, 159-173.

Debroas, E.J., 1987. Modèle de bassin triangulaire à l’intersection de décrochements divergents pour le fossé albo-cénomanien de la Ballongue (zone nord pyrénéenne, France). Bulletin de la Société géologique de France, 3, 887–898.

Debroas, E.J., 1990. Le Flysch noir albo-cénomanien témoin de la structuration albienne à sénonienne de la zone nord pyrénéenne en Bigorre (Hautes Pyrénées, France). Bulletin de la Société géologique de France, 6, 273–285.

DeFederico, A., 1981. La sedimentacion de talud en el sector occidental de la cuenca Paleogena de Ainsa. Universidat Autonoma de Barcelona Publicaciones de Geologia 12, 270 pp.

Deffeyes, K.S., Lucia, F.J. et Weyl, P.K., 1965. Dolomitization of recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles. In: Pray, L.C., Murray, R.C. (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis. SEPM Special Publication,13, pp. 71-88.

Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the sulfate cycle in the open ocean. Earth and Planetary Science Letters 49, 528-550.

Delaney, M.L. et Anderson, L.D., 1997. Phosphorus geochemistry in Ceara Rise sediments. In Shackleton, N.J., Curry, W.B., Richter, C., and Bralower, T.J. (Eds.), Proceedings ODP, Scientific Results, 154. College Station, TX (Ocean Drilling Program), 475–482.

D'Hondt, S., et al., 2004. Distributions of Microbial Activities in Deep Subseafloor Sediments, Science, 306, 2216-2221.

Dickson, A. G et Millero, F. J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. Deep-Sea Research, 34, 1733-1743.

Dreyer, T., Corregidor, J., Arbues, P., et Puigdefabregas, C., 1999. Architecture of the tectonically influenced Sobrarbe deltaic complex in the Ainsa Basin, northern Spain. Sedimentary Geology, 127, 127-169.

Dreyer, T., Fält, L.M., Høy, T., Knarud, R., Steel, R.J. et Cuevas, J.L., 1993. Sedimentary architecture of field analogues for reservoir information (SAFARI): a case study of the fluvial Escanilla Formation, Spanish Pyrenees. In: Flint, S., Bryant, I.D. (Eds.), The Geological Modelling of Hydrocarbon Reservoirs and Outcrop Analogues. International Association of Sedimentologists Special Publication, 15, 57-80.

Elderfield, H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 57, 71-90.

Elderfield, H. et Gieskes, J.M., 1982. Sr-isotopes in interstitial waters of marine sediments from DSDP cores. Nature, 300, 493-497.

Esteban, M. et Taberner, C., 2003. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines Journal of Geochemical Exploration 78-79, 355-359

Eugster, H.P. et Hardie, L.A., 1978. Saline Lakes. In: Lerman, A. (Ed.), Lakes; Chemistry, Geology, Physics. Springer, New York, pp. 237–293.

Farrel, S.G., 1984. Slope processes and tectonism in Eocene marine sediments of the Ainsa basin, Spanish Pyrenees. PhD thesis, University of Wales.

Farrell, S.G., Williams, G.D. et Atkinson, C.D., 1987. Constraints on the age of movements of the Montsech and Cotiella thrusts, south central Pyrenees, Spain. Journal of the Geological Society of London, 144, 907-914.

Feistner, K.W.A., 1989. Petrographic examination and re-interpretation of concretionary carbonate horizons from the Kimmeridge Clay, Dorset. Journal of the Geological Society of London, 146, 345-350.

Fitzgerald, P.G., Muñoz, J.A., Coney, P.J. et Baldwin, S.L., 1999. Asymmetric exhumation across the Pyrenean orogen: implications for the tectonic evolution of a collisional orogen. Earth and Planetary Science Letters, 173, 157-170.

Friedman, I. et O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Fleicher, M. (Ed.), Data of Geochemistry, US Geological Survey, Professional Paper, 440-KK, KK1-KK12.

Friis, K., Najjar, R. G., Follows, M. J., Dutkiewicz, S., Kätzinger, A. et Johnson, K. M., 2006. Dissolution of calcium carbonate: observations and model results in the North Atlantic. Biogeoscience Discussions, 3, 1715-1738.

Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath G.R. et Devries, T., 1982. The marine phosphorus cycle. American Journal of Science, 282, 474-511.

Froelich, P.N., Kim, K.H., Jahnke, R., Burnett, W.C., Soutar, A. et Deakin, M., 1983. Porewater fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, 1605-1612.

Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A. Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. et Maynard V., 1979. Early oxidation of organic

matter in pelagic sediments of the equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1075-1090.

Garcia, D., Joseph, P., Maréchal, B. et Moutte, J., 2004a. Patterns of geochemical variability in relation to turbidite facies in the Grès d'Annot Formation. Geological Society, London, Special Publications, 221, 349-365.

Garcia, D., Ravenne, C., Maréchal, B. et Moutte, J., 2004b. Geochemical variability induced by entrainment sorting: quantified signals for provenance analysis. Sedimentary Geology, 171, 113-128.

Gautier, D.L., 1982. Siderite concretions: indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). Journal of Sedimentary Petrology, 52, 859-871.

Gawthorpe, R. L., Hall, M., Sharp, I. et Dreyer,T., 2000. Tectonically enhanced forced regressions: examples from growth folds in extensional and compressional settings, the Miocene of the Suez rift and the Eocene of the Pyrenees. Geological Society, London, Special Publications, 172, 177-191.

Gieskes, J.M., 1975. Chemistry of interstitial waters of marine sediments. Annual Reviews of Earth and Planetary Science, 3, 433-453.

Gieskes, J.M., 1983. The chemistry of interstitial waters of deep-sea sediments: interpretation of Deep Sea drilling data. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), Chemical Oceanography, vol. 8. Academic Press, London, pp. 221– 269.

Gieskes, J. M., et Peretsman, G., 1986. Water chemistry procedures aboard JOIDES 35 Resolution - some comments. ODP Technical Note 5. Ocean Drilling Program, College Station, TX.

Gieskes, J.M., Elderfield, H., et Palmer, M.R, 1986. Strontium and its isotopic composition in interstitial waters of marine carbonate sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 77, 229-235.

Gieskes, J.M., Gamo, T. et Brumsack, H., 1991. Chemical methods for interstitial water analysis aboard JOIDES Resolution. ODP Technical Note 15. Ocean Drilling Program, College Station, TX.

Goldberg, T., Mazumdar, A., Strauss, H., Shields, G., 2006.Insights from stable S and O isotopes into biogeochemical processes and genesis of Lower Cambrian barite-pyrite concretions of South China. Organic Geochemistry, 37, 1278-1288.

Goldhaber, M.B., 2002. Sulfur-rich sediments. In MacKenzie, F.T. (Ed.), Treatise on Geochemistry, 7, pp. 257-288.

Goldstein, R. H. et Reynolds, T. J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM (Society for Sedimentary Geology), Short Course Notes 31, 199 p.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., et al., 2004. A geologic time scale 2004. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 610 p.

Grant, J.A., 1986. The *Isocon* diagram - a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration, Economic Geology, 81, 1976-1982.

Grant, J.A., 2005. *Isocon* analysis: a brief review of the method and applications, Physics and Chemistry of the Earth, 30, 997-1004.

Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. Chemical Geology, 2, 47-55.

Hawkesworth, C. J. et Elderfield, H., 1978. The strontium isotopic composition of interstitial waters from Sites 245 and 336 of the Deep Sea Drilling Project. Earth and Planetary Science Letters, 40, 423-432.

Hampt, G. et Delaney, M.L., 1997. Influences on calcite Sr/Ca records from Ceara Rise and other regions: distinguishing ocean history and calcite recrystallization. In Shackleton, N.J., Curry, W.B., Richter, C. et Bralower, T.J. (Eds.), Proceedings ODP, Scientific Results, 154. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp 491-500.

Hanor, J.S., 1994. Origin of saline fluids in sedimentary basins. Geological Society, London, Special Publications, 78, 151-174.

Hanor, J.S., 2000. Baryte-celestine geochemistry and environments of formation. In Alpers, C., Jambor J. et Norstrom, K. (Eds), Sulfate minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40. Mineralogical Society of America, 193-275

Hanshow, B.B., Back, W. et Deike, R.G., 1971. A geochemical hypothesis of dolomitization by ground water. Economic Geology, 66, 710-724.

Hardie, L.A., 1987. Dolomitization; a critical view of some current views. Journal of Sedimentary Petrology, 57, 166-183.

Harvie, C.E., Møller, N. et Weare, J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na–K–Mg–Ca–H–Cl–SO4–OH–HCO3–CO3–CO3–H2O system to high ionic strengths at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 723-752.

He, S. et Morse, J.W., 1993. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO4 solutions from 0 to 90°C. Geochimica et Cosmochimica. Acta, 57, 3533-3554.

Heard, T.G. et Pickering, K.T., 2008. Trace fossils as diagnostic indicators of deep-marine environments, middle Eocene Ainsa-Jaca basin, Spanish Pyrenees. Sedimentology, 55, 809-844.

Heard, T.G., Pickering, K.T. et Robinson, S.A., 2008. Milankovitch forcing of bioturbation intensity in deep-marine thin-bedded siliciclastic turbidites. Earth and Planetary Science Letters, 272, 130-138.

Heasley, E.C., Worden, R.H. et Hendry, J.P., 2000. Cement distribution in a carbonate reservoir: recognition of a palaeo oil-water contact and its relationship to reservoir quality in the Humbly Grove field, onshore UK. Marine and Petroleum Geology, 17, 639-645.

Helz, G. R. et Holland, H. D.,1965. The solubility and geologic occurrence of strontianite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 29, 1303-1315.

Hendry, J.P., 2002. Geochemical trends and palaeohydrological significance of shallow burial calcite and ankerite cements in Middle Jurassic strata on the East Midlands Shelf (onshore UK). Sedimentary Geology, 151, 149-176.

Hendry, J.P., Taberner, C., Marshall, J.D., Pierre, C. et Carey, P.F., 1999. Coral reef diagenesis records pore-fluid evolution and paleohydrology of a siliciclastic basin margin succession (Eocene South Pyrenean Foreland Basin, northeast Spain). Geological Society of America Bulletin, 111, 395- 411.

Heydari, E., 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H2S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 81, 26-45

Hoareau, G., 2006. Concrétions carbonatées dans le delta Eocène du Sobrarbe (Pyrénées espagnoles) : évidence de mouvements de fluides dans les sédiments. Rapport de Master, Université Paul Sabatier.

Hoareau, G., Odonne, F., Debroas, E.-J., Maillard, A., Monnin, C. et Callot, P., 2009. Dolomite concretions in the Eocene Sobrabe delta: fluid circulation above a submarine slide scar infilling. Marine and Petroleum Geology, 26, 724-737.

Hollis, C. et Walkden, G., 1996. The use of burial diagenetic calcite cements to determine the controls upon hydrocarbon emplacement and mineralization on a carbonate platform, Derbyshire, England. In Strogen, P., Somerville, I.D. et Jones, G.L. (Eds.), Recent Advances in Lower Carboniferous Geology. Geological Society Special Publication, vol. 107. Geological Society, London, pp.35- 49.

Hudson, J. D. et Anderson, T. F., 1989. Ocean temperatures and isotopic compositions through time. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 80, 183-192.

Hudson, J.D., Coleman, M.L., Barreiro, B.A. et Hollingworth, N.T.J., 2001. Septarian concretions from the Oxford Clay (Jurassic, England, UK): involvement of original marine and multiple external pore fluids. Sedimentology, 48, 507-531.

Illing, L.V. et Taylor, J.C.M., 1993. Penecontemporaneous dolomitization in Sabkha Faishakh, Qatar - evidence from changes in the chemistry of the interstitial brines. Journal of. Sedimentary Petrology, 63, 1042-1048.

Ingall, E.D. et Jahnke, R.A., 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygendepleted waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 2571-2575.

Irwin, H., Curtis, C. et Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature 269, 209-213.

James, N.P. et Choquette, P.W., 1990. Limestones - the meteoric diagenetic environment. In McIIreath, I.A. et Morrow, W. (Eds.), Diagenesis. Geoscience Canada, reprint series, 4, pp. 35-73.

Jørgensen, B. B., 2000. Bacteria and Marine Biogeochemistry. In Schulz, H. D. et Zabel, M. (Eds.), Marine Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, pp.173-207.

Jutterstrom, S. et Anderson L. G.,2005. The saturation of calcite and aragonite in the Arctic Ocean. Marine Chemistry, 94, 101-110.

Kampschulte, A. et Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. Chemical Geology, 204, 255-286.

Katz, A., Sass, E., Starinsky, A. et Holland, H.D., 1972. Strontium behavior in aragonite-calcite transformation - experimental study at 40-98 degrees C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 36, 481-496.

Klump, J.V. et Martens, C.S., 1981. Biogenic recycling in an organic-rich coastal marine basin. II. Nutrient sediment-water exchange processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 101-121.

Krom, M.D. et Berner, R.A., 1981. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. Limnology and Oceanography, 25, 327-337.

Land, L.S., 1973. Holocene meteoric dolomitization of Pleistocene limestones, North Jamaica. Sedimentology, 20, 411-424.

Land, L.S., 1985. The origin of massive dolomite. Journal of Geological Education, 33, 112-125.

Land, L.S., Milliken, K.L., Mc Bride, E.F., 1987. Diagenetic evolution of Cenozoic sandstones, Gulf of Mexico sedimentary basin. Journal of Sedimentary Research, 50, 195-225.

Lavoie, D. et Bergeron, M., 1993. REE patterns as a tool for recognition of diagenetic beds: a case from the Lower Devonian Upper Gaspé Limestone, Gaspé Peninsula, Quebec. Atlantic Geology, 29, 51-60.;

Ledésert, B., Buret, C., Chanier, F., Ferrière, J. et Recourt, P., 2003. Cylindrical structures of northern Wairapara (New Zealand) as possible examples of ancient fluid expulsion in an accressionary prism: evidence from the field and petrographic observations. In: Van Rensbergen, P., Hillis, R.R., Maltman, A.J., Morley, C.K. (Eds.), Subsurface Sediment Mobilization. Geological Society of London Special Publication, 216, 95–107.

Li, Y.-H. et Schoonmaker, J.E, 2003. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In MacKenzie, F.T. (Ed.), Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry, Volume 7. Elsevier, pp 1-35.

Lesniak, P.M., Lacka, B., Krajewski, K.P., Hladikova, J. et Zielinski, G., 1999. Origin of barite concretions in the West Carpathian flysch, Poland. Chemical Geology 158, 155-163.

Lucotte, M. et d'Anglejan, B., 1983. Forms of phosphorus and phosphorus-iron relationships in the suspended matter of the St. Lawrence Estuary. Canadian Journal of Earth Sciences, 20, 1880-1890.

Machel, H.G. et Mountjoy, E.W., 1986. Chemistry and environments of dolomitization - a reappraisal. Earth Science Reviews. 23, 175–222.

Mackenzie, J., 1981. Holocene dolomitzation of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, U.A.E. Journal of Geology, 89, 185-198.

Malone, M.J., Slowey, N.C. et Henderson, G.M., 2001. Early diagenesis of shallow-water periplatform carbonate sediments, leeward margin, Great Bahama Bank (Ocean Drilling Program Leg 166),113, 881-894.

Mansurbeg, H., Caja, M.A., Marfil, R., Morad, S., Remacha, E., Garcia, D., Martín-Crespo, T., El-Ghali, M.A.K. et Nystuen J.P., 2009. Diagenetic Evolution and Porosity Destruction of Turbiditic Hybrid Arenites and Siliciclastic Sandstones of Foreland Basins: Evidence from the Eocene Hecho Group, Pyrenees, Spain. Journal of Sedimentary Research, 79, 711-735.

Maréchal, B., 2000. Caractérisation et interprétation de la variabilité chimique et minéralogique des grès réservoirs. Implications pour la modélisation numérique de la diagénèse minérale des grès du Ravenscar group (Yorksshire, UK). Thèse, Ecole des Mines and Université St-Etienne, 272 p.

Marfil, R., Mansurbeg, H., Garcia, D., Caja, M.A., Remacha, E., Morad, S., Amorosi, A. et Nystuen, J.P., sous presse. Dolomite-rich condensed sections in overbank deposits of turbidite channels, the Eocene Hecho Group, south-central Pyrenees, Spain. International Association of Sedimentologists Special Publication.

Martens, C.S., 1993. Recycling efficiencies of organic carbon, nitrogen, phosphorus, and reduced sulfur in rapidly depositing coastal sediments. In: Wollast R., et al (Eds.), Interactions of Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur Biogeochemical Cycles and Global Change, Springer-Verlag, pp. 379–400.

Martínez-Peña, M.B. et Casas-Sainz, A.M. Cretaceous–Tertiary tectonic inversion at the Cotiella Nappe (Southern Pyrenees, Spain), International Journal of Earth Sciences, 92, 99-113.

Mazzullo, S.J., 2000. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments. Journal of Sedimentary Research, 70, 10-23.

Mazzullo, S.J., Bischoff, W.D. et Teal, C.S., 1995. Holocene shallow-subtidal dolomitization by near-normal seawater, northern Belize. Geology, 23, 341-344.

Meigs, A. J. et Burbank, D. W., 1997. Growth of the south Pyrenean orogenic wedge. Tectonics, 16, 239-258.

Meigs, A. J., Vergés, J. et Burbank, D. W., 1996. Ten-million-year history of a thrust sheet. Geological Society of America Bulletin, 108, 1608-1625.

Meister, P., Bernasconi, S., Vasconcelos, C. et McKenzie, J.A., 2008. Sealevel changes control diagenetic dolomite formation in hemipelagic sediments of the Peru Margin. Marine Geology, 252, 166-173.

Meister, P., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., Bernasconi, S., Frank, M., Gutjahr et M., Schrag, D.P., 2007. Dolomite formation in the dynamic deep biosphere, results from the Peru Margin, OPD Leg 201. Sedimentology, 54, 1007-1032.

Millero, F.J., 2001. Physical Chemistry of Natural Waters. Wiley-Interscience, New York, 654 pp.

Millero, F.J., 2007. The Marine Inorganic Carbon Cycle. Chemical Reviews, 107, 308-341.

Monnin, C., 1994. Density calculation and concentration scale conversions for natural waters. Computers and Geosciences 20, 1435-1445.

Monnin, C., Karpoff, A.-M. et Buatier, M., 2000. Calcium carbonate stability in the sediments of the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. In Fisher, A.T, Davis, E.E. et Escutia, C. (Eds.), Proceedings ODP, Scientific Results, 168. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp 95-103.

Moore, T.S., Murray, R.W., Kurtz, A.C. et Shrag, D.P., 2004. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. Earth and Planetary Science Letters, 229, 141-154.

Morad, S., Ketzer, J.M. et De Ros, L.F., 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. Sedimentology, 47, 95-120.

Morad, S., Bergen, M., Knarud, R. et Nystuen, J.P., 1990. Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre field, Norwegian North Sea. Journal of Sedimentary Petrology, 60, 411-425.

Morse, J.W. et Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. Developments in Sedimentology, 48. Elsevier, Amsterdam. 707 pp.

Morse, J.W., Arvidson, R.S. et Lütge, A., 2007. Calcium carbonate formation and dissolution. Chemical Reviews, 107, 342-381.

Morse, J.W., Zullig, J.J., Bernstein, L.D., Millero, F.J., Milne, P., Mucci, A. et Choppin, G.R., 1985. Chemistry of calcium carbonate-rich shallow water sediments in the Bahamas. American Journal of Science, 285, 147-185.

Mozley, P.S., 1996. The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of the conventional concentric model of concretion growth. Sedimentary Geology, 103, 85-91

Mozley, P.S. et Burns, S.J., 1993. Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: an overview. Journal of Sedimentary Petrology, 63, 73-83.

Mozley, P.S. et Davis, J.M., 2005. Internal structure and mode of growth of elongate calcite concretions: evidence for small-scale, microbially induced, chemical heterogeneity in groundwater. Geological Society of America Bulletin, 117, 1400–1412.

Müller, S. et Teitz, G., 1971. Dolomite replacing Acement AB in biocalcarenites from Fuerteventura, Canary Islands, Spain. In: Bricker, D.P. (Ed), Carbonate Cements. John Hopkins Press, Baltimore, 376 p.

Muñoz, J.A., 1992. Evolution of a continental collision belt: ECORS–Pyrenees crustal balanced cross-section. In: McClay, K.R. (Ed.), Thrust Tectonics. Chapman and Hall, London, pp.235-246.

Muñoz, J.A., Arbues, P. et Serra-Kiel, J., 1998. The Ainsa Basin and the Sobrarbe oblique thrust system: sedimentological and tectonic processes controlling slope and platform sequences deposited synchronously with a submarine emergent thrust system. In: Hevia, A.M., Soria, A.R. (Eds.), Field Trip Guidebook of the 15th International Sedimentological Congress, Alicante, pp.213-223.

Muñoz, J.A., McClay, K.R. et Poblet, J., 1994. Synchronous extension and contraction in frontal thrust sheets of the Spanish Pyrenees. Geology, 22, 921-924.

Mutti, E., Luterbacher, H.P., Ferrer, J. et Rosell., J., 1972. Schema estratigrafico e lineamenti di facies del Paleogene marino della zona centrale sudpirenaica tra Tremp (Catalogna) e Pamplona (Navarra): Società Geológica Italiana, Memoire 11, p. 391-416.

Mutti, E., Seguret, M. et Sgavetti, M., 1988. Sedimentation and deformation in the Tertiary sequences of the southern Pyrenees. Guidebook to fieldtrip 7, American Association of Petroleum Geolology, Mediterranean Basins Conference, Nice, 157p.

Oertel, G. et Curtis, C.D., 1972. Clay-ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction. Geological Society of America Bulletin, 83, 2597-2606.

Oliver, J., 1986. Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. Geology, 14, 99-102.

Orpin, A.R., 1997. Dolomite chimneys as possible evidence of coastal fluid expulsion, uppermost Otago continental slope, southern New Zealand., Marine Geology, 138, 51-67.

Parish, M. 1984. A structural interpretation of a section through the Gavarnie nappe and its implications for Pyrenean Geology. Journal of Structural Geology, 6, 247-256.

Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D. et Thiemens, M.H., 1998. Sulfur isotope composition of Cenozoic seawater sulfate: Science, 282, 1459-1462.

Peckmann, J. et Thiel, V., 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. Chemical Geology ,205, 443-467.

Pickering, K.T., et Bayliss, N.J., 2009. Deconvolving tectono-climatic signals in deep-marine siliciclastics, Eocene Ainsa basin, Spanish Pyrenees: Seesaw tectonics versus eustasy. Geology, 37, 203-206.

Pickering, K.T. et Corregidor, J., 2005. Mass transport complexes (MTCs) and tectonic control on basin-floor submarine fans, middle Eocene, South Spanish Pyrenees. Journal of Sedimentary Research, 75, 761-783.

Pierrot, D., Lewis, E. et Wallace, D. W. R., 2006. MS Excel Program Developed for CO2 System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

Potter, P.E., Maynard, J.B. et Depetris, P.J., 2005. Mud and Mudstones, Springer, Berlin, 297 p.

Pribnow, D.F.C., Kinoshita, M. et Stein, C.A., 2000. Thermal data collection and heat flow recalculations for ODP Legs 101-180. Institute for Joint Geoscientific Research, GGA, Hannover, Germany, 0120432. Disponible depuis le World Wide Web: <http://wwwodp. tamu.edu/publications/heatflow/>.

Puigdefàbregas, C., Muñoz, J.A. et Marzo, M., 1986. Thrust belt development in the eastern Pyrenees and related depositional sequences in the southern foreland basin, in: Allen, P., Homewood, P. (Eds.), Foreland Basins. International Association of Sedimentologists Special Publication, 8, 229-246.

Puigdefàbregas, J. et Souquet, P., 1986. Tecto-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary from the Pyrenees. Tectonophysics, 129, 173-203.

Puigdefàbregas, J., Muñoz, J. A. et Vergés, J., 1992, Thrusting and foreland basin evolution in the southern Pyrenees, *in* McClay, K. R. (Ed.), Thrust tectonics: London, Chapman and Hall, p. 247-254.

Puigdefabregas.C., Rupke, N. A. et Solesedo,J ., 1975. Part C, The sedimentary evolution of the Jaca basin. In: Rosell, J., et Puigdefabregas.C. (Eds.). The Sedimentary Evolution of the Paleogene South Pyrenean Basin. Ninth International Congress of Sedimentology, Nice, 1975, Field trip 19, International Association of Sedimentologists Special Publication.

Pytkowicz, R.M. et Hawley, J.E., 1974. Bicarbonate and carbonate ion pairs and a model of seawater at 25°C. Limnology and Oceanography, 19, 223-232.

Raiswell, R., 1971. The growth of Cambrian and Liassic concretions. Sedimentology, 17, 147-171.

Raiswell, R., Bottrell, S.H., Dean, S.P., Marshall, J.D., Carr, A. et Hatfield, D., 2002. Isotopic constraints on growth conditions of multiphase calcite–pyrite–barite concretions in Carboniferous mudstones. Sedimentology, 49, 237- 254.

Raiswell, R. et Fisher, Q.J., 2000. Mudrock hosted carbonate concretions: a review of growth mecanisms and their influence on chemical and isotopical composition. Journal of the Geological Society of London, 157, 239-251.

Raiswell, R. et Fisher, Q.J., 2004. Rates of carbonates cementation associated with sulfate reduction in DSDP/ODP sediments: implications for the formation of concretions. Chemical Geology, 211, 71-85.

Remacha, E. Fernández, L. P. et Maestro, E., 2005. The transition between sheet-like lobes and basin plain turbidites in the Hecho Group (South-central Pyrenees, Spain). Journal of Sedimentary Research, 75, 798-819.

Remacha, E. et al., 1998. Excursion A1. The Upper Hecho Group turbidities and their vertical evolution to deltas (Eocene, South-central Pyrenees). In: International Association

Sedimentologists 15th International Sedimentological Congress. Field Trip Guidebook, Alicante, Espagne, pp. 1-25.

Remacha, E., Oms, O., Gual, G., Bolano, F., Climent, F., Fernandez, L.P., Crumeyrollle, P., Pettingill, H., Vicente, J.C. et Suarez, J., 2003. Sand-rich turbidite systems of the Hecho Group from slope to basin plain; facies, stacking patterns, controlling factors and diagnostic features. Field Trip 12, South-Central Pyrenees, AAPG International Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 78 pp.

Richter, F.M., 1996. Models for the coupled Sr and sulfate budget in deep-sea carbonates. Earth and Planetary Science Letters, 141, 199-211.

Riedinger, N., Kasten, S., Gröger, J., Franke, C. et Pfeifer, K., 2006. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin. Earth and Planetary Science. Letters, 241, 876-888.

Rosenbaum, J. et Sheppard, S. M. F., 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 1147-1150.

Rubert, Y., 2004. Caractérisations minéralogiques, chimiques et microthermométriques des minéralisations associées aux migrations de fluides, dans le bassin du sud-est (France). Rapport de Master, Université des Sciences et Technologies de Lille, 68 p.

Ruttenberg, K.C., 1993. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. Chemical Geology, 107, 405-409.

Sánchez-Román, M., McKenzie, J.A., Wagener, A.L.R., Rivadeneyra, M.A. et Vasconcelos, C., 2009. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation. Earth and Planetary Science Letters, 285, 131-139

Sayles, F.L. et Manheim, FT., 1975. Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments - Results from the Deep Sea Drilling Project. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39, 103-127.

Schneider, J., Bakker, R.J., Bechstädt, T. et Littke, R., 2008. Fluid evolution during burial diagenesis and subsequent orogenetic uplift: the La Vid group (Cantabrian zone, northern Spain). Journal of Sedimentary Research, 78, 282-300

Schippers, A. et Jorgensen, B.B., 2002. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 85-92.

Schultz, H.D. et Zabel, M., 2000. Marine geochemistry. Springer, 455p.

Seilacher, A., 2001. Concretion morphologies reflecting diagenetic and epigenetic pathways. Sedimentary Geology, 143, 41-57.

Sellés-Martínez, J., 1996. Concretion morphology, classification and genesis. Earth-Science Reviews, 41, 177-210.

Shackleton, N.J. et Kennett, J.P., 1975. Paleo-temperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279 and 281. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 29, 743–755.

Sheppard, S. M. F., 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. In : Valley J W, Taylor H P, O'Neil J R (Ed.), Stable isotopes in high temperature geological processes, Reviews in mineralogy, 16, 165-183.

Slomp, C.P. et Van Raaphorst, W., 1993. Phosphate adsorption in oxidized marine sediments. Chemical Geology, 107, 477-480.

Stewart, R.N.T., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E., Wilkinson, M. et Macaulay, C.I., 2000. Regional distribution of diagenetic carbonate cement in Palaeocene deepwater sandstones: North Sea. Clay Minerals, 35, 119-133.

Stout, P.M., 1985. Interstitial water chemistry and diagenesis of biogenic sediments from the equatorial Pacific, DSDP Leg 85. In Mayer, L., Theyer., E., et al. (Eds), Initial Reports DSDP 85. Washington (US. Govt. Printing Office), pp. 805-820.

Stumm, W. et Morgan, J.J., 1970. Aquatic chemistry : anintroduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley Interscience, New York, 571p.

Sun, S.Q., 1994. A reappraisal of dolomite abundance and occurrence in the Phanerozoic. Journal of. Sedimentary Research, 64., 396-404.

Sverjensky, D.M., 1984. Europium redox equilibrium in aqueous solutions. Earth and Planetary Science Letters, 67, 70-78.

Tanhua, T., Körtzinger, A., Friis, K., Waugh, D.W. et Wallace D.W. R., 2007. An estimate of anthropogenic CO2 inventory from decadal changes in oceanic carbon content. Proceedings of the National Academy of Science, 104, 3037-3042.

Taylor, K. G., Gawthorpe, R. L. et Van Wagoner, J. C., 1995. Stratigraphic control on laterally persistent cementation, Book Cliffs, Utah. Journal of the Geological Society, 152, 225-228.

Teixell, A., 1998. Crustal structure and orogenic material budget in the west central Pyrenees. Tectonics, 13, 395-406.

Torres, M.E., Brumsack, H.J., Bohrmann, G. et Emeis, K.C., 1996. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at sulfate remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. Chemical Geology, 127, 125-139.

Travé, A., Labaume, P. et Vergès, J., 2007. Fluid systems in foreland fold-and-thrust belts : on overview from the Southern Pyrennes, in O. Lacombe, J. Lavé, F. Roure, and J. Vergès, eds., Thrust belts and foreland basins, from fold kinematics to hydrocarbon systemms : Frontiers in Earth Sciences, Springer, p. 93-115.

Travé, A., Labaume, P., Calvet, F. et Soler, A., 1997. Sediment dewatering and pore fluid migration along thrust faults in a foreland basin inferred from isotopic and elemental geochemical analyses (Eocene southern Pyrenees, Spain). Tectonophysics, 282, 375-398.

Tribble, G., 1993. Organic matter oxidation and aragonite diagenesis in a coral reef. Journal of Sedimentary Geology, 63, 523-527.

Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Lane, M., IV et Mackenzie, F.T., 1995. Crystal chemistry, thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems. Sedimentary Geology, 95, 11-37.

Tyrell, T. et Zeebe, R., E., 2004. History of carbonate ion concentration over the last 100 million years. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 3521-3530.

Ulrich, M.R. et Bodnar, R.J., 1988. Systematics of stretching of fluid inclusions II : barite at 1 atm confining pressure. Economic Geology, 83, 1037-1046.

Vahrenkamp, V.C. et Swart, P.K., 1994. Late Cenozoic dolomites of the Bahamas: metastable analogues for the genesis of ancient platform dolomites. In: Purser, B., Tucker, M., Zenger, D. (Eds.), Dolomites - A Volume in Honor of Dolomieu. International Association of Sedimentologists, Special Publication, 21. Blackwell Scientific Publications, Cambridge, pp. 133–153.

Van Cappellen, P. et Berner, R.A., 1988. A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments: apatite precipitation. American Journal of Science, 288, 289-333.

Van der Weijden, C.H., 2002. Pitfalls of the normalization of marine geochemical data using a common devisor. Marine Geology, 184, 167-187.

Van Lunsen, H., 1970. Geology of the Ara-Cinca Region, Spanish Pyrenees, Province of Huesca. Geology Ultraiectina, 16, 119 p.

Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Warthmann, R. et Bernasconi, S.M., 2005. Calibration of the $\delta^{18}O$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. Geology, 33, 317-–320.

Veizer, J. et Hoefs, J., 1976. The nature of O18/O16 and C13/C12 secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochimica et. Cosmochima Acta, 40, 1387-1395.

Vergés, J. et Muñoz, J.A., 1990. Thrust sequences in the southern central Pyrenees, Bulletin de la Société géologique de France, 6, 265-271.

Vergés, J., Fernàndez, M. et Martínez, A. (2002) The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post collisional evolution, in Rosenbaum, J. G.et Lister, G. S. (Eds.), Reconstruction of the evolution of the Alpine-Himalayan Orogen. Journal of Virtual Explorer, 8, 55-84.

Vergés, J., Marzo, M., Santaeulària, T., Serra-Kiel, J., Burbank, D. W., Muñoz, J. A. et Giménez-Montsant, J. (1998) Quantified vertical motions and tectonic evolution of the SE Pyrenean foreland basin. In Mascle, A., Puigdefàbregas, C., Luterbacher, H. P., et Fernàndez, M. (Eds.), Cenozoic Foreland Basins of Western Europe. London Geological Society Special Publications, 134, 107-134.

Vergés, J., Millan, H., Roca, E., Muñoz, J.A., Marzo, M., Cires, J., Denbezemer, T., Zoetemeijer, R., et Cloetingh, S., 1995. Eastern Pyrenees and related foreland basins - Precollisional, syncollisional and postcollisional crustal-scale cross-sections. Marine and Petroleum Geology, 12, 903-915.

Wadsworth, J.A., 1994. Sedimentology and Sequence Stratigraphy in an Oversteepened Ramp Setting: Sobrarbe Formation, Ainsa Basin, Spanish Pyrenees. Ph.D. Thesis, non publiée, University of Liverpool, 195 pp.

Walkden, G.M., Williams, D.O., 1991. The diagenesis of the late Dinantian Derbyshire-East Midland carbonate shelf, central England. Sedimentology, 38, 643-670.

Walter, L.M. et Burton, E.A.,1990. Dissolution of recent platform carbonate sediments in marine pore fluids. American Journal of Science, 290, 601-643.

Warren, J.K., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. Earth-Science Reviews, 52, 1-81.

Warren, J.K., 1991. Sulfate dominated sea-marginal and platform evaporative settings. In: Melvin, J.L. (Ed.), Evaporites, Petroleum and Mineral Resources. Developments in Sedimentology, 50. Elsevier, Amsterdam, pp. 477-533.

Wedepohl, K.H., 1980. Geochemical behaviour of manganese. In Varentsov, I.M. et Grasselly, Gy. (Eds.), Geology and Geochemistry of Manganese, E. Schweizerber'sche, Stuttgart, pp. 235–251.

Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural Resources. In: Merian, E. (Ed.), Metals and Their Compounds in the Environment. VCH, Weinheim, pp. 3-17.

Wells, A.J., 1962. Recent dolomite in the Persian Gulf. Nature 194, 274-275.

Wenk, H.R., Hu, M. et Frisia, S., 1993. Partially disordered dolomite: microstructural characterization of Abu Dhabi sabkha carbonates. American Miberalogist, 78, 769-774.

Whitaker, F.F., Smart, P.L., Vahrenkamp, V.C., Nicholson, H. et Wogelius, R.A., 1994. Dolomitization by near-normal seawater? Field evidence from the Bahamas. In: Purser, B., Tucker, M., Zenger, D. (Eds.), Dolomites - A Volume in Honor of Dolomieu. International Association of Sedimentologists, Special Publication, 21. Blackwell Scientific Publications, Cambridge, pp. 111-132.

Williams, G.D., 1985. Thrust tectonics in the south central Pyrenees. Journal of Structural Geology, 7, 11-17.

Wiltschko, D.V., et Dorr, J. A., 1983. Timing of deformation in overthrust belt and foreland of Idaho, Wyoming and Utah. AAPG bulletin, 67, 1304-1322.

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas C., Koertzinger, A. et Dickson, A. G, 2007. Total alkalinity: the explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. Marine Chemistry, 106, 287-300.

Zeebe, R. E. et Wolf-Gladrow, D., 2001. CO2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series 65, Elsevier, Amsterdam, 346 p.

Zink, K.G., Wilkes, H., Disko, U., Elvert, M. et Horsfield, B., 2003. Intact phospholipids; microbial "life markers" in marine deep subsurface sediments. Organic Geochemistry, 34, 755-769.

ANNEXES

ANNEXE 1

COMPOSITION DES DOLOMITES

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'échantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	115412	4004	220997	685	5003	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114291	8672	224476	0	6528	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	116347	5689	226560	0	5505	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	115216	14023	218468	161	5258	0	144
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	121064	2270	229255	134	1945	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	118668	9458	227532	0	5901	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	121138	4681	225687	373	1947	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	127339	882	223584	1031	998	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	112979	13111	218744	105	9198	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	117296	6705	222562	0	7648	0	24
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	121612	859	220907	368	1597	0	812
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114427	5617	227502	943	3183	0	113
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	112264	7301	223095	112	4457	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	128164	663	221114	61	1126	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	102674	11575	246216	283	5118	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114277	877	224608	934	5874	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	105600	12445	231989	922	8770	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	111659	4746	229300	228	5967	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	128370	1862	218812	88	2969	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	125465	1226	219278	166	722	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	108737	7620	222570	450	22297	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	113964	4526	222776	348	9635	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	131834	1573	216148	0	2167	0	24
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	126565	303	221750	686	1433	0	535
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	130726	6	222068	0	462	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	128929	744	220528	61	854	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	127577	250	214582	392	10329	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	108191	3142	220112	149	18152	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	121851	4282	220814	585	8299	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	111723	4126	223479	486	8379	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	117965	4923	225340	166	5977	0	734
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	124578	906	220135	0	6138	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	129913	422	220080	0	194	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	116689	4621	216296	0	9800	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	104319	13599	221670	0	21813	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	115441	5308	221060	0	11157	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	111730	9300	217785	55	17490	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	126257	1779	225210	0	1614	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	126736	1061	225355	33	668	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114307	3453	230562	0	1339	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114631	157	241281	0	1119	0	329
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	115006	11653	212631	199	10373	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114527	6936	216064	408	10717	0	72
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	113850	7501	211869	171	9120	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	107751	7993	214944	0	19782	0	294
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	107795	6169	214895	143	18870	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	112911	313	243876	144	779	0	65
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	122144	3113	221122	28	4379	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	126773	1454	216267	227	7118	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	119265	3805	218114	493	7802	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'échantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	117262	3009	212345	0	11928	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	114564	5205	215844	0	6490	0	128
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	118021	3524	216197	0	4980	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	112712	18737	198675	508	12860	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	124921	2271	215901	149	4406	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	127102	1790	217299	255	2807	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	125487	2174	214832	516	2651	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	124072	2825	216288	0	6974	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	126505	2530	219349	172	1210	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	125142	2502	215365	632	3054	0	352
ES9-12	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	130348	674	221133	0	550	0	0
ES9-18	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	132464	0	218329	105	152	0	674
ES9-30	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	118705	9449	219908	0	19807	0	0
ES9-31	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	108091	3220	226813	0	5980	0	452
ES9-35	El Senal	Concrétion	Matrice dolomitique	D1	129217	89	216603	110	692	0	1022
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	100678	11237	216758	666	34027	0	16
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	131670	336	226191	178	1403	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	121185	4866	213885	400	10096	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	124706	1990	217915	395	7171	0	248
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	123154	2051	221435	178	5976	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	119788	1948	218781	0	10364	0	32
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	130768	979	218537	675	1039	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	106578	4982	224889	254	21632	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	129153	154	219543	145	1456	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	90008	7401	215741	1476	38644	0	0
ES9-17	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	130221	365	217582	39	494	0	103
ES9-27	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	129536	38	216183	318	2023	0	444
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	132358	432	220601	385	2237	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	126091	1034	217542	362	5255	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	128469	3043	218354	0	1234	0	136
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	128712	3303	216752	519	1533	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	125524	1955	220582	5	2058	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	121314	2768	228635	0	4633	0	1173
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	129111	0	219804	207	1143	0	1071
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	129748	746	218098	0	814	0	796
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	125491	564	214246	1858	13598	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	117875	3146	218882	2010	17128	0	0
ES9-29	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	126525	448	220095	170	2786	0	395
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	129670	836	215536	446	748	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	130969	2073	217075	530	128	0	1029
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D2	106800	3690	230825	221	19950	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	93777	7769	219809	1348	43194	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	119750	3688	225793	89	3377	0	97
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	84582	850	221493	946	65727	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	102966	4972	225059	507	26023	0	1407
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	79168	16441	221301	1102	57103	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	116232	3359	226266	0	11616	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	75689	3903	227136	1394	69430	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	79910	8649	213812	603	62690	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	110988	6243	208672	975	15363	0	40

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'échantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	81303	312	235459	431	55328	0	244
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	83687	6332	219275	70	59901	0	548
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	81436	411	230359	502	55635	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	77075	11500	224040	775	52254	0	440
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	70813	7501	213804	1083	88805	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	77880	471	233442	582	62802	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	79174	1231	232840	790	57045	0	714
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	79573	314	231013	1646	55765	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	81006	0	230217	1170	59653	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	75446	680	229745	483	62550	0	274
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	100333	7311	217975	1125	41974	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	80462	1680	228817	1228	56578	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	71853	5452	215891	1485	81186	0	0
ES9-28	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	53848	1401	295607	565	25751	0	340
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	72879	12620	220021	1300	62976	0	117
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	69062	12664	211730	1866	77081	0	349
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	81748	1416	223118	897	63310	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	79012	9748	211603	1258	72032	0	0
ES21Dol	El Senal	Conduit à barytines	Dolomite de conduit	D3	92532	2483	215584	1106	59366	0	243
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Remplissage cavité	D4	85167	309	230904	425	56498	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Remplissage cavité	D4	79435	529	234585	623	52025	0	0
ES21Dol	El Senal	Concrétion	Remplissage cavité	D4	77398	0	243588	590	51476	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	72426	385	242667	640	56781	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	75383	539	225333	709	62323	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	101915	543	206103	2064	52510	0	0
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	99670	108	208861	1773	49619	0	211
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	99682	10359	206687	1626	40577	0	588
ESS2-1	El Senal Sud	Concrétion	Intergranulaire	D4	97882	0	202658	1754	60111	0	496
ESMV9-2	El Senal	Marne	Gros rhomboèdre	D1?	125638	329	216574	0	7090	0	0
ESMV9-3	El Senal	Marne	Gros rhomboèdre	D1?	127243	13	215893	0	2964	0	465
ESMV9-4	El Senal	Marne	Gros rhomboèdre	D1?	129033	4054	216792	0	2259	0	315
ESMV9-10	El Senal	Marne	Détritique	Détritique	124616	303	221980	548	0	0	0
ESMV9-11	El Senal	Marne	Détritique	Détritique	126391	167	222199	0	0	0	134
ESMV9-12	El Senal	Marne	Détritique	Détritique	130488	75	216971	0	1024	0	0
ESMV9-39	El Senal	Marne	Dans fossile	D4?	104009	1831	232872	300	12092	0	640
ESMV9-44	El Senal	Marne	Dans fossile	D4?	110089	6300	213617	407	28359	0	0
ESMV9-54	El Senal	Marne	Agrégat petits rhomboèdres	?	115585	0	241013	5	1364	0	0
ESMV9-55	El Senal	Marne	Agrégat petits rhomboèdres	?	98290	1530	250359	76	26400	0	165
ESMV9-56	El Senal	Marne	Agrégat petits rhomboèdres	?	92943	1755	210246	311	60747	0	0
ESMV9-57	El Senal	Marne	Agrégat petits rhomboèdres	?	117035	0	233278	66	4355	0	0

ANNEXE 2

COMPOSITION DES CALCITES

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ESMV9-16	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3300	17761	366304	0	6456	0	0
ESMV9-17	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	2867	478	379256	87	3781	0	731
ESMV9-18	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	2984	1026	394028	0	6063	0	0
ESMV9-19	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3103	8540	377200	833	2802	0	193
ESMV9-20	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3604	9138	383905	197	2951	0	0
ESMV9-21	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3240	1577	381416	627	873	0	169
ESMV9-22	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	4377	1254	392932	310	707	0	0
ESMV9-23	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	2686	9892	369709	496	3545	0	0
ESMV9-24	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3902	25615	365023	0	2203	0	0
ESMV9-25	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3914	5594	372622	0	509	0	0
ESMV9-26	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	4682	15013	371606	88	1551	0	0
ESMV9-27	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	3543	3027	377681	0	2081	0	16
ESMV9-28	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	5050	5284	385026	703	1132	0	0
ESMV9-61	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	4454	3783	373278	0	3537	0	0
ESMV9-62	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	2865	6206	379407	300	5468	0	0
ESMV9-63	El Senal	Marne	Calcite sparitique - tests calcaires	C1	2167	481	387167	0	3274	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2369	155	388207	0	3105	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	1764	0	386711	0	2481	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2870	0	382313	0	3821	0	620
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2224	115	380529	735	2731	0	32
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2802	189	384308	642	3719	0	473
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2776	183	389944	935	2361	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	3947	11090	366780	564	4095	0	98
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	5445	0	402366	420	5542	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	1869	0	388032	0	3161	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	3846	185	378166	702	4263	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	1736	0	401713	443	3401	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	4031	0	379943	493	4581	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2879	0	387538	974	2581	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	4078	0	378300	0	3708	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2551	100	391581	0	4303	0	0
Str	Biñas d'Ena	Marne	Calcite de fracture tectonique	C2b	2934	406	383731	332	3558	0	604
PR3	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4165	1542	374637	725	8756	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4265	924	374731	389	9029	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	5012	0	364936	647	10220	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	3637	722	370564	0	10987	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4257	3533	366196	512	9872	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4883	13929	348095	230	11020	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	9394	2458	366498	799	9560	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	3442	695	374107	915	9529	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	3514	3677	375051	1103	9021	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4144	4432	370980	132	10543	0	13
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	3539	184	375772	922	7517	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	3129	5848	372909	441	9571	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4821	0	377664	563	9374	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4354	8918	377807	719	9633	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	5501	1080	374119	1392	9809	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	5460	2394	387360	0	10913	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4025	4087	332173	283	9603	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4458	6669	375201	94	11528	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4427	5966	377568	1158	10037	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4196	6043	379906	0	13249	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	5148	6047	373162	503	11240	0	331
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite rousse radiale	C3a	4020	4710	381757	729	13939	0	0
B1	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	8527	0	413065	0	2436	0	4
B1	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	7026	0	379520	812	18248	0	0
B2	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	7084	1158	403502	221	5583	0	0
B2	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	6141	31919	374859	3473	8996	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2263	60	385980	481	4812	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2732	280	378984	275	8507	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2123	125	379409	264	5929	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2048	0	382431	154	5555	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1609	127	386371	253	3816	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3001	0	383153	46	5339	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1189	0	384883	413	3547	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2665	352	376873	649	6474	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3095	96	381849	195	4144	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1962	94	383544	734	5028	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1533	210	389055	71	4334	0	77
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	14585	0	372678	658	15520	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2298	194	393677	204	5430	0	223
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2304	0	386544	569	5405	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1741	290	388923	0	3892	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2709	199	386955	520	5209	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1298	0	385621	314	4073	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2829	94	383811	569	4319	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2284	0	383907	94	4404	0	462
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1926	0	387756	545	3204	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1845	123	384477	165	3827	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2503	45	380423	699	5820	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2065	193	391951	448	4205	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1596	34	385123	0	4530	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1643	0	386362	0	3129	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3754	0	389737	884	4835	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	737	0	392319	383	1870	0	69
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	655	0	389529	467	2531	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2142	4	385518	69	4793	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1135	0	386976	421	3988	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3007	0	385350	0	3339	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1856	56	391154	46	6117	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1543	0	391125	165	4068	0	0
Ruis Bas Bouche	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1456	0	382871	575	4769	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4288	69	377895	925	10169	0	244
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2235	170	384264	470	7535	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4474	0	390999	508	9035	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3379	15	379957	779	7255	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2656	257	386248	0	4768	0	187
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2079	0	381922	1085	5632	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2203	26	383412	481	5374	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1536	168	379356	658	5782	0	24

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3952	0	375537	1035	7247	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4405	0	387115	1051	6812	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3479	0	382997	427	5995	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2496	65	385106	620	4717	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3629	0	389254	409	5724	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4385	71	387303	1236	7088	0	82
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4637	0	385742	1123	6478	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2754	172	383350	33	7380	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2639	0	387177	304	5143	0	1395
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3888	0	378588	636	7180	0	399
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4216	4	378222	0	7115	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3157	0	384605	542	6341	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3402	241	378217	72	7494	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1488	0	392643	1109	5572	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4186	0	389682	365	7161	0	367
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1580	0	383382	697	5814	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4910	316	376922	802	8487	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3688	13	382080	503	7506	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4690	0	383397	0	9015	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3739	0	383534	0	6119	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4250	273	383120	591	7943	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4668	377	382984	1216	10442	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4200	0	375029	624	9418	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3403	0	384000	751	9271	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4556	0	379890	144	9695	0	350
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3987	0	383609	1035	10311	0	49
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	5218	363	382801	327	9601	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3382	254	375126	188	9156	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4461	63	372675	753	9508	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3365	0	376712	911	9179	0	57
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3657	0	379200	1260	9274	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4604	0	371480	613	9812	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4312	306	375445	0	9147	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3246	124	384255	0	9429	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4661	178	373422	634	11221	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4073	0	384480	812	8869	0	408
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2541	0	379253	194	9038	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2341	190	389903	681	5354	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1644	0	384778	864	5597	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2238	148	385387	454	6615	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4140	0	374526	735	10499	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4608	0	371952	679	10575	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4122	0	366337	431	9226	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4458	97	382966	867	9791	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4078	0	372363	260	8529	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4769	357	374762	895	9453	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3330	0	373864	5	9230	0	139
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3734	462	379301	403	7015	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3705	0	388473	625	9492	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3902	443	382041	266	7730	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3685	0	376578	288	8881	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4013	0	372931	204	9982	0	619
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3913	0	382121	227	8523	0	0
PR10	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	4719	6	374868	1056	10134	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2796	166	386754	434	8134	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1930	112	386092	483	7869	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1094	0	393930	1005	5708	0	106
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2659	234	399762	204	8009	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1450	0	395215	0	6576	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	2274	0	412851	149	6696	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	1560	0	388978	857	7716	0	0
ESS2-1	El Senal	Conduit à barytines	Calcite rousse - fractures septaria	C3a	3326	116	396694	259	6651	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1368	19	433397	0	5322	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1426	38	488516	86	3193	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1535	62	394759	0	4490	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2226	0	378774	0	4314	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1333	0	388443	0	3504	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2225	0	423533	86	6894	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1569	0	485005	912	4132	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2298	119	455155	741	8115	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2960	0	380880	0	8777	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4529	0	365896	586	7916	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3385	0	363799	450	9805	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4650	0	359417	483	10912	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3560	222	377519	651	9456	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3901	0	363383	1121	9315	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3993	0	361277	127	10132	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3541	0	392143	0	9776	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3411	0	411669	629	8361	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3084	240	359012	535	8279	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3051	0	404471	209	10138	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4204	31	369071	827	8831	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3677	0	362387	479	9852	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2893	112	357677	1234	9392	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4948	0	361438	578	11206	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3501	0	374916	918	8146	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3964	0	431458	768	10097	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4895	155	361925	1070	10638	0	0
Y	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4207	239	363337	1066	11080	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4155	176	372740	893	8377	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1165	17	384614	685	3136	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1862	0	385927	432	3889	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2412	29	384818	668	5028	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2019	237	387920	668	5116	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2613	0	386531	341	6215	0	247
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3625	0	378265	769	9085	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1461	8	395447	1228	3761	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1856	305	399298	0	570	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2350	0	394632	0	2592	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2788	252	387222	812	3798	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2731	0	389354	559	3719	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3126	69	388936	195	4208	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1720	0	387455	170	3846	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1537	25	393051	956	3169	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	869	75	395922	1008	1823	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4177	0	373744	407	9106	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	5676	0	371742	585	9478	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4319	0	382624	552	8148	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3041	155	377475	0	7427	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3523	0	385371	489	7239	0	255
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3920	0	377494	589	6501	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3396	280	373491	413	7229	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	3261	139	383653	207	4130	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	4585	16	377706	0	7551	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2370	0	384011	19	5110	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1780	32	385671	554	3449	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2387	0	393099	408	4244	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1930	0	382978	561	4232	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2533	23	384489	3	3632	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2494	380	384588	361	3071	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2246	0	386798	74	3436	0	216
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	1526	0	388365	0	1792	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse - concrétions tubulaires	C3a	2562	0	390689	0	2052	0	0
ES9-1	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3153	131	380170	447	11456	0	0
ES9-2	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3356	0	407536	0	8761	0	0
ES9-3	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3648	0	380023	403	8829	0	0
ES9-4	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3419	36	408500	273	7891	0	0
ES9-5	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	1705	236	388144	0	4127	0	0
ES9-6	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3418	485	409964	650	8967	0	0
ES9-7	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	2689	826	378219	98	8907	0	273
ES9-8	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	4026	0	405696	366	7555	0	0
ES9-9	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3859	0	383117	256	9642	0	0
ES9-10	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3369	2578	390591	0	8154	0	201
ES9-11	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3793	18	382105	349	9822	0	0
ES9-20	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3821	0	406385	136	8970	0	0
ES9-21	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3951	515	381800	1365	8491	0	0
ES9-22	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	4739	80	399499	749	8651	0	0
ES9-23	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3342	58	387439	201	9569	0	0
ES9-24	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	2907	370	402770	0	8058	0	128
ES9-25	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	2647	393	373810	589	9441	0	0
ES9-26	El Senal	Concrétion	Calcite rousse - fracture tectonique (?)	C3a	3543	582	397863	454	7426	0	411
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2021	194	406005	298	4993	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2536	0	412442	211	6151	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3070	145	393626	186	8221	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3216	126	370635	242	8110	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	5041	0	397405	394	6453	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3552	0	394862	397	5548	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2269	0	376934	334	5924	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3935	0	379257	287	7238	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2140	0	378685	475	5288	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3062	20	377957	635	5164	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3967	0	376164	0	6021	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3937	0	375290	0	6845	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3531	0	380367	0	6571	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	4814	75	378099	986	6858	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3223	0	372859	115	9230	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3106	0	376643	770	9385	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2802	0	377152	239	6857	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3719	96	380161	379	7293	0	73
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2996	0	379982	297	7569	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	3943	24	381531	712	8675	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	4000	18	383181	126	6022	0	29
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	2842	689	376752	579	9625	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	4489	5054	358957	0	9841	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite sparitique - fractures	C3b	4171	1956	366199	655	10361	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite sparitique - fractures	C3b	4436	577	373801	236	13171	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	4988	0	368837	338	11681	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	4783	0	377753	465	10996	0	0
PR3	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	4297	0	375580	636	9136	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	2991	0	379139	343	7728	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	3367	0	377814	294	7827	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	3335	0	373370	548	7695	0	0
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	14534	0	386520	1004	9541	0	783
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	4491	0	374089	502	9126	0	8
pr3 19-09-07	Biñas d'Ena	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	2805	0	375987	331	8907	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	2562	0	390689	0	2052	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	867	3322	377493	616	11538	0	0
S12	Sud	Concrétion	Calcite rousse (?) - vacuoles	C3?	6134	0	384269	709	9461	0	0
ESMV9	El Senal	Marnes	Calcite, grains isolés	Indéterminé	3391	0	387562	0	0	0	1331
ESMV9-1	El Senal	Marnes	Calcite, grains isolés	Indéterminé	3804	89	394997	328	909	0	266
ESMV9-6	El Senal	Marnes	Calcite, grains isolés	Indéterminé	2064	9244	383781	0	1108	0	0
ESMV9-13	El Senal	Marnes	Calcite, grains isolés	Indéterminé	1667	1992	400898	0	768	0	0
ESMV9-40	El Senal	Marnes	Calcite dans vacuoles	Indéterminé	3140	8877	375334	0	11799	0	0
ESMV9-41	El Senal	Marnes	Calcite dans vacuoles	Indéterminé	3602	8231	376560	240	1208	0	105
ESMV9-42	El Senal	Marnes	Calcite dans vacuoles	Indéterminé	3166	11862	371896	414	3415	0	0
ESMV9-8	El Senal	Marnes	Calcite dans vacuoles	Indéterminé	3865	1763	375904	678	11487	0	0
ESMV9-46	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	3003	305	392411	1292	523	0	0
ESMV9-47	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	1824	141	390180	737	849	0	0
ESMV9-48	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	2025	6197	389311	858	654	0	0
ESMV9-49	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	4847	285	379866	0	3444	0	0
ESMV9-50	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	2000	74	404837	0	630	0	0
ESMV9-52	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	559	98	404686	0	678	0	0
ESMV9-53	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	159	345	386797	0	175	0	0
ESMV9-59	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	1691	5816	374077	1168	6769	0	257
ESMV9-68	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	2400	0	399966	159	265	0	339
ESMV9-69	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	344	271	397455	709	449	0	0
ESMV9-70	El Senal	Marnes	Calcite dans fracture	Indéterminé	3355	401	394514	55	210	0	0
ES9-14	El Senal	Concrétion	Calcite automorphe	Indéterminé	84	207	402362	0	0	0	0
ES9-15	El Senal	Concrétion	Calcite sparitique - fracture	Indéterminé	823	135	392195	27	569	0	0
ES9-16	El Senal	Concrétion	Calcite sparitique - fracture	Indéterminé	1143	482	398595	563	0	0	0

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ES9-33	El Senal	Concrétion	Calcite sparitique - fracture	Indéterminé	6137	436	374796	531	786	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	6490	0	397093	25	121	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	10360	0	369560	0	0	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	14508	0	392690	9	0	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	10444	82	408712	58	0	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	11884	0	400373	60	1884	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	6636	0	408345	0	265	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	4233	0	422396	2529	602	0	13
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	3291	0	382955	971	9241	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	11889	0	399509	136	1579	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	7297	196	391031	3460	8	0	0
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	11083	0	391603	0	0	0	187
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	11349	183	393497	536	735	0	61
B1	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique sparitique	C4a	11602	0	384634	0	263	0	0
NORD	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique	C4b	4496	1224	386991	654	4449	0	0
NORD	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique	C4b	4637	13	388424	0	5175	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique	C4b	8123	0	398198	875	0	0	760
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique	C4b	2412	0	369781	0	8473	0	0
B2	Biñas d'Ena	Conduit à barytines	Calcite télogénétique	C4b	11023	70	392667	0	0	0	0

ANNEXE 3

COMPOSITION DES SULFATES

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Si (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139277	1382	412	50557	544289
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	142599	0	0	59119	533586
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	144233	0	913	60624	531718
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	215	144440	0	0	42108	555289
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	141824	172	0	44776	545937
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	83	142953	0	0	31608	567516
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	83	138701	0	782	30077	569250
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140769	257	290	38267	561486
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	142106	0	0	36440	559560
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	574	146643	171	391	99336	516912
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	162	144065	56	0	70351	520541
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140897	104	0	29603	567627
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	55	140736	19	656	31420	565181
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140476	0	0	27795	573484
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	218	141713	41	0	25527	573724
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	327	138041	1	257	26318	570101
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	203	143523	45	599	31743	567069
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	152	143320	0	44	33326	566692
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	199	143330	137	0	77893	516723
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	226	147237	0	310	128123	449797
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	27	146522	304	0	102398	527812
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	80	144320	0	0	57697	530543
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	137747	0	24	32161	577951
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	142210	0	504	139509	450008
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	96	142000	14	100	49342	555089
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	519	141541	0	225	49288	547612
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	143892	2395	0	140048	437668
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	144059	9	361	95285	476736
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	137584	0	0	22503	571612
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	236	142620	361	0	131822	447899
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	137641	181	174	22660	592924
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	141319	54	417	32982	576002
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140030	0	0	32289	564418
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139721	41	301	20276	582131
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139395	274	308	7810	585688
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	295	141031	91	74	13937	582834
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	324	138361	272	949	28422	564494
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	121	138983	0	337	33162	563666
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	94	140992	151	1423	27527	568067
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	2	138215	86	0	18934	569019
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139110	2330	1028	35652	569092
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	145	137093	165	0	33331	573599
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	533	138422	21	421	28499	578936
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	409	139033	0	577	24993	580247
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	138020	241	0	24991	573360
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	368	137162	189	363	22902	580554
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	517	138471	201	0	28313	571571
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	146	136467	284	801	28095	569689
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	219	137590	0	0	26397	571195
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	134641	208	435	16507	586733
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	135616	0	0	16828	584090

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Si (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	135757	161	2	12226	591559
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	301	136939	0	653	16526	582053
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	458	135177	126	0	11424	590966
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	183	139781	2	201	28666	573117
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	111	140583	337	372	26285	572932
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	137345	0	0	29131	574487
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	204	138092	6	0	27743	574019
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139300	1336	0	27733	569470
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	138174	195	0	26580	571122
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	135840	262	0	14382	603467
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	113	134503	95	0	7173	598749
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	25	135778	55	0	13772	581593
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	91	135737	0	0	20983	574976
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	139	138828	0	0	28823	580622
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	195	140297	86	705	27335	569755
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140006	0	45	27488	570935
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	95	141170	50	616	34603	571669
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139584	114	28	34120	561233
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	362	140664	229	169	39147	555529
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	322	140125	460	126	33999	555009
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	177	139480	61	0	32231	570660
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	80	137458	66	0	18136	578597
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	78	136970	127	158	28384	572644
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	425	136374	0	162	25621	579121
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140873	81	777	28101	571110
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	180	135755	239	0	23005	578108
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	189	138094	48	0	31190	570657
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine en baguettes	Barytine	324	137617	267	0	49938	544517
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine en baguettes	Barytine	0	136420	610	127	50353	547121
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine en baguettes	Barytine	404	138358	4414	427	58250	537472
Pr3 (1)- 3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Barytine en baguettes	Barytine	534	139076	0	0	38473	561206
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	227	148609	234	8351	142547	431672
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	389	146204	0	7328	65088	520014
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	146368	0	0	87431	493500
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139105	0	167	74370	511007
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	141637	135	7831	60817	522939
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	138968	50	283	38598	553912
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	543	143447	0	1091	61364	520521
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	147952	0	424	125825	438108
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	136756	0	277	3771	594868
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	138631	0	456	13253	584028
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	136519	0	543	14010	586445
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	139454	0	284	22721	568739
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	140971	164	345	35595	560945
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	57	143296	22	494	56065	539704
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Barytine tabulaire	Barytine	0	138718	217	780	41945	548797
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	172015	2797	0	460514	33701
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	1356	158588	2265	87	389355	132420
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	269	171722	617	0	489749	1292
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	299	171470	3428	59	489596	3314
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	311	171769	4566	276	462040	36768

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Si (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
B2 détail	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	70	171516	1208	493	441907	62501
Nord-1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	50	162945	753	0	396290	132228
Nord-1 (-Ba)	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	180	165321	1318	0	373485	140683
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	341	170056	1574	586	397389	100650
Nord-3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	1638	105539	1069	0	339012	172155
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	243	164143	2020	870	371374	113760
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	169363	1311	370	405748	125724
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	164446	673	616	386960	141112
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	48	163722	329	0	343747	142895
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	167954	684	290	357284	163710
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	172982	763	0	443875	37063
Pr3 (1)- 2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	1415	171291	4084	1619	400163	91238
Pr3 (1)- 3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	172000	482	0	445852	56226
Pr3 (1)- 3	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	273	168362	610	0	419377	72117
Pr3 (1)- 6	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	0	170575	1180	253	388523	104307
Pr3 (1)- 6	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	11	172070	923	721	437436	53391
Pr3 (1)- 6	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	78	177241	435	394	421669	52264
Pr3 (1)- 6	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	134	166583	860	0	398758	144016
Pr3 (1)- 6	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	22	165050	762	0	330746	168175
Ruis(bas)1-001	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	177340	236	0	470409	11768
Ruis(bas)1-2	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	169964	1462	0	441443	11966
Ruis(bas)1-3	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	171024	321	0	471491	11984
Ruis(bas)1-4	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	204	174874	0	0	467211	20781
Ruis(bas)1-5	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	78	173452	94	0	465633	19867
Ruis(bas)1-6	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	292	175587	4	95	465657	17876
Ruis(bas)1-7	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	395	177298	0	777	471167	11342
Ruis(bas)1-8	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	233	175962	134	0	468319	10955
Ruis(bas)1-9	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	278	175167	219	0	479596	11065
Ruis(bas)1-10	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	173026	308	135	470240	8135
Ruis(bas)1-11	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	78	177406	6	0	467124	13357
Ruis(bas)1-12	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	175979	261	216	473249	11369
Ruis(bas)1-13	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	138	177202	254	324	476791	3620
Ruis(bas)1-14	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	173	174071	230	0	474559	7603
Ruis(bas)1-15	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	284	175439	227	539	476378	4085
Ruis(bas)1-16	Biñas d'Ena	Concrétion	Célestine septaria	Cél 2	0	173097	131	779	463124	7037
Y3-17	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	250	172211	151	0	465939	9746
Y3-18	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	44	176354	271	32	469524	10589
Y3-19	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	265	174524	147	504	463837	6849
Y3-21	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	0	175756	0	473	460711	14389
Y3-22	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	200	176549	77	43	465013	3078
Y3-23	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	145	178487	490	809	469806	1785
Y3-24	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	162	173722	464	204	467612	2189
Y3-25	Biñas d'Ena	Petite concrétion tubulaire	Célestine comblement cavité	Cél 2	410	175150	597	748	469887	4289
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine septaria	Cél 2	203	175034	71	653	469132	7834
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine septaria	Cél 2	105	176005	266	513	461297	7675
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	110	167123	243	356	334744	165003
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	107	166682	464	0	362377	138434
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	32	173447	540	0	407957	82858
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	168	173203	473	634	364981	133760
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 1	175	171406	520	700	415388	66884
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 1	1409	168294	660	0	349000	157467

Echantillon	Champ	Structure/lithologie	Type d'echantillon	Nom du ciment	Si (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 1	1161	167577	937	333	354278	147377
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	0	178114	227	672	459257	19114
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	0	176306	462	0	463220	17287
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	487	178844	33	1047	463251	20726
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	18	179739	0	0	453217	25830
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	0	180259	398	0	464523	8902
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	350	178460	263	893	454230	23991
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	619	171042	824	0	463297	9527
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	242	177386	580	243	461603	12361
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	194	173418	467	86	459151	17503
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	508	180548	126	113	464751	4252
Str	Biñas d'Ena	Fibres tectoniques	Célestine tectonique	Cél 1?	0	174901	277	383	456239	18144
B1 détail 1	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine baguette	Cél 2	36	150595	9722	1135	245562	313672
Nord-1 (+Ba)	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	886	164380	782	832	336964	182446
Nord-1 (+Ba)	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	2599	165547	2725	1868	321228	147665
Nord-2	Biñas d'Ena	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	1502	155010	2441	714	332428	187630
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	54	160964	430	644	292456	239166
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	315	143823	64	0	68919	515642
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine en baguettes	Cél 2	510	164299	495	0	330856	181336
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	Célestine rempl, barytine tabulaire	Cél 2	141	159921	321	57	285441	250067
ESS2-1	El Senal Sud	Conduit à barytine	?	Cél 2	0	166540	180	168	326261	188822

ANNEXE 4

DONNEES DE MICROTHERMOMETRIE SUR INCLUSIONS FLUIDES

Eléments de légende :

Tg = température de solidification

Te = Température eutectique

Tfg = Température de fusion du dernier glaçon

+V = présence de bulle à la Tfg

-V = absence de bulle à la Tfg

Th = Température d'homogénéisation

Echantillon	Champ	Minéral/structure	Ciment	Type inclusion	Tg	Te	Tfg	+V/-V	Th
BaSO4 ESS 2	El Senal Sud	Barytine tabulaire	Barytine	1	-45.4	-40.8(?)/-22.5-19(?)	-3.4	+V	
BaSO4 ESS 2	El Senal Sud	Barytine tabulaire	Barytine	1	-44.1	-36/-22.5(?)	-1.5	-V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-43		-2.3	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	1	-43.4		-1.7	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-41.5		-0.6	-V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-42		-2.9	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-41.8		-1.1	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-27		-2.5	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-47		-2.2	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-47.2		-2.4	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-45.9		-1.2	-V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-47		-2.9	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	?		-1.8	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-47.1		1.2	-V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-38.5		-1.4	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-45		-2.4	+V	
BATA 1	Biñas d'Ena	Barytine tabulaire	Barytine	2	-43.8	-20.5			
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2			-2.0	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2			-2.1	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2		-55	-2.0	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-0.3	-V	94-95 puis 97
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-45		-2.2	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-0.5	-V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-1.5	-V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			0.0	-V	63.3
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-43		-2.5	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44		-2.5	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		-2.3	+V	
CEL 1	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.5		-2.5	-V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-50		-1.9	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-1.5	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-46.8		-2.2	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-1.2	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-1.2	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-0.4	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5			-1.8	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-42		-0.7	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1					52.6
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-44.4		-0.7	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-44		-0.8	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-36		0.4	-V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1					68
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5	-44		-0.1	-V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5			-1.7	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5	-47		-1.7	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5			-2.3	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5	-43		-1.6	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5			-1.5	+V	
CEL 2	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1--5	-42.8		-1.7	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-50		-3.0	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-50		-0.5/-2	-V	

Echantillon	Champ	Minéral/structure	Ciment	Type inclusion	Tg	Te	Tfg	+V/-V	Th
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-2.7		
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-2.5		
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-46.3				>90
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-2.4	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-2.4	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1	-44.6		-0.4	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	1			-3.4	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44		-2.4	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44		-2.7	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-46		-3.6	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43.5		-2.4	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45.2		-2.0	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45.3		-1.7	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-37		-2.0	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-37		-1.8	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45		-2.2	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45		-2.8	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45		-2.2	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-45		-2.2	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44		-2.1	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44		-1	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-2.1	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44		-2.0	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-41.7		-2.0	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2			-2.5	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44				
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.2		-2.6	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42.9	-21.7	-0.1	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43.6	-36(?)/-21.7	-1.7	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-45.4	-36(?)/ -22(?)	-1.6	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.8		-1.7	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.8	-37.2/-22.5	-1.7	-V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.8		-1.7	?	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43.5	-36.5(?)/-21	-1.6	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43.5		-1.7	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44.7	-24/-20	-2.8	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42.9	-37/-22	-1.8	+V	
CEL 4	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-43.4	-40 à -30?	-2.1	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-46		-2.6	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42.5		-1.8	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42.3		-3.0	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42.1		-1.6	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42.1				
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42		-1.7	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-46		-1.1	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-2.8	+V	

Echantillon	Champ	Minéral/structure	Ciment	Type inclusion	Tg	Te	Tfg	+V/-V	Th
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-46		-2.7	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-46		-1.5	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42				
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		-1.8	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42.2		0.0	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		-2.4	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42.2		-0.5	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40		-2.2	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40		-1.9	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40		-1.0		
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40		-2.6	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40			-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-40		-2.0	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		-2.1	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		+1	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42.6		-4.0	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42				
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42.7		-3.8	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		0.0	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-42		-1.7	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-44		-1.7	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43		-3.3	+V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-0.6	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5			-0.7	-V	
CEL 5	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-45.3	-23-20(?)	-1.3	-V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	1c			0.0		100
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	1c			0.0		130
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	1c			0.0		140
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	1c			0.0		160
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-44		-3.0	+V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c			0.0		110.7
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c			0.0		87.7
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c		-18.9	0.0		127.9
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-46	-20	-1.9	-V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-46	-20	-0.5	-V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c		-22.5	-3.0	+V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-48		-1.9	-V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-46		-3.0	+V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-57/-46	-43/ -27(?)	-1.8	-V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-49.9		-3.1	+V	
CAL-MS	Biñas d'Ena	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-49.6		0.0		
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-50	-35	-4.4	+V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-51				
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-50	-40(?)/-26	-4.2	+V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-50		-2.9	+V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-51.1		-4.6	+V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-54	-48(?)	-5.8	+V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c					
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c			3.7	-V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-52.2	-40/-30(?)	-3.2	-V	
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c					

Echantillon	Champ	Minéral/structure	Ciment	Type inclusion	Tg	Te	Tfg	+V/-V	Th
FES	El Senal	Calcite fibre tectonique	C2b	2c	-49.3				
RUIS BAS 1 CEL	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2			0.0		
RUIS BAS 1 CEL	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-43	-24	0.0		
RUIS BAS 1 CEL	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	5	-42	-24	-1.2	+V	
RUIS BAS 1 CEL	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-45	-35	-1.3	-V	
RUIS BAS 1 CEL	Biñas d'Ena	Célestine septaria	Cél2	2	-44	-36(?)/-22.5	-2.9	+V	

ANNEXE 5

RESULTATS DES ANALYSES ICP

COMPARAISON DE LA COMPOSITION
CONCRETIONS-MARNES. C= concrétion, M = Marne

Ech.	Champ	Lithologie	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P2O5	LOI	Total	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Yb	Pb	Th	U
PR3-7	PR	C	12,07	0,150	2,471	2,912	0,040	12,85	30,13	0,190	0,413	0,124	37,92	99,26	3,24	26,5	19,4	7,5	7,7	10,2	0	21,9	627	5,46	39,2	2,45	55,5	6,04	12,23	3,9	0,33	0,61	3,4	2,42	0
PR5	PR	C	13,79	0,194	3,818	4,320	0,044	13,53	25,96	0,168	0,706	0,094	36,48	99,10	3,90	39,1	24,7	11,2	2,6	15,9	0	34,4	315	6,45	37,1	3,13	70,7	8,00	15,01	5,6	0,36	0,76	5,5	2,95	0,8
PR9	PR	C	16,78	0,217	3,795	3,558	0,044	9,91	29,03	0,230	0,662	0,130	34,23	98,57	4,28	40,4	25,7	11,5	0	19,1	0	35,2	998	7,94	49,9	3,86	75,8	8,49	16,87	5,8	0,41	0,87	5,6	3,00	0
PR19	PR	C	20,29	0,289	5,113	3,986	0,055	6,89	29,70	0,256	0,973	0,190	31,33	99,07	5,57	52,6	36,5	16,0	2,2	26,9	7,8	46,5	451	9,80	60,8	4,75	79,2	10,81	21,04	8,1	0,49	1,00	7	3,89	1,4
PR 20	PR	C	11,77	0,179	3,173	3,411	0,035	11,86	30,71	0,191	0,564	0,134	37,18	99,20	3,49	32,7	21,4	10,4	2,1	15,7	0	30,8	436	6,97	33,0	3,19	64,3	6,89	13,64	4,4	0,33	0,70	6,5	2,64	0
PR31	PR	C	12,02	0,211	3,464	5,871	0,056	9,18	32,22	0,163	0,649	0,097	35,98	99,90	4,01	37,4	24,5	13,9	1,8	15,1	0	31,5	410	6,39	31,3	3,09	57,9	7,59	13,69	4,2	0,38	0,75	4,7	2,78	2
PR32	PR	C	15,77	0,269	4,486	5,571	0,056	7,72	31,48	0,198	0,866	0,148	33,44	100,01	4,49	46,9	26,9	14,4	2,7	20,1	7,5	42,2	458	8,23	41,2	4,04	76,8	9,94	18,37	6,5	0,44	0,90	7	3,50	1,5
FEN2	ES	C	9,65	0,142	2,729	2,918	0,030	12,24	32,46	0,178	0,441	0,139	38,82	99,74	3,31	28,9	18,1	8,8	0	12,2	0	22,6	564	5,04	24,6	2,59	54,7	5,82	10,47	2,5	0,27	0,56	3,5	2,34	0
ES1	ES	C	14,06	0,189	2,939	3,641	0,046	7,91	33,69	0,218	0,593	0,097	35,55	98,94	3,39	32,3	21,8	8,7	0	14,6	0	29	455	6,19	40,1	3,49	55,4	7,76	13,96	4,6	0,33	0,69	4,2	2,47	0
ES9	ES	C	12,21	0,159	2,502	3,939	0,051	11,20	30,49	0,230	0,553	0,120	36,98	98,43	3,17	27,4	18,8	7,7	0	14,1	0	25,8	442	5,53	37,4	2,95	69,6	6,17	11,21	3,0	0,31	0,62	4,2	2,38	0
ES13	ES	C	9,62	0,122	1,915	2,005	0,021	16,21	27,60	0,207	0,467	0,121	39,78	98,07	2,26	20,6	14,5	5,1	0	8,4	0	19,9	2455	4,17	29,0	2,17	192,5	4,68	8,61	2,2	0,21	0,45	2,5	1,79	0
ES20	ES	C	9,51	0,141	2,234	2,246	0,028	15,90	27,89	0,196	0,484	0,108	39,64	98,36	3,08	27,0	17,1	7,2	0	13,4	0	22,8	1810	5,05	26,7	2,62	410,4	5,60	11,42	3,3	0,27	0,53	3,4	2,26	0
ES25	ES	C	19,55	0,333	4,965	3,376	0,039	5,40	33,04	0,282	1,128	0,079	31,05	99,23	6,02	56,1	37,2	19,3	4,4	28,1	8,4	46,8	432	9,85	53,9	5,77	88,8	12,26	20,70	8,3	0,48	1,04	7,1	4,48	1,3
ES27	ES	C	14,25	0,184	2,888	4,406	0,051	9,62	31,27	0,256	0,643	0,112	35,52	99,19	3,51	32,1	21,6	9,8	0,7	16,8	0	28,7	344	6,60	42,4	2,95	58,4	7,70	13,60	4,1	0,35	0,72	3,7	2,69	0,8
ES32	ES	C	12,17	0,172	2,901	3,276	0,041	8,37	34,10	0,191	0,610	0,079	36,39	98,30	3,78	33,8	22,0	9,7	1	18,6	0	28,1	467	6,39	32,3	3,25	56,8	7,55	13,19	3,8	0,33	0,68	3,8	2,79	0
ESN2	ESN	C	18,09	0,243	4,091	2,907	0,037	5,30	33,73	0,273	0,893	0,085	32,39	98,03	5,29	47,3	30,5	13,8	1,4	23	7,2	40	514	8,86	50,4	4,58	81,4	10,53	18,53	6,3	0,43	0,91	5,9	3,77	1,4
ESN3	ESN	C	12,72	0,168	2,960	3,291	0,042	9,75	32,09	0,209	0,641	0,105	36,35	98,33	4,02	32,7	23,3	10,3	0	12,8	0	29,4	447	6,34	36,2	3,20	67,2	7,60	14,14	4,3	0,34	0,68	4,2	2,87	1,1
BE1	BE	C	12,65	0,166	2,258	2,066	0,024	15,58	27,43	0,242	0,448	0,092	37,96	98,90	3,12	24,2	17,3	7,0	0	8,2	0	20,8	2204	5,28	38,6	2,62	244,1	5,44	11,33	3,8	0,27	0,56	2,7	2,16	0
BE2	BE	C	11,31	0,158	2,747	2,491	0,031	9,83	34,11	0,186	0,511	0,090	37,42	98,88	3,31	31,0	20,5	8,9	0	15,8	0	26	430	6,21	30,7	3,17	47,4	7,28	12,57	3,6	0,29	0,60	3,6	2,33	0
GBE1	GBE	C	13,97	0,195	4,005	4,736	0,057	8,83	31,41	0,197	0,736	0,076	35,31	99,52	4,26	41,2	24,0	10,7	1	18,6	0	35,9	443	7,27	40,7	3,59	66,3	8,69	15,59	4,9	0,39	0,82	4,7	3,56	0
GBE2	GBE	C	10,82	0,147	3,025	4,276	0,054	13,87	27,69	0,169	0,518	0,084	38,39	99,03	3,24	31,0	17,7	8,1	0	14,9	0	28,1	645	5,75	30,2	2,79	60,6	6,42	11,76	3,5	0,31	0,63	4,3	2,73	0
S2	S	C	20,85	0,303	5,107	3,921	0,050	6,75	30,29	0,294	1,034	0,080	31,45	100,12	6,07	52,6	32,0	13,5	1,6	22,3	7,7	45,8	449	11,29	65,1	5,24	85,3	12,43	22,18	8,6	0,51	1,13	6,4	5,15	2,2
S6	S	C	15,77	0,214	4,172	3,384	0,044	9,48	30,93	0,196	0,779	0,069	34,81	99,84	4,56	40,7	25,9	11,7	0,6	18,3	0	36	517	7,65	44,5	4,04	62,5	8,72	15,92	5,3	0,38	0,81	6,2	3,75	0
SNEW	S	C	16,39	0,267	2,784	3,513	0,047	9,01	31,79	0,216	0,522	0,081	35,29	99,90	3,35	29,0	20,6	8,4	0	12,5	0	23,8	422	7,39	68,5	3,52	90,8	7,54	14,17	4,5	0,36	0,78	3,6	2,86	1,3

Ech.	Champ	Lithologie	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Total	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Yb	Pb	Th	U
PR3-4	PR	M	32.87	0.431	6.046	2.605	0.024	2.42	28.32	0.334	1.191	0.042	24.71	98.98	6.37	57.2	40.1	16.8	2.5	25.9	8.7	52.8	493	12.31	106.1	6.63	104.4	14.84	28.39	12.2	0.60	1.31	7.1	5.33	1.7
PR5_mar	PR	M	29.66	0.448	7.992	3.477	0.029	3.00	27.79	0.307	1.552	0.064	24.75	99.06	7.81	78.4	49.3	22.5	7.5	38.4	11.3	72.4	459	12.89	81.9	7.56	125.0	16.58	30.62	12.9	0.63	1.43	11.3	6.31	1.6
PR9G120	PR	M	28.96	0.378	6.760	2.542	0.026	2.74	29.07	0.334	1.392	0.058	26.12	98.37	7.35	67.2	45.1	22.8	3.5	31.5	9.8	63	556	12.83	88.6	7.31	110.9	14.14	26.76	11.1	0.56	1.34	9.7	5.59	1.8
PR19-8_60	PR	M	25.98	0.403	6.226	2.622	0.024	3.19	31.01	0.316	1.232	0.055	27.77	98.83	6.53	62.6	43.2	17.8	2	26.6	8.8	54.9	540	11.31	75.9	6.49	93.9	13.14	24.94	10.1	0.53	1.19	8.1	4.94	1.7
PR20D5	PR	M	27.90	0.434	7.656	3.166	0.029	3.08	28.46	0.320	1.549	0.065	25.67	98.33	7.78	75.8	48.8	21.1	5.6	37.6	11.4	71.7	451	12.94	74.3	7.72	118.8	16.43	29.34	12.3	0.58	1.40	11.3	6.10	1.6
MV096	PR	M	29.76	0.470	7.535	2.951	0.032	2.74	28.06	0.315	1.525	0.064	25.10	98.55	7.98	75.4	47.6	22.1	4.9	37.5	11.2	71.6	458	14.38	89.1	7.92	130.7	17.96	30.96	13.4	0.65	1.47	10	6.39	2.2
PR32_mar	PR	M	30.04	0.455	7.881	3.157	0.033	3.09	27.53	0.359	1.636	0.077	24.70	98.95	8.76	85.7	52.3	24.9	5.4	36.7	11.3	74.7	425	14.66	86.9	8.44	136.2	19.09	33.92	14.4	0.69	1.56	11.1	7.01	2.1
FENM1	PR	M	19.76	0.257	4.932	2.504	0.023	3.81	35.47	0.270	0.939	0.063	31.40	99.43	5.64	53.3	33.9	16.8	0.9	18.6	7.6	43.6	850	10.40	54.8	5.13	143.5	11.49	21.37	7.5	0.45	1.00	7.3	4.23	2.2
ESMA1	ES	M	24.30	0.293	4.213	1.897	0.023	2.41	34.75	0.359	0.871	0.047	28.96	98.11	5.22	42.8	31.5	12.2	0.6	19.7	7.1	40.7	591	9.82	80.5	5.35	88.7	11.54	21.16	8.2	0.47	1.00	6.5	4.28	1.7
ESMA7	ES	M	25.30	0.315	5.121	2.183	0.025	2.76	32.93	0.373	1.219	0.058	28.18	98.47	5.98	53.5	37.8	14.3	0	24.8	7.9	51.8	654	11.19	73.2	6.13	101.4	12.69	22.02	8.5	0.50	1.13	6.7	4.72	1.4
ESM13G4	ES	M	24.21	0.296	4.520	2.482	0.028	2.89	33.51	0.371	1.097	0.050	28.87	98.32	5.23	47.2	33.3	13.7	0	21.3	7.8	46.6	706	9.94	74.1	5.34	95.4	11.68	21.67	8.5	0.48	1.03	6.7	4.05	0
ESMB2	ES	M	24.09	0.341	5.753	2.460	0.031	3.20	32.16	0.348	1.274	0.064	28.43	98.14	6.87	63.8	41.5	18.5	4.5	32.4	9.4	57.4	480	12.17	70.0	6.66	108.4	14.57	24.89	10.8	0.53	1.24	8.5	5.12	2.4
ESMC3	ES	M	19.62	0.305	4.722	2.344	0.031	4.30	34.20	0.275	1.058	0.071	31.27	98.19	5.80	55.6	36.6	14.4	4.6	27.4	7.9	45	467	10.31	58.2	5.54	85.6	12.17	21.48	8.0	0.47	1.03	6.3	4.08	1.5
ESM27G4	ES	M	25.21	0.344	5.489	2.414	0.029	3.37	31.75	0.409	1.306	0.072	28.06	98.45	7.09	59.7	39.8	16.9	3.1	30.7	8.9	53.8	482	12.33	78.7	6.57	102.3	14.86	26.04	10.3	0.56	1.27	7.3	5.61	1.4
ESMC8	ES	M	19.43	0.292	4.845	2.457	0.032	4.53	34.70	0.279	1.126	0.070	31.36	99.11	5.97	56.2	36.5	15.2	3.8	25.8	8.1	45	450	10.40	54.2	5.94	85.4	12.61	21.21	7.7	0.47	1.05	6.6	4.39	1.6
ESNM4	ESN	M	21.55	0.288	4.829	2.638	0.036	3.83	34.06	0.315	1.049	0.063	30.29	98.95	6.31	58.4	38.0	15.4	1.1	27.5	8	46	579	10.83	61.9	5.65	97.1	12.88	22.49	8.3	0.50	1.10	6.5	4.61	1.2
ESNM5	ESN	M	23.80	0.312	5.177	2.701	0.031	3.03	33.42	0.331	1.127	0.066	28.82	98.81	6.73	56.0	37.5	15.4	2.2	27.5	8.5	49.5	572	11.36	72.3	5.84	99.5	13.53	24.77	9.7	0.54	1.14	7.8	5.06	1.2
MBE1	BE	M	23.44	0.269	4.025	1.935	0.028	2.92	34.35	0.373	0.921	0.047	29.88	98.18	5.43	43.6	31.1	11.9	0	26.9	0	37.6	494	9.89	69.1	5.10	75.4	11.14	20.43	7.0	0.46	0.96	5.4	3.92	1.7
MBE2	BE	M	19.36	0.270	4.563	2.417	0.035	4.37	35.08	0.286	1.006	0.072	31.70	99.16	5.80	49.8	31.9	14.6	3.1	19.3	7.7	41.3	486	9.63	57.5	5.54	79.4	10.88	19.31	6.8	0.44	0.99	5.6	4.76	0
GBE1M	GBE	M	28.48	0.357	5.540	2.231	0.023	2.81	30.68	0.353	1.081	0.036	27.10	98.69	6.34	58.5	40.6	15.9	0	24.7	8.3	48.1	640	12.38	103.9	6.79	89.3	13.59	24.93	9.7	0.54	1.27	6.8	5.63	1.5
GBE2M	GBE	M	30.63	0.435	8.880	3.498	0.033	3.20	25.74	0.363	1.689	0.065	24.30	98.83	9.16	87.6	55.2	24.3	4.7	27.6	12.1	79.1	462	14.97	86.7	8.25	145.2	18.89	33.47	14.2	0.69	1.59	11.7	7.74	2.2
S2-1	S	M	31.48	0.431	8.188	3.368	0.030	3.30	25.69	0.395	1.664	0.062	23.98	98.59	8.27	74.0	48.5	20.3	5.5	43	11.2	75.5	434	13.48	92.3	8.04	130.8	17.24	30.57	12.7	0.61	1.49	10.9	7.48	1.8
SM-1	S	M	27.04	0.373	7.048	2.578	0.030	2.89	30.60	0.321	1.381	0.057	26.96	99.27	7.61	69.8	44.2	19.1	3.2	38.1	10.2	61.4	494	12.40	78.1	6.77	104.8	15.40	27.48	11.0	0.56	1.29	9.5	6.32	1.6
SNEWM	S	M	29.23	0.358	4.504	1.919	0.026	2.54	32.02	0.360	0.888	0.051	27.59	99.49	6.34	45.2	32.7	12.9	0	33.8	0	37.2	559	12.60	133.2	6.45	73.5	13.32	25.05	9.8	0.56	1.24	6.1	5.66	1.7
MV023	PR	M	27.727	0.36	6.148	2.339	0.029	2.81	30.807	0.346	1.175	0.067	27.59	99.40	7.3	72.3	44.5	33.7	13.7	38.3			639	13.2		8.56	106	17.1	29.1	13.0	0.609	1.38		5.43	
MV047	PR	M	28.769	0.404	8.327	3.341	0.034	3.178	27.647	0.334	1.582	0.083	25.59	99.28	8.9	89.9	52.8	50.6	17.1	48.0			479	14.4		9.04	135	19.8	33.4	14.8	0.646	1.55		6.40	
MV106	PR	M	30.004	0.403	7.623	2.598	0.037	2.82	28.673	0.339	1.478	0.080	25.99	100.04	8.3	81.7	47.5	40.9	16.4	46.7			514	14.7		9.57	138	19.6	33.4	14.9	0.689	1.50		6.32	
MV147	PR	M	30.813	0.43	8.195	3.02	0.036	2.982	26.645	0.394	1.581	0.082	24.88	99.06	8.7	88.3	52.1	31.7	18.9	53.2			493	14.0		8.89	144	19.6	33.3	14.9	0.660	1.46		6.33	
MV189	PR	M	27.502	0.361	6.208	2.454	0.034	3.594	29.951	0.405	1.334	0.077	27.40	99.32	7.3	66.0	41.6	22.1	10.8	39.7			472	12.9		8.42	118	16.8	28.7	12.5	0.607	1.33		5.25	

COMPOSITION CŒUR-BORD DES CONCRETIONS PR10, ES10 ET BE2 ;

Ech.	Champ	Dist, cœur-bord (cm)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Total	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Yb	Pb	Th	U
PR10-1	PR	-6	18,56	0,251	4,791	4,548	0,061	6,06	31,57	0,270	0,929	0,164	32,33	99,52	7,06	49,9	30,3	14,0	0,9	24,9	0	42	508	10,79	51,2	4,93	75,5	12,17	21,63	9,9	0,60	1,16	6,8	6,04	0
PR10-2	PR	-4	13,98	0,191	3,617	4,619	0,060	8,82	31,55	0,226	0,68	0,18	35,41	99,32	4,43	36,8	22,4	11,0	0	17,7	0	32,2	486	8,28	38,6	3,72	62,1	9,14	16,97	7,6	0,47	0,86	5,3	4,26	0
PR10-3	PR	-2	10,59	0,152	2,889	3,619	0,043	11,56	31,47	0,205	0,568	0,183	37,60	98,88	3,27	26,8	17,7	8,8	0	12,8	0	26,4	479	5,69	29,5	2,99	52,6	6,78	12,18	5,2	0,34	0,63	4,2	3,00	0
PR10-4	PR	0	11,02	0,157	2,932	3,05	0,038	11,89	31,20	0,219	0,529	0,155	37,76	98,94	3,57	28,6	18,9	8,4	0	12,5	0	26,6	538	5,99	31,9	3,43	64,9	7,02	12,88	5,2	0,34	0,63	4,4	3,42	0
PR10-5	PR	2	9,48	0,14	2,773	2,76	0,034	13,17	31,23	0,204	0,486	0,159	38,93	99,36	3,22	25,9	17,7	7,6	0	9,8	0	25	487	5,19	26,0	3,25	56,6	6,08	10,98	4,5	0,31	0,56	3,1	2,93	0
PR10-6	PR	4	12,88	0,179	3,314	4,561	0,060	10,51	30,84	0,201	0,578	0.185	36,39	99,51	4,41	36,4	21,2	9,4	0	16,6	0	29,7	470	7,05	36,8	3,65	65,3	7,60	14,67	6,3	0,40	0,76	4,5	3,31	1,1
PR10-7	PR	6	16,26	0,214	4,075	4,79	0,067	7,41	31,78	0,217	0,729	0,148	33,84	99,52	4,52	44,9	25,6	10,9	0	24,4	0	35,8	480	9,04	44,1	4,20	69,4	9,61	18,38	8,5	0,47	0,92	5,4	3,54	0
ES10-1	ES	-10	12,25	0,139	2,398	2,735	0,034	12,92	29,69	0,212	0,496	0,092	37,71	98,67	3,01	23,8	16,3	6,2	0	9,8	0	21,1	4249	5,68	35,3	3,14	1362,4	6,14	11,53	5,2	0,30	0,60	2,2	2,41	0
ES10-4	ES	-6,4	11,56	0,157	2,332	2,381	0,028	15,23	27,76	0,212	0,464	0,106	38,48	98,71	2,95	23,7	16,8	6,2	0	7,8	0	20	4356	4,95	36,8	2,87	858,5	5,68	10,19	4,7	0,26	0,55	2,2	2,34	0
ES10-7	ES	-2,8	11,65	0,138	2,416	2,243	0,025	15,36	27,53	0,220	0,48	0,102	38,38	98,53	2,82	23,8	17,0	6,2	0	12,1	0	21	3492	4,63	33,3	2,77	938,1	5,60	10,40	4,6	0,26	0,51	2,3	2,17	0
ES10-10	ES	0,8	11,60	0,141	2,432	2,211	0,023	15,33	27,36	0,218	0,493	0,106	38,58	98,48	2,82	24,1	16,8	6,2	0	9,2	0	21,4	3222	4,79	37,8	2,73	1012,4	5,80	11,11	5,1	0,26	0,53	3,6	2,28	0
ES10-13	ES	4,4	11,64	0,144	2,453	2,374	0,021	15,33	27,70	0,203	0,496	0,142	38,67	99,17	2,82	23,1	16,0	6,5	0	9	0	21,7	2083	4,96	32,3	2,63	602,1	5,19	10,41	4,3	0,26	0,52	2,7	2,58	0
ES10-16	ES	8	11,88	0,143	2,44	2,778	0,026	14,91	27,85	0,211	0,503	0,104	38,54	99,38	2,81	23,0	16,2	6,4	0	11,6	0	21,9	1106	4,78	34,0	2,43	243,7	5,53	10,79	4,7	0,27	0,53	3,2	2,44	0
ES10-19	ES	11,6	11,76	0,145	2,557	3,075	0,033	12,78	30,16	0,209	0,526	0,115	38,25	99,60	2,84	24,7	17,5	6,8	0	8,1	0	23,3	376	4,93	34,8	2,99	49,5	5,97	11,30	4,9	0,29	0,56	3,6	2,38	0
ES10-22	ES	15,2	13,63	0,17	2,874	3,924	0,048	9,86	31,65	0,224	0,58	0,113	36,41	99,48	3,05	28,3	19,5	8,1	0	11,1	0	26,2	440	5,70	38,3	3,33	55,5	6,44	12,18	5,2	0,32	0,65	3,5	2,39	0
ES10-25	ES	18,8	18,62	0,242	4,087	4,168	0,053	6,64	31,85	0,285	0,84	0,125	32,89	99,80	4,18	40,2	27,4	10,7	0	21,5	0	36,8	544	8,31	52,1	4,55	77,9	10,10	18,34	8,6	0,44	0,87	5,7	3,66	1,5
ES10-26	ES	20	21,17	0,263	4,743	3,947	0,047	5,75	30,93	0,308	0,981	0,111	31,37	99,61	4,82	44,3	30,8	12,3	0	21,4	0	42,7	644	9,15	61,7	5,03	87,4	11,71	21,82	10,1	0,49	0,97	5,9	4,30	0
BE2-2	BE	-11	13,49	0,187	3,508	2,741	0,033	7,94	35,64	0,183	0,575	0,096	36,10	100,49	3,52	35,1	22,4	10,2	0,9	17,2	0	29,2	464	6,87	32,3	3,80	54,6	8,18	14,45	6,3	0,34	0,66	4,8	2,85	1,1
BE2-4	BE	-9	12,41	0,169	3,375	2,686	0,033	8,49	35,12	0,178	0,565	0,102	36,80	99,92	3,47	34,6	22,3	9,6	0,6	15	0	28,1	456	6,72	30,9	3,63	52,5	7,70	14,04	6,2	0,34	0,65	4,6	2,88	0
BE2-6	BE	-7	11,67	0,158	3,129	2,645	0,033	9,00	34,62	0,174	0,588	0,107	37,17	99,28	3,28	32,7	21,0	9,5	0	17,4	0	26,4	446	6,42	31,0	3,68	50,9	7,34	12,79	5,6	0,31	0,63	3,4	2,53	0
BE2-8	BE	-5	11,88	0,161	3,193	2,647	0,032	9,28	34,81	0,177	0,477	0,109	37,27	100,03	3,24	32,4	20,7	9,2	0	13,4	0	26,1	431	6,19	28,8	3,72	50,9	7,45	13,19	5,8	0,30	0,61	3,7	2,53	1,4
BE2-10	BE	-3	11,75	0,159	3,172	2,602	0,031	9,56	34,42	0,174	0,566	0,106	37,45	99,99	3,18	31,7	20,7	8,7	0	13,7	0	26,2	432	6,29	30,3	3,66	50,9	7,34	12,92	5,6	0,31	0,62	3,9	2,31	0
BE2-12	BE	-1	11,79	0,16	3,123	2,598	0,032	9,78	34,32	0,182	0,544	0,102	37,55	100,19	3,84	32,1	20,9	9,5	0	14	0	25,8	422	6,43	31,5	3,43	52,1	7,09	12,89	5,4	0,34	0,64	4	3,14	0
BE2-13	BE	0	11,80	0,157	3,09	2,51	0,030	10,22	34,21	0,178	0,42	0,1	37,71	100,42	3,71	31,1	19,7	8,6	0	12,3	0	25,2	412	6,18	29,0	3,57	50,6	7,09	12,49	5,2	0,31	0,61	3,7	2,94	0
BE2-15	BE	2	11,73	0,157	3,054	2,504	0,031	10,08	34,12	0,177	0,541	0,103	37,56	100,05	3,44	30,8	19,9	8,3	0	14,2	0	25,6	421	6,25	29,3	3,42	51,0	7,04	12,39	5,3	0,32	0,62	3,6	2,96	0
BE2-17	BE	4	11,85	0,16	3,142	2,447	0,032	9,62	34,46	0,180	0,535	0,104	37,41	99,93	3,47	32,2	21,0	8,7	0	14,6	0	26	429	6,26	28,9	3,69	52,4	7,46	12,75	5,6	0,32	0,63	3,9	2,88	0
BE2-19	BE	6	12,36	0,17	3,231	2,533	0,032	9,01	34,77	0,182	0,576	0,128	37,14	100,12	3,57	31,9	21,4	9,0	0	15,1	0	27,4	444	6,62	30,8	3,61	53,7	7,58	13,29	5,8	0,32	0,65	3,6	2,86	1
BE2-21	BE	8	12,55	0,168	3,312	2,53	0,034	8,58	34,77	0,200	0,533	0,098	36,92	99,70	4,87	35,1	22,4	9,7	0	14,1	0	27,4	449	6,77	33,4	3,30	53,8	7,79	14,20	5,9	0,34	0,69	4,4	2,63	0
BE2-23	BE	10	12,93	0,173	3,355	2,57	0,035	8,15	35,42	0,205	0,546	0,118	36,69	100,18	4,07	35,1	22,5	9,9	0,7	15,9	0	28,3	465	6,82	32,7	3,45	53,1	8,00	13,95	6,3	0,34	0,69	3,9	2,44	0
BE2-25	BE	12	13,45	0,18	3,518	2,587	0,035	7,77	35,35	0,207	0,616	0,099	36,28	100,09	4,30	36,1	23,7	10,3	0,4	20,6	0	29,1	460	7,20	35,0	3,73	56,1	8,36	14,99	6,5	0,36	0,72	4,3	2,64	0
BE2-27	BE	14	13,76	0,185	3,645	2,616	0,037	7,46	35,23	0,215	0,694	0,107	36,05	100,00	4,40	39,5	24,6	10,9	0,9	17,7	0	30,1	460	7,39	35,0	3,88	57,8	9,03	16,01	6,9	0,37	0,74	4,1	2,54	0
BE2-29	BE	16	14,16	0,196	3,646	2,732	0,037	7,31	35,71	0,219	0,653	0,104	35,58	100,34	4,31	39,8	24,7	11,7	1,2	17,6	0	30,4	459	7,67	36,0	3,68	58,6	9,17	15,76	7,2	0,38	0,76	4,5	2,61	1,2
BE2-31	BE	18	14,54	0,194	3,683	2,662	0,037	6,84	35,22	0,220	0,682	0,098	35,39	99,56	4,29	40,9	26,7	11,9	1,2	16,3	0	31	462	7,87	38,3	3,68	61,1	9,24	16,17	7,5	0,38	0,78	3,9	2,57	0

INFLUENCE DES CONCRETIONS SUR LA COMPOSITION DES MARNES ; C = concrétion, M = marne, S = shale

Ech	Champ	Lithologie	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Total	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Yb	Pb	Th	U
PR19-8 1	PR	M	24,52	0,338	6,163	2,666	0,037	3,959	29,895	0,319	1,206	0,079	28,92	98,10	7,6	71,5	47,1	28,8	13,1	37,0			579	12,3		9	107	18	28,2	12,5	0,609	1,37		5,20	
PR19-8 1bis	PR	M	26,96	0,375	6,6	2,628	0,028	3,105	30,839	0,345	1,258	0,070	27,79	100,00	7,6	75,5	45,8	19,4	13,2	37,7			627	12,9		8,51	108	19	29,7	13,2	0,607	1,39		5,55	
PR19-8 2	PR	M	28,38	0,41	7,118	2,786	0,029	3,048	30,466	0,352	1,37	0,072	27,07	101,10	7,8	78,3	48,1	26,8	13,4	38,6			605	13,0		8,62	116	18,3	30,8	13,6	0,612	1,44		5,63	
PR19-8 3	PR	M	26,53	0,353	6,291	2,537	0,027	3,084	31,156	0,334	1,201	0,071	27,94	99,53	6,9	69,3	44,7	21,8	14,4	38,4			589	12,4		7,95	103	16,6	28,5	12,0	0,581	1,32		5,01	
PR19-8 5	PR	M	26,43	0,353	6,57	2,478	0,027	3,018	30,889	0,335	1,252	0,070	27,97	99,39	7,1	72,3	44,5	19,9	16,7	37,1			643	12,6		8,02	109	16,9	28,7	12,9	0,615	1,36		5,30	
PR19-8 7	PR	M	26,55	0,352	6,568	2,482	0,028	3,065	31,023	0,351	1,215	0,072	28,06	99,77	7,8	73,8	45,4	18,6	15,6	46,6			618	12,5		8,29	108	17,3	29,3	13,1	0,602	1,40		5,38	
PR19-8 8	PR	M	26,83	0,361	6,742	2,497	0,027	3,111	30,715	0,365	1,181	0,069	27,82	99,72	7,5	74,1	45,8	20,7	16,4	41,0			605	12,6		7,97	111	17,1	28,9	12,9	0,584	1,37		5,37	
PR19-8 8bis	PR	M	26,46	0,353	6,287	2,755	0,027	3,072	30,408	0,338	1,222	0,061	28,07	99,05	7,0	70,6	44,0	24,0	12,9	39,8			633	12,4		7,60	107	16,8	28,5	12,7	0,569	1,33		5,30	
PR19-8 9	PR	M	26,36	0,356	6,236	2,691	0,032	3,595	30,417	0,359	1,15	0,070	28,24	99,51	7,2	69,4	45,4	19,9	16,2	39,3			593	12,8		8,04	102	17,2	29,2	13,1	0,623	1,36		5,09	
PR18 1 Int	PR	C	12,88	0,179	3,287	3,715	0,049	11,932	29,194	0,229	0,594	0,175	37,03	99,27	3,9	39,6	23,9	10,3	10,8	25,1			2021	7,7		6,25	110	9,63	16,5	6,3	0,353	0,90		2,95	
PR18 1 Ext	PR	C	12,56	0,174	3,28	4,128	0,062	11,447	29,523	0,218	0,602	0,165	37,17	99,34	4,1	40,7	25,8	11,6	12,2	26,3			435	6,9		5,72	58	9,51	16,0	6,3	0,350	0,87		2,77	
Average shale (1)		S	58	0,78	16,8	6,9	0,11	2,6	2,3	2,1	3,4	0,16				130	95	68		115,0			230				650								
Average shale (2)		S	58,82	0,767	16,63	6,749	0,110	2,49	2,24	0,795	3,204	0,160			13	130	90	50	45	95	19	140	170	26	160	11	580	43	82	33	1	1,2	20	12	2,7

(1) Wedepohl, 1991
(2) Lee, 2000

ANNEXE 6

CORRECTIONS DE LA BASE DE DONNEES JANUS

ELEMENTS DE LEGENDE

T = toutes Sections et/ou Carottes et/ou Profondeurs

IR = données des Initial Reports

SR = données des Scientific Results

Leg	Site	Puit	Section	Carotte	Profondeur	Espèce	Erreurs constatées	Corrections
101	626	3	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	627	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	627	2	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	628	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	630	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	630	3	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	631	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	632	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	632	2	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	633	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
101	634	1	T	T	T	SO_4	Valeurs normalisées	SR*
110	672	1	36	4	328,7	SO_4	/100	x 100
117	731	1	T	T	T	SO_4	Décalage colonne	IR
117	731	2	T	T	T	SO_4	Décalage colonne	IR
117	731	3	T	T	T	SO_4	Décalage colonne	IR
138	846	1	1	3	6	Cl	x10	/10
144	878	1	86	1	799,88	Cl	x10	/10
154	925	1	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	925	2	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	925	5	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	926	1	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	926	2	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	927	1	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	928	1	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas
154	928	2	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Décalage d'une ligne vers le bas le bas
154	928	2	37	2	342,6	Sr	Valeur fausse	0
154	929	1	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Valeurs décalées d'une ligne vers le bas
154	929	5	T	T	T	Cl	Décalage d'une ligne vers le haut	Valeurs décalées d'une ligne vers le bas
160	965	2	2	4	6,75	SAL	/10	38
160	965	2	2	4	6,75	pH	/100	7
160	965	2	3	4	16,25	SAL/pH	/10	38
160	965	2	3	4	16,25	pH	/100	7
160	966	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	966	4	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	966	5	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	967	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	967	5	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	968	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	969	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	970	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	970	2	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	970	3	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	970	4	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	971	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	971	2	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	971	4	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	971	5	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	972	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
160	973	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	994	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	994	2	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	994	3	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	994	4	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	996	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	996	3	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	996	4	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	996	5	T	T	T	Cl	/100	x 100
164	997	1	1	1	1,45	Cl	/100	x 100
164	997	1	1	2	2,7	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	1	4,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	2	5,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	3	7,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	4	8,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	5	10,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	2	6	11,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	3	1	13,8	Cl	/100	x 100

Leg	Site	Puit	Section	Carotte	Profondeur	Espèce	Erreurs constatées	Corrections
164	997	1	3	4	18,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	3	5	19,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	3	6	21,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	1	23,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	2	24,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	3	26,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	4	27,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	5	29,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	4	6	30,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	5	2	34,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	6	2	43,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	7	1	51,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	8	2	55,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	9	2	64,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	10	6	79,65	Cl	/100	x 100
164	997	1	11	2	83,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	12	2	92,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	13	3	102,88	Cl	/100	x 100
164	997	1	13	4	104,38	Cl	/100	x 100
164	997	1	14	3	112,13	Cl	/100	x 100
164	997	1	15	2	121,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	15	5	125,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	16	2	130,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	16	5	135,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	17	2	140,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	17	5	144,7	Cl	/100	x 100
164	997	1	18	1	147,15	Cl	/100	x 100
164	997	1	19	4	153,08	Cl	/100	x 100
164	997	1	19	6	156,08	Cl	/100	x 100
164	997	1	20	1	158,75	Cl	/100	x 100
164	997	1	20	4	163,25	Cl	/100	x 100
164	997	1	21	1	168,25	Cl	/100	x 100
164	997	1	21	2	169,75	Cl	/100	x 100
164	997	1	22	6	180,84	Cl	/100	x 100
164	997	1	26	1	204,75	Cl	/100	x 100
164	997	1	26	4	209,25	Cl	/100	x 100
164	997	1	27	1	213,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	27	5	218,94	Cl	/100	x 100
164	997	1	3	2	15,3	Cl	/100	x 100
164	997	1	3	3	16,8	Cl	/100	x 100
164	997	1	28	1	222,9	Cl	/100	x 100
165	999	1	3	3	21,55	pH	Valeur fausse	7,36
166	1003	1	3	5	23,95	Sr	Valeur fausse	140
166	1004	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1005	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1005	3	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1006	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1007	2	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1007	3	54	3	814,77	Ca	/100	x 100
166	1007	3	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1008	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
166	1008	1	1	4	5,95	Mg	/100	x 100
166	1008	1	7	5	57,1	Mg	/100	x 100
166	1009	1	T	T	T	Cl	/100	x 100
167	1011	2	5	3	41,35	SO4	1	0
167	1011	2	6	3	50,85	SO4	1	0
167	1011	2	9	3	79,35	SO4	1	0
167	1011	2	12	3	107,85	SO4	1	0
167	1011	2	15	3	136,35	SO4	1	0

ANNEXE 7

COMPLETION DE LA BASE DE DONNEES JANUS

REMARQUES

Toutes les références indiquées concernent les Scientific Results utilisés pour compléter la base. Les données complétées avec les Initial Reports utilisent toujours les IR du site concerné : la référence n'est pas indiquée.

Leg	Elements ajoutes dans la base (Scientific Results)	Sites concernes	Commentaires	Elements ajoutes dans la base (Initial Reports)	Sites concernes	Commentaires	References Scientific Results
101	Sr, SO4	Tous					Swart, P.K. et Guzikowski, M., 1988. Interstitial-water chemistry and diagenesis of periplatform sediments from the Bahamas, ODP Leg 101. In Proc. ODP, Sci. Results, 101: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 363–380.
103	Sr, SO4, Na	Tous		Ca, Mg	Tous		Haggerty, J.A. et Fisher, J.B., 1988. Interstitial water studies of samples from the passive Galicia margin, northeast Atlantic, Ocean Drilling Program Leg 103. In Proc. ODP, Sci. Results, 103: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 477–487.
104			Données Sr inexploitables				Aagaard, P., 1989. Diagenetic reactions in Leg 104 sediments inferred from isotopic and major element chemistry of interstitial waters. In: Proc. ODP, Sci. Results, 104, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 273-280
105	Sr	Tous		SO_4	645		Zachos, J.C.et Cederberg, T., 1989. Interstitial-water chemistry of Leg 105 Sites 645, 646, and 647, Baffin Bay and Labrador Sea. In Proc. ODP, Sci. Results, 105: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 171–183.
107	Sr, K, Ca	651, 653					Seifert, R., Emeis, K.-C., Spitzy, A., Strahlendorff, K., Michaelis, W. et Degens, E.T., 1990. Geochemistry of labile organic matter in sediments and interstitial water recovered from Sites 651 and 653, Leg 107 ODP in the Tyrrhenian Sea. In Proc. ODP, Sci. Results, 107: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 591–602.
108				Cl	658		
110	Sr, K, Na	Tous		Ca, Mg, Cl, SO4	672	Lignes manquantes	Gieskes, J.M., Blanc, G., Vrolijk, P., Elderfield, H.et Barnes, R., 1990. Interstitial water chemistry-major constituents. In Proc. ODP, Sci. Results, 110: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 155–178.
111	Sr, Ba, K, Na, SO4	Sr, Ba, K, Na: Tous; SO_4: 677, 678	Concentrations en molinité	Ca, Mg, Cl, SO4	677	Lignes manquantes	Mottl, M.J., 1989. Hydrothermal convection, reaction, and diffusion in sediments on the Costa Rica rift flank: pore-water evidence from ODP Sites 677 and 678. In Proc. ODP, Sci. Results, 111: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 195–213.
112	Sr, Ba, K, Na	Tous sauf 682 et 685 (que Sr)					**Sr**: Kastner, M., Elderfield, H., Martin, J.B., Suess, E., Kvenvolden, K.A. et Garrison, R.E., 1990. Diagenesis and interstitial-water chemistry at the Peruvian continental margin—major constituents and strontium isotopes. In Proc. ODP, Sci. Results, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413–440. **Ba**: von Breymann, M.T., Emeis, K.-C. et Camerlenghi, A., 1990. Geochemistry of sediments from the Peru upwelling area: results from Sites 680, 682, 685, and 688. In Proc. ODP, Sci. Results, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 491–503.
113	Sr	Tous					Egeberg, P.K., Aagaard, P. et Smalley, P.C., 1990. Major element and oxygen isotope studies of interstitial waters: ODP Leg 113. In Proc. ODP, Sci. Results, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 135–146.
114	Sr, Ba, K	Tous sauf 698 et 703					Froelich, P.N., Mortlock, R.A., Mefferd, M. et Powers, J., 1991. Interstitial-water chemistry: abyssal South Atlantic and East Georgia Basins, Islas Orcadas and Meteor Rises. In Proc. ODP, Sci. Results, 114: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 719–731.
115	Sr	Tous					Swart, P.K. et Burns, S.J., 1990. Pore-water chemistry and carbonate diagenesis in sediments from Leg 115: Indian Ocean. In Proc. ODP, Sci. Results, 115: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 629–645.
116	Sr, Ba	Tous	Concentrations en molinité				Boulègue, J.J., 1990. Interstitial waters geochemistry, Leg 116. In Proc. ODP, Sci. Results, 116: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 421–423.
119	K, Na	739 à 743		Ca, Mg, Cl	741		Reste: Chambers, S.R., 1991. Solute distributions and stable isotope chemistry of interstitial waters from Prydz Bay, Antarctica. In Proc. ODP, Sci. Results, 119: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 375–392. doi:10.2973/odp.proc.sr.119.170.1991
122	Sr, Ba, K, Na	Tous sauf 764					De Carlo, E.H., 1992. Geochemistry of pore water and sediments recovered from the Exmouth Plateau. In Proc. ODP, Sci. Results, 122: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 295–308.
123	Sr	Tous					Compton, J.S., 1992. Early diagenesis and the origin of diagenetic carbonate in sediment recovered from the Argo Basin, northeastern Indian Ocean (Site 765). In Proc. ODP, Sci. Results, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 77–88.
124	Sr	767, 768					von Breymann, M.T., Swart, P.K., Brass, G.W. et Berner, U., 1991. Pore-water chemistry of the Sulu and Celebes seas: extensive diagenetic reactions at Sites 767 and 768. In Proc. ODP, Sci. Results, 124: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 203–215.
125	Sr, Ba	Tous	Concentrations en molinité				Mottl, M.J. et Alt, J.C., 1992. Data report: minor and trace element and sulfur isotopic composition of pore waters from Sites 778 through 786. In Proc. ODP, Sci. Results, 125: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 683–688.
126	Sr	787, 790, 791		Na	788		Egeberg, P.K., 1992. Thermodynamic aspects of Leg 126 interstitial waters. In Proc. ODP, Sci. Results, 126: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 519–529.
127	Sr, Ba	Tous	Sr: quelques données manquantes				**Sr**: Brumsack, H.-J., Zuleger, E., Gohn, E. et Murray, R.W., 1992. Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea. In Proc. ODP, Sci. Results, 127/128 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 635–650. **Ba**: von Breymann, M.T., Brumsack, H., and Emeis, K.C., 1992. Depositional and diagenetic behavior of barium in the Japan Sea. In Proc. ODP, Sci. Results, 127/128 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 651–665.
128	Ba						von Breymann, M.T., Brumsack, H. et Emeis, K.C., 1992. Depositional and diagenetic behavior of barium in the Japan Sea. In Proc. ODP, Sci. Results, 127/128 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 651–665.
130				Na	Tous		
131	Sr	808	Sr: quelques données manquantes	Na, Sr	808	Sr: quelques données manquantes	Kastner, M., Elderfield, H., Jenkins, W.J., Gieskes, J.M. et Gamo, T., 1993. Geochemical and isotopic evidence for fluid flow in the western Nankai subduction zone, Japan. In Proc. ODP, Sci. Results, 131: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 397–413.

LEG	ELEMENTS AJOUTES DANS LA BASE (SCIENTIFIC RESULTS)	SITES CONCERNES	COMMENTAIRES	ELEMENTS AJOUTES DANS LA BASE (INITIAL REPORTS)	SITES CONCERNES	COMMENTAIRES	REFERENCES SCIENTIFIC RESULTS
134	Na, K	Na: 827, 828, 829, 833; K: 833					Martin, J.B., 1994. Diagenesis and hydrology at the New Hebrides forearc and intra-arc Aoba Basin. In Proc. ODP, Sci. Results, 134: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 109–130.
135	Ba	835 à 839					Blanc, G., Stille, P. et Vitali, F., 1994. Hydrogeochemistry in the Lau backarc basin. In Proc. ODP, Sci. Results, 135: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 677–688.
136	Sr, Ba, K	Sr, K: 843; Ba: 842					De Carlo, E.H., 1993. Geochemistry of pore water and sediments recovered from Leg 136, Hawaiian arch. In Proc. ODP, Sci. Results, 136: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 77–83.
139	Sr, Ba	Tous					Wheat, C.G. et Mottl, M.J., 1994. Data report: trace metal composition of pore water from Sites 855 through 858, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge. In Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 749–755.
146				Na, K, Ca, Mg	892		
154				Na,Cl, Ca, Mg	Na, Cl: 925; Ca, Mg: 928		
156	Sr, Ba	Tous		Ca, Mg	949		**Sr**: Kastner, M. et Zheng, Y., 1997. Data report: chemical and isotopic composition of pore fluids in accreted and underthrust sediments of the northern Barbados Ridge. In Proc. ODP, Sci. Results, 156: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 353–356. **Ba**: Zheng, Y. et Kastner, M., 1997. Pore-fluid trace metal concentrations: implications for fluid/rock interactions in the Barbados accretionary prism. In Proc. ODP, Sci. Results, 156: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 163–170.
157				Na,Cl, Ca, Mg, Cl, SO4	956		
160	Na, Ca, Mg	971		Sr, Ba, Na,Cl, Ca, Mg, Cl, SO4	968	Une ligne manquante	De Lange, G.J. et Brumsack, H.-J., 1998. Pore-water indications for the occurrence of gas hydrates in Eastern Mediterranean mud dome structures. In Proc. ODP, Sci. Results, 160: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 569–574.
161				K	976		
166	Ba	1005, 1006, 1007		Ca, Mg	1007, 1008	Ca, Mg: quelques données manquantes	De Carlo, E.H. et Kramer, P.A., 2000. Minor and trace elements in interstitial waters of the Great Bahama Bank: results from ODP Leg 166. In Proc. ODP, Sci. Results, 166: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 99–111.
168	Ba	Tous					Mottl, M.J., Wheat, C.G., Monnin, C. et Elderfield, H., 2000. Data report: trace elements and isotopes in pore water from Sites 1023 through 1032, eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. In Fisher, A.T., Davis, E.E., and Escutia, C. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 168: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 105–115.
169	Ba	1037, 1038					Gieskes, J.M., Mahn, C. et Schnetzger, B., 2000. Data report: trace element geochemistry of I–, Br–, F–, HPO42–, Ba2+, and Mn2+ in pore waters of Escanaba Trough, Sites 1037 and 1038. In Proc. ODP, Sci. Results, 169: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1–16.
180	Ba	1109, 1110, 1115, 1118					De Carlo, E.H., Lackschewitz, K.K. et Carmody, R., 2001. Data report: trace element and isotopic composition of interstitial water and sediments from the Woodlark Rise, ODP Leg 180. In Proc. ODP, Sci. Results, 180: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1–20.
195	Sr, Ba, K, Ca, Mg, Cl, SO4	1202	Concentrations en molinité				Komor, S.C. et Mottl, M.J., 2006. Data report: pore water chemical and isotopic compositions from the West Philippine Basin, Ocean Drilling Program Site 1201. In Proc. ODP, Sci. Results, 195: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1–14. Komor, S.C. et Mottl, M.J., 2005. Data report: composition of pore water from Site 1202, southern Okinawa Trough. In Proc. ODP, Sci. Results, 195: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1–9.
201	Sr, Na, K, Ca, Mg	1225 à 1229					Donohue, C.M., Snyder, G.T. et Dickens, G.R., 2006. Data report: major cation concentrations of interstitial waters collected from deep sediments of eastern equatorial Pacific and Peru margin (ODP Leg 201). In Proc. ODP, Sci. Results, 201: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1–19.

ANNEXE 8

GRADIENTS DE TEMPERATURE ET TEMPERATURES A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT EMPLOYES POUR LES CALCULS

Leg	Site	Puit	Gradient thermique (°C/km)	Température interface eau-sédiment (°C)
101	626	T	35	2
101	627	T	35	2
101	628	T	35	2
101	630	T	35	2
101	631	T	35	2
101	632	T	35	2
101	633	T	35	2
101	634	T	35	2
101	635	T	35	2
103	637	T	35	2
103	638	T	35	2
103	639	T	35	2
103	640	T	35	2
103	641	T	35	2
104	642	T	35	2
104	643	T	35	2
104	644	T	67	0
105	645	T	35	2
105	646	T	74	2,8
105	647	T	35	2
107	650	T	146	13,4
107	651	T	146	13,4
107	652	T	134	14,2
107	653	T	81	2,2
107	654	T	42	13,5
107	655	T	70	13,4
108	657	T	35	2
108	658	T	35	2
108	659	T	35	2
108	660	T	35	2
108	661	T	63	2,54
108	662	T	35	2
108	663	T	40	2,2
108	664	T	35	2
108	665	T	35	2
108	666	T	35	2
108	667	T	69	2,2
108	668	T	69	2,2
110	671	T	36	3,6
110	672	T	78	2,2
110	673	T	68	2,5
110	674	T	39	4,7
110	676	T	71	3,3
111	677	T	207	2
111	678	T	207	2
112	679	T	35	2
112	680	T	54	11,8
112	681	T	33	13,4
112	682	T	52	1,7
112	683	T	55	1,8
112	684	T	37	9,2
112	685	T	35	2
112	686	T	49	8
112	687	T	60	8,7
112	688	T	52	1,7
113	689	T	17	4
113	690	T	17	4
113	693	T	35	0,3
113	694	T	35	2
113	695	T	50	2
113	696	T	53	-0,3
113	697	T	50	0,3
114	698	T	35	2
114	699	T	35	2
114	700	T	35	2
114	701	T	35	2
114	702	T	35	2
114	703	T	35	2
114	704	T	35	2
115	705	T	35	2
115	706	T	35	2
115	707	T	35	2
115	708	T	35	2
115	709	T	26	2,1
115	710	T	26	2,1
115	711	T	35	2
115	712	T	35	2
115	713	T	35	2
115	714	T	35	2
115	715	T	35	2
115	716	T	35	2
116	717	T	40	1,6
116	718	T	29	2
116	719	T	25	3
117	720	T	35	2
117	721	T	49	2,4
117	722	T	49	2,4
117	723	T	35	2
117	724	T	35	2
117	725	T	35	2
117	726	T	35	2
117	727	T	35	2
117	728	T	53	5,6
117	729	T	53	5,6
117	730	T	53	5,6
117	731	T	49	2,4
119	736	T	69	1,4
119	737	T	99	3,2
119	738	T	35	2
119	739	T	35	2
119	740	T	35	2
119	741	T	35	2
119	742	T	35	2
119	743	T	35	2
119	744	T	40	1,4
119	745	T	77	-0,1
119	746	T	77	-0,1
120	747	T	39	2,1
120	748	T	41	2,2
120	749	T	35	2
120	750	T	35	2
120	751	T	35	2
121	752	T	34	4,7
121	753	T	34	4,7
121	754	T	34	4,7
121	755	T	34	4,7
121	756	T	35	2
121	757	T	35	2
121	758	T	35	2
122	759	T	34	10,2
122	760	T	34	10,2
122	761	T	31	2,8
122	762	T	77	4,8
122	763	T	54	4,4
122	764	T	32	2
123	765	T	32	2
123	766	T	35	2
124	767	T	35	2
124	768	T	35	2
124	769	T	35	2
124	770	T	35	2
124	771	T	35	2
125	778	T	38	1,6
125	779	T	38	1,6
125	780	T	38	1,6
125	781	T	35	2
125	782	T	35	2
125	783	T	25	1,8
125	784	T	23	2,1
125	785	T	35	2
125	786	T	35	2
126	787	T	35	2
126	788	T	35	2
126	790	T	35	2
126	791	T	35	2
126	792	T	54	2
126	793	T	35	2
127	794	T	125	-0,1
127	795	T	132	0
127	796	T	171	-0,3
127	797	T	121	0,2
128	798	T	138	0,7
128	799	T	95	0,7
129	800	T	35	2
129	801	T	35	2
129	802	T	35	2
130	803	T	35	2
130	804	T	35	2
130	805	T	35	2
130	806	T	35	2
130	807	T	35	2
131	808	T	100	4,5
132	810	T	35	2
133	811	T	35	2
133	812	T	35	2
133	813	T	35	2
133	814	T	35	2
133	815	T	35	2
133	816	T	35	2
133	817	T	35	2
133	818	T	35	2
133	819	T	35	2
133	820	T	35	2
133	821	T	35	2
133	822	T	35	2
133	823	T	35	2
133	824	T	35	2
133	825	T	35	2
134	827	T	20	2,8
134	828	T	35	2
134	829	T	39	2,1
134	830	T	14	4,6
134	831	T	24	4,1
134	832	T	35	3,8
134	833	T	66	3,2
135	834	T	46	3,3
135	835	T	16	3,3
135	836	T	18	3,3
135	837	T	18	3,3
135	838	T	63	4,6
135	839	T	11	3,3
135	840	T	30	9

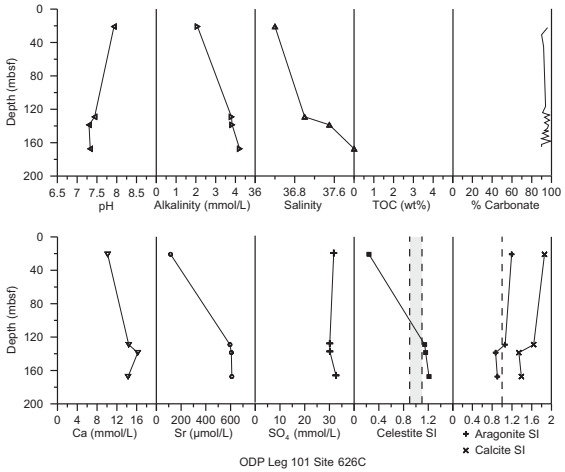
Leg	Site	Puit	Gradient thermique (°C/km)	Température interface eau-sédiment (°C)
135	840	T	30	9
135	841	T	29	1,6
136	842	T	35	2
136	843	T	35	2
138	844	T	35	2
138	845	T	35	2
138	846	T	57	1,7
138	847	T	35	2
138	848	T	35	2
138	849	T	35	2
138	850	T	35	2
138	851	T	17,4	1,3
138	852	T	35	2
138	853	T	35	2
138	854	T	35	2
139	855	T	356	1,6
139	856	A	496	1,8
139	856	B	1284	1
139	856	D	496	1,8
139	857	A	595	2,8
139	857	B	595	2,8
139	857	C	644	6
139	857	D	644	6
139	858	A	1158	19,6
139	858	B	8143	37,8
139	858	C	2531	11,2
141	859	T	182	2,5
141	860	T	111	2,1
141	861	T	55	3,9
141	862	T	35	2
141	863	T	95	1,5
143	865	T	35	2
143	866	T	35	2
143	869	T	35	2
144	871	T	35	2
144	872	T	35	2
144	873	T	35	2
144	874	T	35	2
144	877	T	35	2
144	878	T	35	2
144	879	T	35	2
144	880	T	35	2
145	881	T	58	1,1
145	882	T	35	2
145	883	T	35	2
145	884	T	35	2
145	886	T	35	2
145	887	T	35	2
146	888	T	68	1,8
146	889	T	53	2,7
146	890	T	17	4,9
146	891	T	35	2
146	892	T	57	4,7
149	897	T	43	4,2
149	898	T	41	3,7
149	899	T	41	3,7
149	900	T	49	3,9
150	902	T	39	4,1
150	903	T	14	6,7
150	904	T	39	4,1
150	905	T	35	2
150	906	T	39	4,1
151	907	T	138	-3,1
151	908	T	53	-1
151	909	T	85	-0,9
151	910	T	37	3,3
151	911	T	67	-0,5
151	912	T	74	-1,1
151	913	T	35	2
152	914	T	35	2
152	915	T	35	2
152	918	T	54	3,4
152	919	T	35	2
154	925	T	35	2
154	926	T	50	2,4
154	927	T	35	2
154	928	T	35	2
154	929	T	35	2
155	930	T	40	2,5
155	931	T	34	2,7
155	932	T	29	2,3
155	933	T	38	2,4
155	934	T	31	2,3
155	935	T	29	2,9
155	936	T	28	2,4
155	937	T	25	2,8
155	938	T	29	2,9
155	939	T	23	2,7
155	940	T	20	2,7
155	941	T	21	2,6
155	942	T	37	2,5
155	943	T	32	2,4
155	944	T	32	2,4
155	945	T	36	2,2
155	946	T	36	2,2
156	948	T	72	3,5
156	949	T	80	2,3
157	950	T	35	2
157	951	T	35	2
157	952	T	35	2
157	953	T	35	2
157	954	T	53	3,1
157	955	T	36	3,3
157	956	T	37	2,6
158	957	T	35	2
159	959	A	51	2,9
159	959	B	34	4,3
159	959	D	51	2,9
159	960	T	51	2,9
159	961	T	35	2
159	962	T	35	2
160	963	T	54	13,8
160	964	T	27	13,8
160	965	T	5	13,9
160	966	T	5	13,9
160	967	T	70	11,4
160	968	T	43	11,1
160	969	T	8	14
160	970	T	7	14,1
160	971	T	46	14
160	972	T	20	13,9
160	973	T	18	13,9
161	974	T	130	13,2
161	975	T	63	10,3
161	976	T	84	12,7
161	977	T	73	13,1
161	978	T	73	13,1
161	979	T	82	9,9
162	907	T	97	-1
162	980	T	51	3,3
162	981	T	51	3,3
162	982	T	35	2
162	983	T	105	4,6
162	984	T	105	4,6
162	985	T	35	2
162	986	T	152	-0,9
162	987	T	97	-1
164	991	T	35	2
164	992	T	35	2
164	993	T	35	2
164	994	T	37	3,6
164	995	T	33	3,5
164	996	T	35	2
164	997	T	38	3,1
165	998	T	35	2
165	999	T	35	2
165	1000	T	35	2
165	1001	T	35	2
165	1002	T	35	2
166	1003	T	30	15,2
166	1004	T	37	15,9
166	1005	T	33	18
166	1005	T	33	18
166	1006	T	36	8,7
166	1007	T	35	9,5
166	1008	T	14	16,6
166	1009	T	15	18,4
167	1010	T	123	1,4
167	1011	T	108	2,4
167	1012	T	82	3,2
167	1013	T	72	3,6
167	1014	T	58	4
167	1015	T	35	2
167	1016	T	104	1,3
167	1017	T	73	4
167	1018	T	31	1,6
167	1019	T	58	3,7
167	1020	T	189	1,4
167	1021	T	54	1,3
167	1022	T	88	1,9
168	1023	T	66	2,6
168	1024	T	114	3
168	1025	T	366	2,5
168	1026	A	233	3,4
168	1026	C	276	-1,7
168	1027	T	99	0,6
168	1028	T	373	2
168	1029	T	260	1
168	1030	T	804	6,7
168	1031	T	804	6,7
168	1032	T	217	-6,5
169	1035	T	982	16
169	1035	T	1754	5,4
169	1036	T	3413	7,4
169	1037	T	161	1,5
169	1038	T	2112	-4,1
170	1039	T	11	2,2
170	1040	T	7	2
170	1041	T	22	2
170	1042	T	35	2
170	1043	T	7	2
171	1049	T	4	3,5

Leg	Site	Puit	Gradient thermique (°C/km)	Température interface eau-sédiment (°C)
171	1050	T	4	3,5
171	1051	T	4	3,5
171	1052	T	16	3,9
171	1053	T	16	3,9
172	1054	T	35	2
172	1055	T	35	2
172	1056	T	35	2
172	1057	T	35	2
172	1058	T	35	2
172	1059	T	35	2
172	1060	T	35	2
172	1061	T	35	2
172	1062	T	49	2,7
172	1063	T	50	2,4
172	1064	T	35	2
173	1065	T	49	3,9
173	1067	T	49	3,9
173	1068	T	49	3,9
173	1069	T	41	3,7
173	1070	T	43	4,2
174	1071	T	46	4,3
174	1072	T	46	4,3
174	1073	T	46	4,3
174	1074	T	86	2,7
175	1075	T	71	4,1
175	1076	T	60	5,2
175	1077	T	71	4,1
175	1078	T	44	8,4
175	1079	T	35	2
175	1080	T	35	2
175	1081	T	53	5,2
175	1082	T	70	4,2
175	1083	T	70	4,2
175	1084	T	56	3,5
175	1085	T	44	3,8
175	1086	T	37	4,1
175	1087	T	37	4,1
177	1088	T	52	2,9
177	1089	T	71	1,4
177	1090	T	35	2
177	1091	T	35	2
177	1092	T	35	2
177	1093	T	108	1,1
177	1094	T	6	0,6
178	1095	T	35	2
178	1096	T	52	0,1
178	1097	T	35	2
178	1098	T	107	1,1
178	1099	T	70	1
178	1100	T	35	2
178	1101	T	87	0,4
180	1108	T	26	6,9
180	1109	T	33	2,4
180	1110	T	26	6,9
180	1111	T	26	6,9
180	1112	T	26	6,9
180	1114	T	35	2
180	1115	T	24	4,4
180	1117	T	35	2
180	1118	T	33	2,4
181	1119	T	16	2
181	1120	T	57,4	6,2
181	1121	T	35	2
181	1122	T	35	2
181	1123	T	64,9	2
181	1124	T	64,9	2
181	1125	T	64,9	3,6
182	1126	T	35	2
182	1127	T	41	15
182	1128	T	35	2
182	1129	T	41	15
182	1130	T	35	2,5
182	1131	T	38	12,4
182	1132	T	41,6	14,9
182	1133	T	35	4
182	1134	T	35	9,7
184	1143	T	86	3,1
184	1144	T	24	3,1
184	1145	T	90	2,9
184	1146	T	59	2,9
184	1147	T	84	3,5
184	1148	T	84	3,5
185	801	T	35	2
185	1149	T	35	2
186	1150	T	35	2
186	1151	T	35	2
188	1165	T	53,4	-0,3
188	1166	T	35	2
188	1167	T	17,1	0,1
189	1168	T	58	2,6
189	1169	T	35	2
189	1170	T	52	2,3
189	1171	T	62	3,1
189	1172	T	46	2,4
190	1173	T	183	1,8
190	1174	T	140	1,5
190	1175	T	54	1,5
190	1176	T	56	1,3
190	1177	T	35	2
190	1178	T	46	2,5
191	1179	T	61	2
194	1192	T	35	15
194	1193	T	45	15,5
194	1194	T	45	15,5
194	1195	T	45	15
194	1196	T	45	15
194	1197	T	45	15
194	1198	T	45	15
195	1200	T	10,9	1,7
195	1201	T	120	1,5
195	1202	T	40	4,6
198	1207	T	35	2
198	1208	T	35	2
198	1209	T	26,65	2,2
198	1210	T	35	2
198	1211	T	35	2
198	1212	T	35	2
199	1215	T	35	2
199	1216	T	35	2
199	1217	T	35	2
199	1218	T	66	1,9
199	1219	T	68	1,9
199	1220	T	55	1,6
199	1221	T	35	2
199	1222	T	35	2
201	1129	T	34,6	13,5
201	1225	T	17,4	1,3
201	1226	T	57,2	1,7
201	1227	T	49,2	8,6
201	1228	T	33,6	12,5
201	1229	T	34,6	13,5
201	1230	T	34,3	1,8
201	1231	T	76	1,7
202	1232	T	35	1,6
202	1233	T	45	2
202	1234	T	42	2
202	1235	T	38	2
202	1236	T	39	2
202	1237	T	31	2
202	1238	T	127	2
202	1239	T	94	2
202	1240	T	26	2
202	1241	T	27	2
202	1242	T	200	2
203	1243	T	17,4	1,3
204	1244	T	60	4,1
204	1245	T	55	4
204	1246	T	61	4,5
204	1247	T	53	3,8
204	1248	T	56	3,3
204	1249	T	54	4,1
204	1250	T	53	4,2
204	1251	T	53	4
204	1252	T	63	3,1
205	1253	T	17,3	2
205	1254	T	8,3	2
205	1255	T	35	2
206	1256	T	151	2
207	1257	T	35	2
207	1258	T	35	2
207	1259	T	35	2
207	1260	T	35	2
207	1261	T	35	2
208	1262	T	53	2
208	1263	T	25	2
208	1264	T	15	2
208	1265	T	45	2
208	1266	T	47	2
208	1267	T	43	2
210	1276	T	35	2
210	1277	T	35	2
301	1301	T	228	1,8
302	1302	T	35	2
303	1303	T	35	2
303	1304	T	35	2
303	1305	T	35	2
303	1306	T	35	2
303	1307	T	35	2
303	1308	T	35	2
304	1309	T	35	2
304	1310	T	35	2
304	1311	T	35	2
306	1312	T	35	2
306	1313	T	35	2
306	1314	T	35	2
306	1315	T	67	0
307	1316	T	36	10
307	1317	T	36	10
307	1318	T	46	9,5
308	1319	T	37,9	4,2
308	1320	T	22,8	4,6
308	1321	T	37,9	4,2

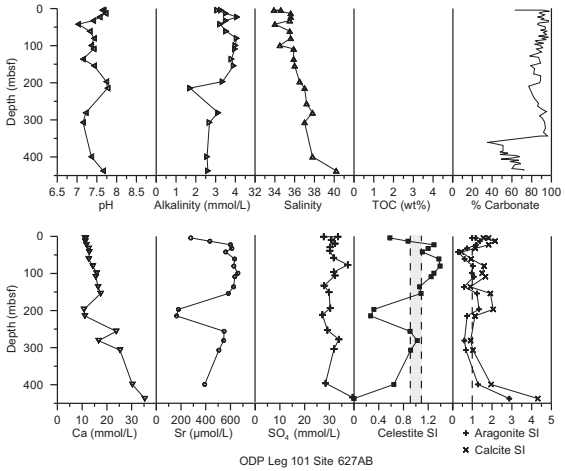
Leg	Site	Puit	Gradient thermique (°C/km)	Température interface eau-sédiment (°C)
308	1322	T	26,2	4,2
308	1323	T	26,2	4,2
308	1324	T	18,4	4,5
309	1256	T	69	1,4
311	1325	T	60	3,03
311	1326	T	60	3,03
311	1327	T	56	2,67
311	1328	T	53,6	3,47
311	1329	T	72	3,34
312	1256	T	69	1,4

ANNEXE 9

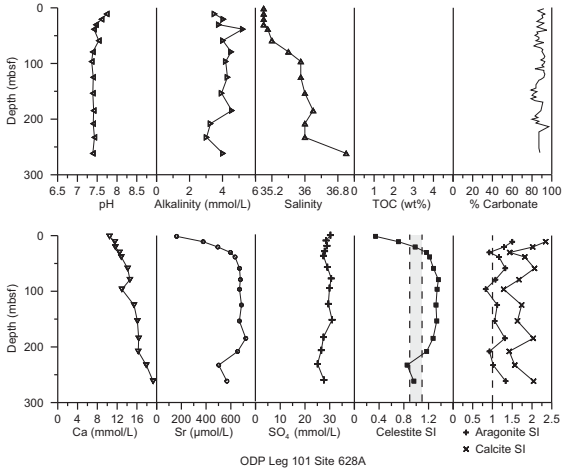
Compilation de figures présentant, pour chaque site à l'équilibre par rapport à la célestine, les variations des valeurs du pH, de l'alcalinité, de la salinité, des teneurs en carbone organique et carbonate, des concentrations en Ca, Mg, SO_4, Sr et des indices de saturation de la célestine, de la calcite et de l'aragonite, en fonction de la profondeur.



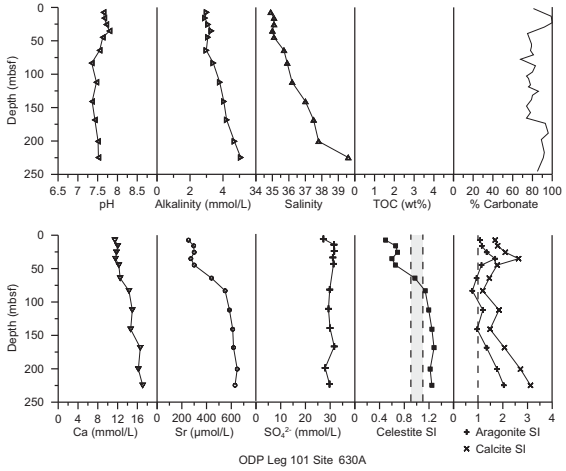
ODP Leg 101 Site 626C



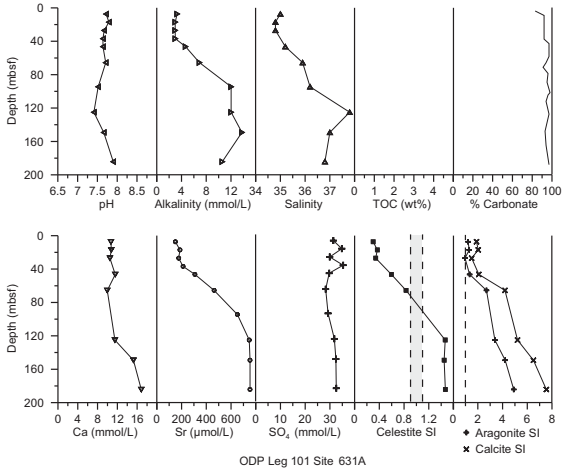
ODP Leg 101 Site 627AB



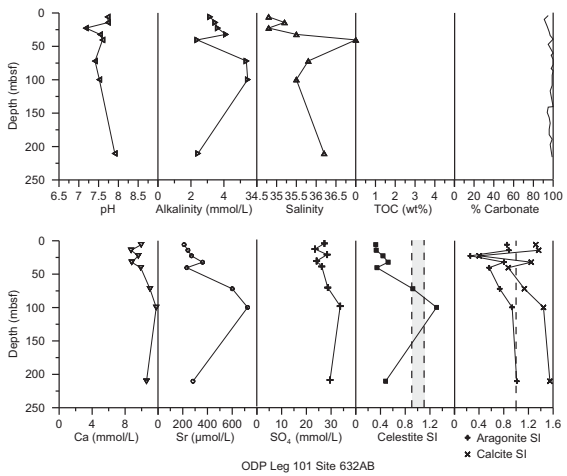
ODP Leg 101 Site 628A



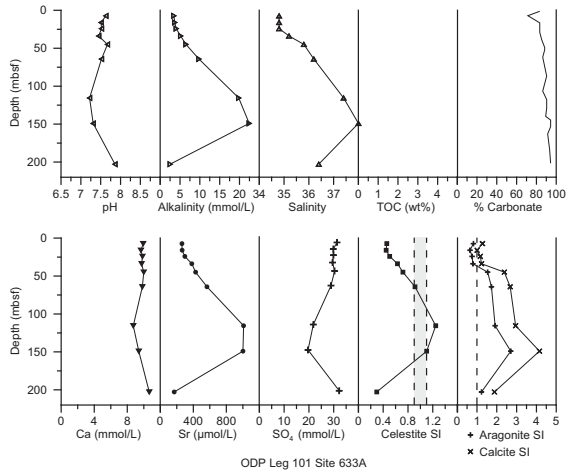
ODP Leg 101 Site 630A



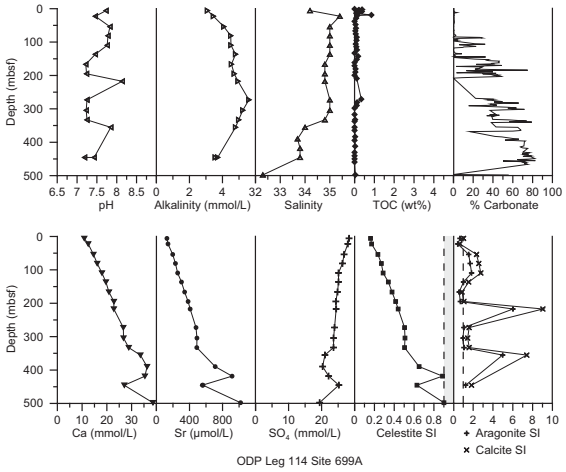
ODP Leg 101 Site 631A



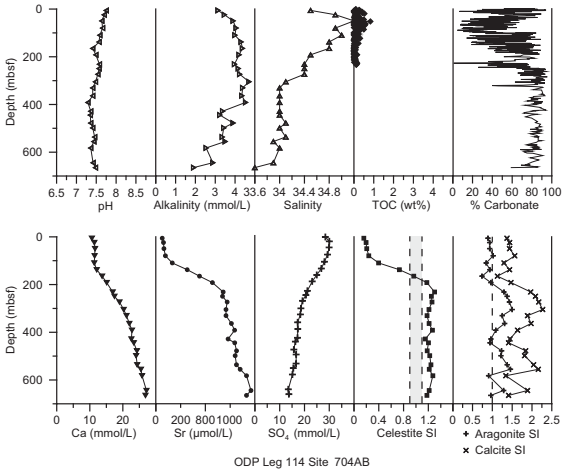
ODP Leg 101 Site 632AB



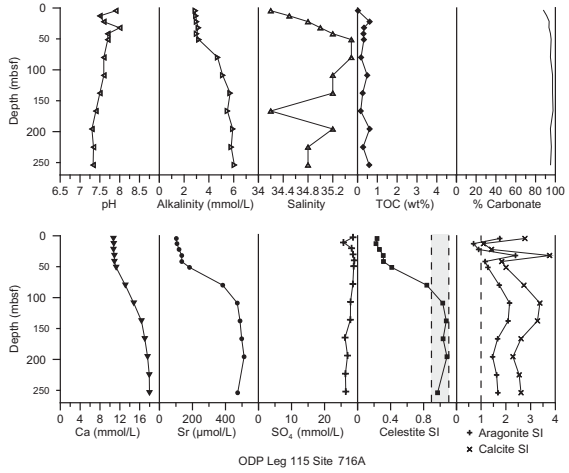
ODP Leg 101 Site 633A



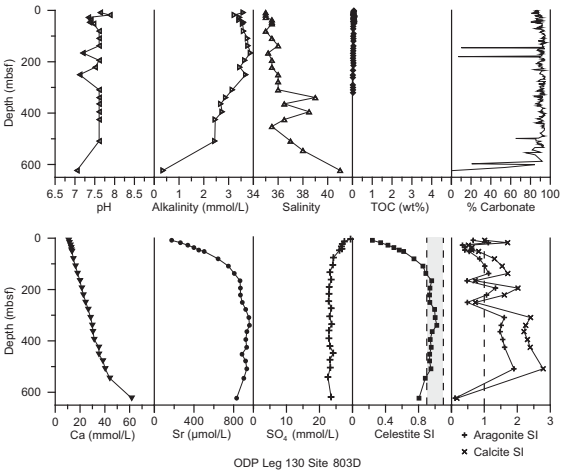
ODP Leg 114 Site 699A



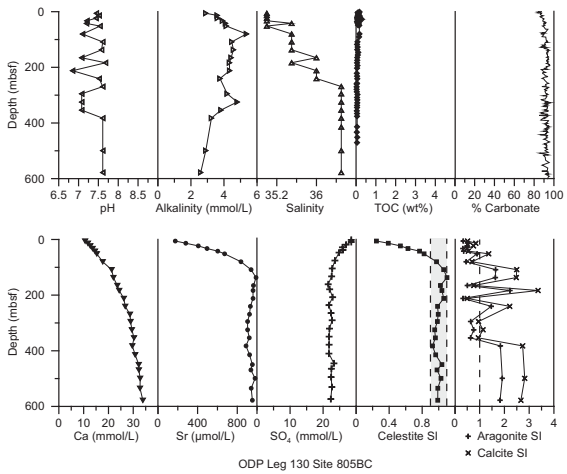
ODP Leg 114 Site 704AB



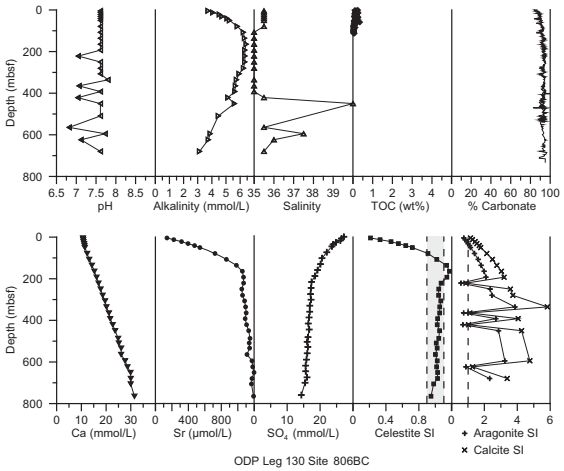
ODP Leg 115 Site 716A



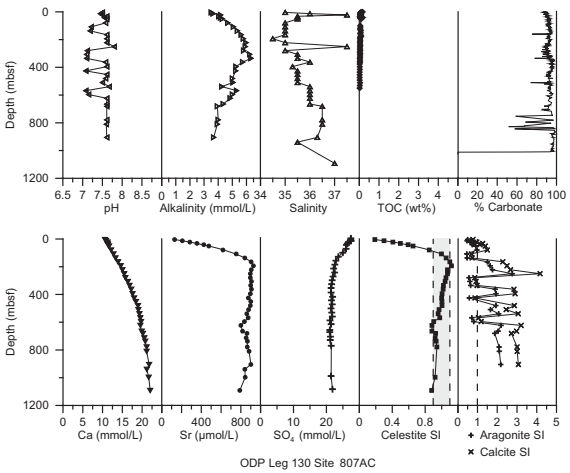
ODP Leg 130 Site 803D



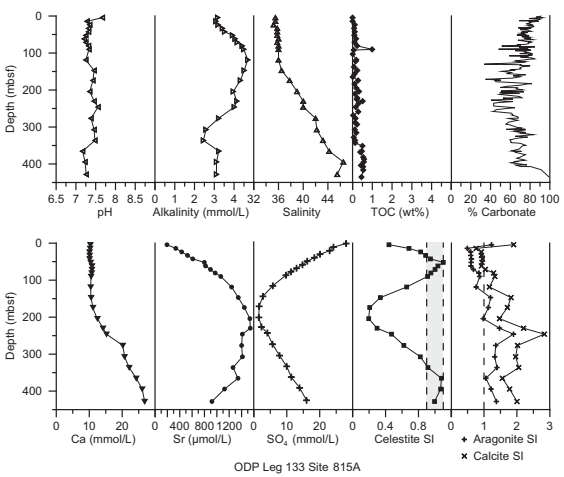
ODP Leg 130 Site 805BC



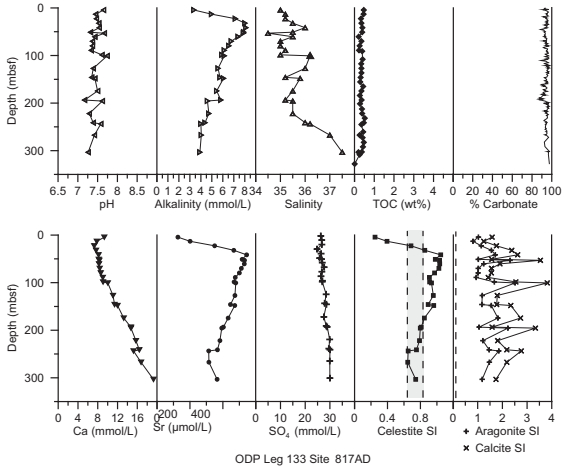
ODP Leg 130 Site 806BC



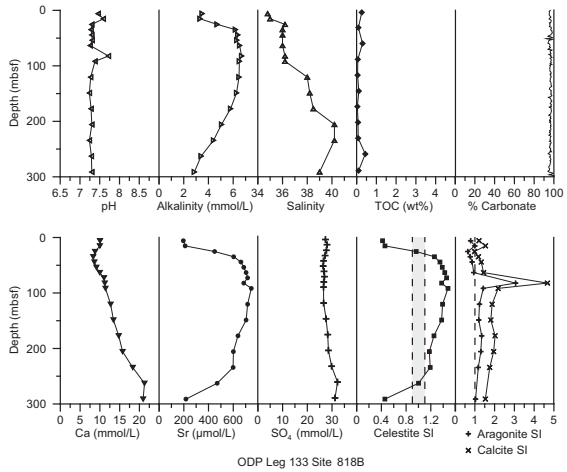
ODP Leg 130 Site 807AC



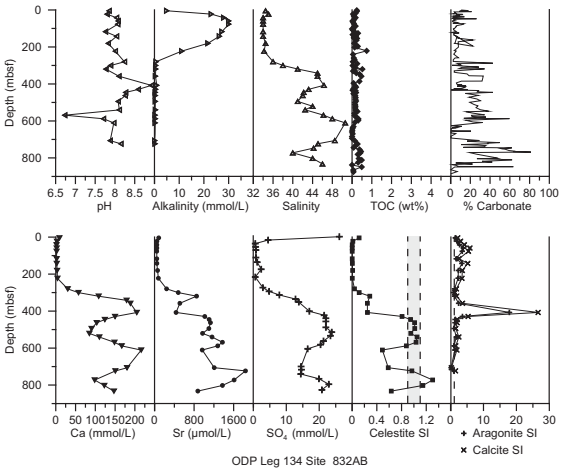
ODP Leg 133 Site 815A



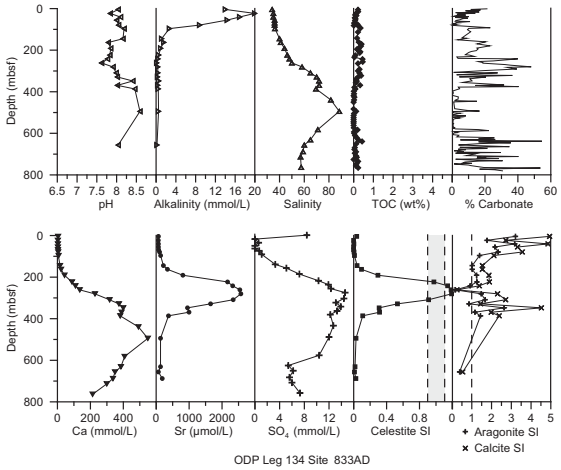
ODP Leg 133 Site 817AD



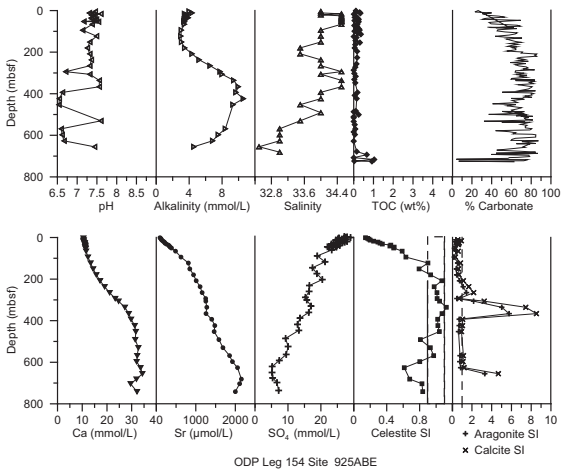
ODP Leg 133 Site 818B



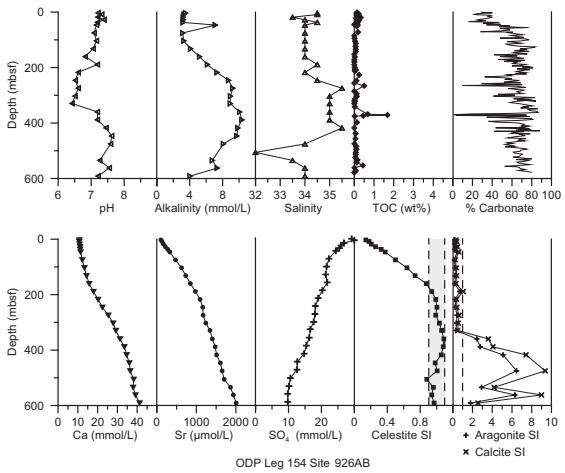
ODP Leg 134 Site 832AB



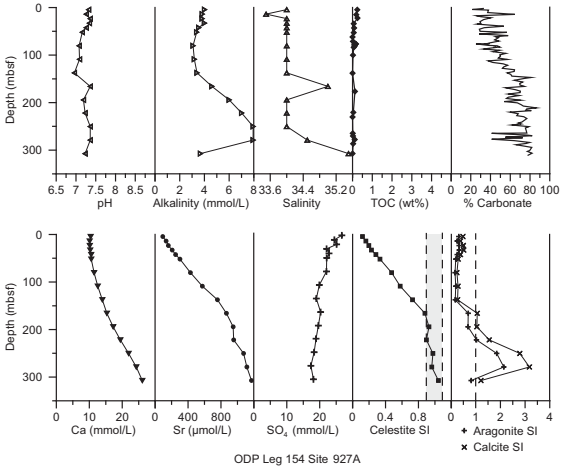
ODP Leg 134 Site 833AD



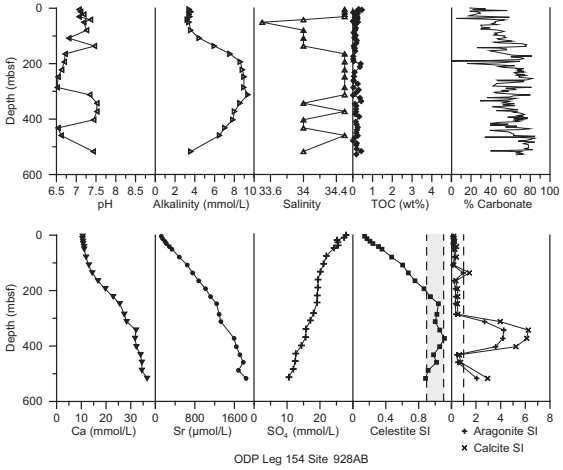
ODP Leg 154 Site 925ABE



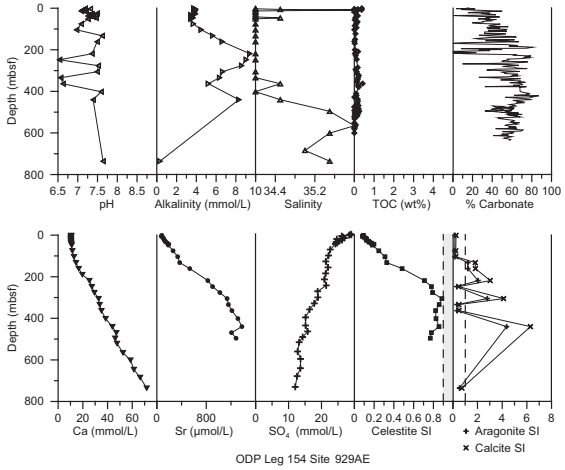
ODP Leg 154 Site 926AB



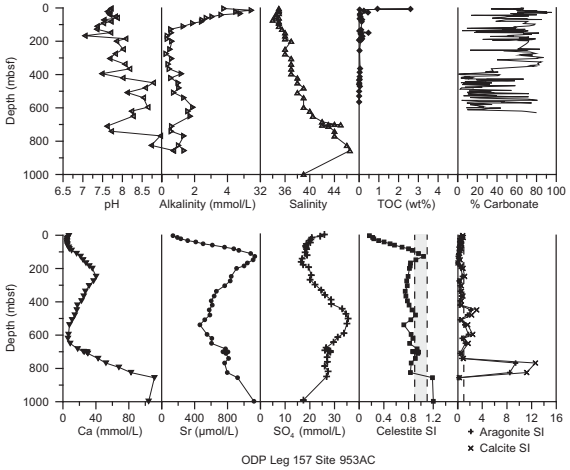
ODP Leg 154 Site 927A



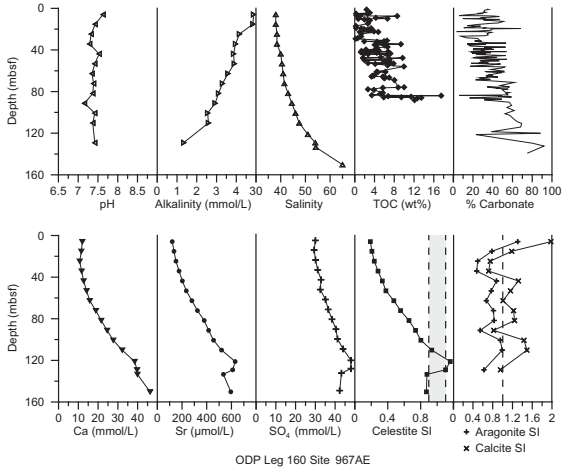
ODP Leg 154 Site 928AB



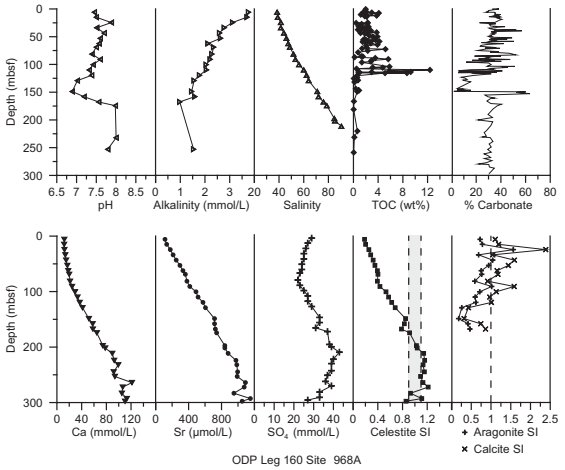
ODP Leg 154 Site 929AE



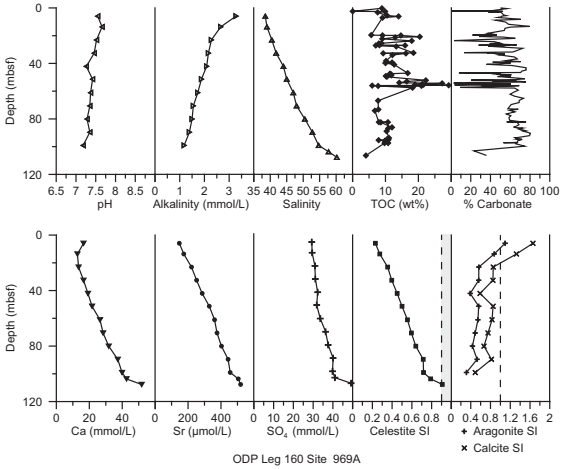
ODP Leg 157 Site 953AC



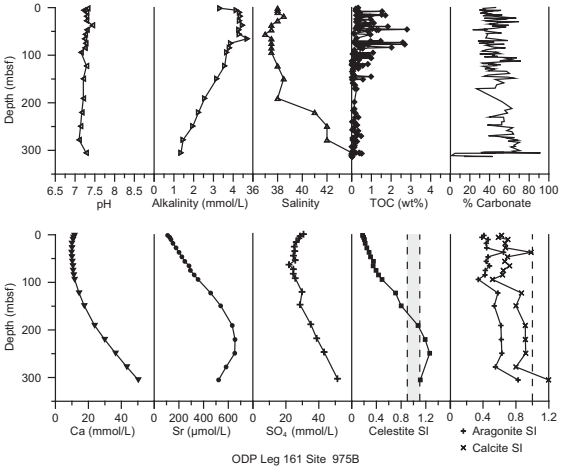
ODP Leg 160 Site 967AE



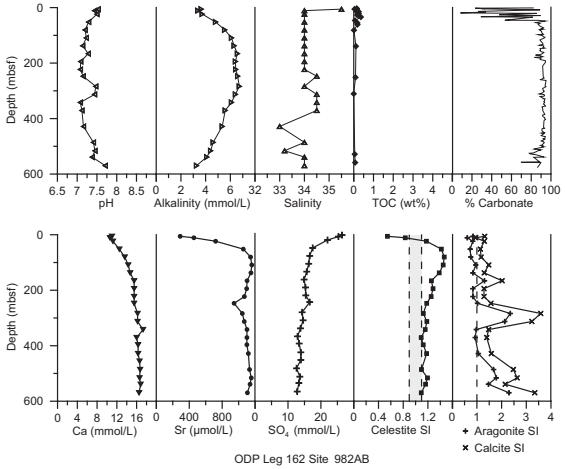
ODP Leg 160 Site 968A



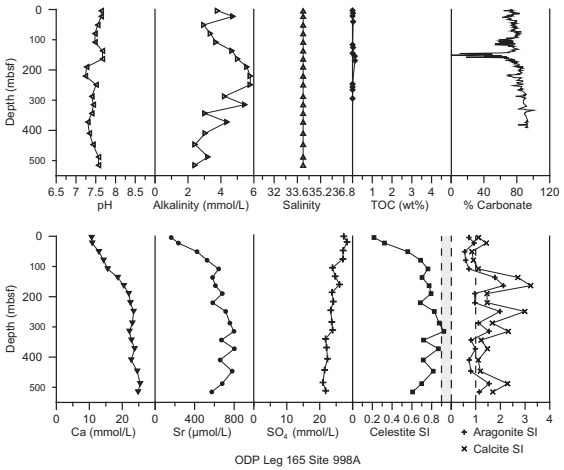
ODP Leg 160 Site 969A



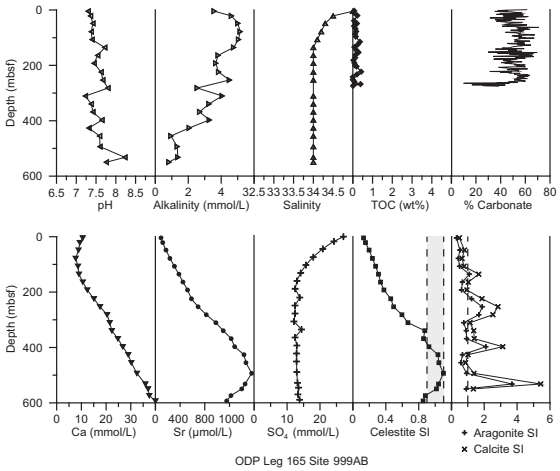
ODP Leg 161 Site 975B



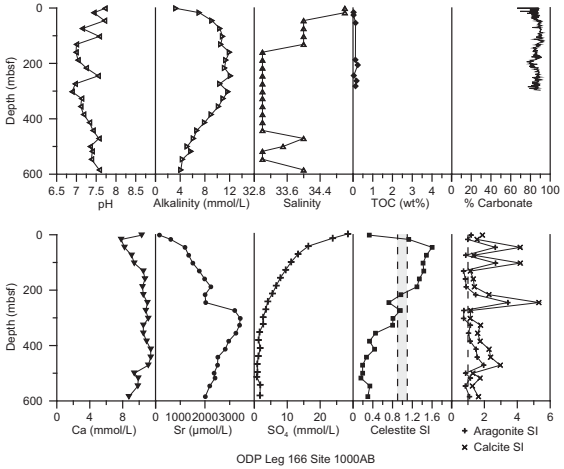
ODP Leg 162 Site 982AB



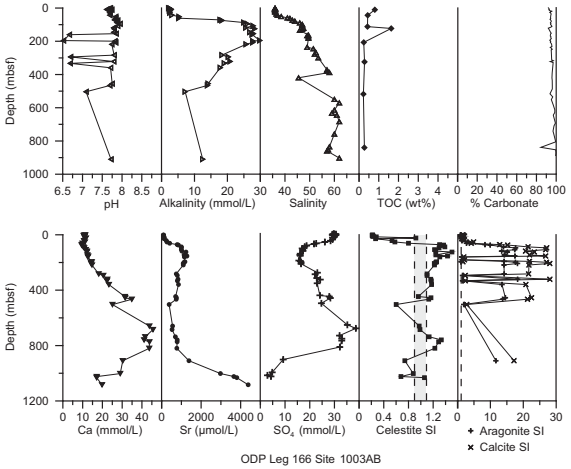
ODP Leg 165 Site 998A



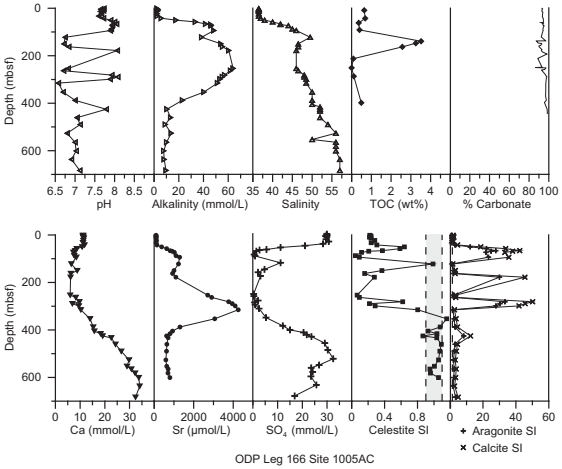
ODP Leg 165 Site 999AB



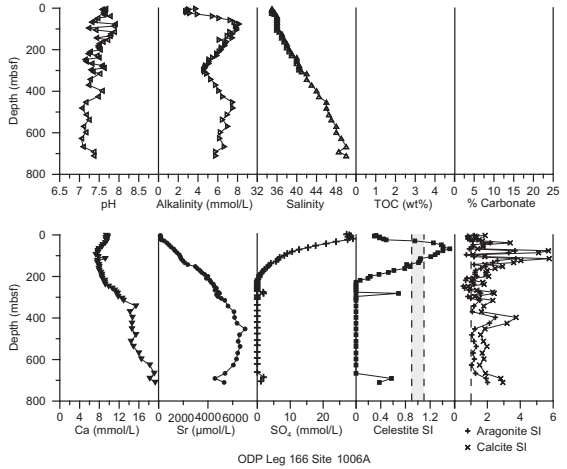
ODP Leg 166 Site 1000AB



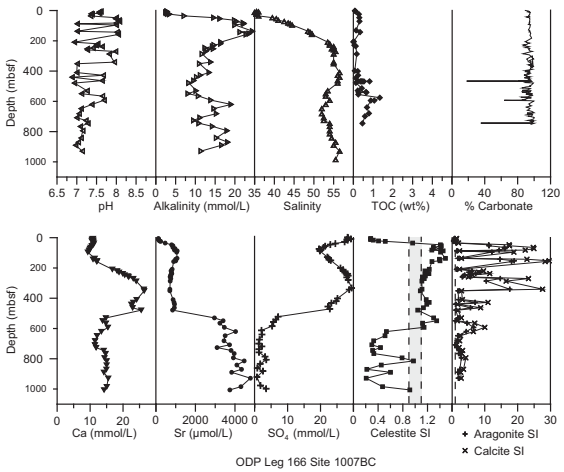
ODP Leg 166 Site 1003AB



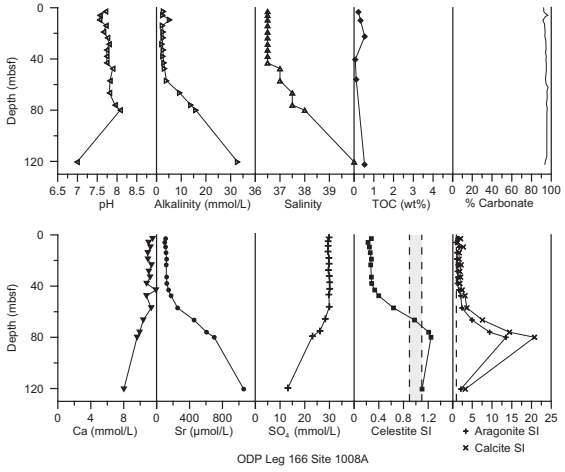
ODP Leg 166 Site 1005AC



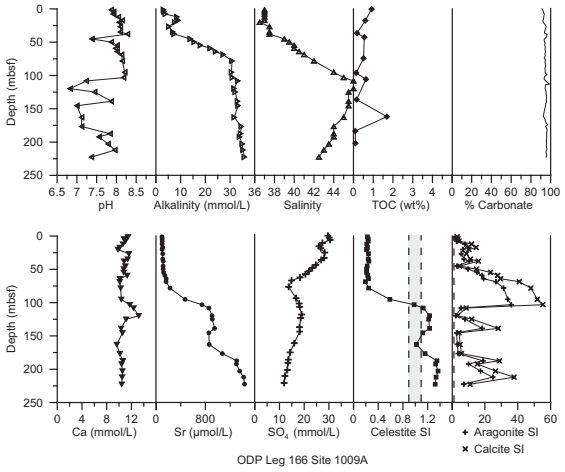
ODP Leg 166 Site 1006A



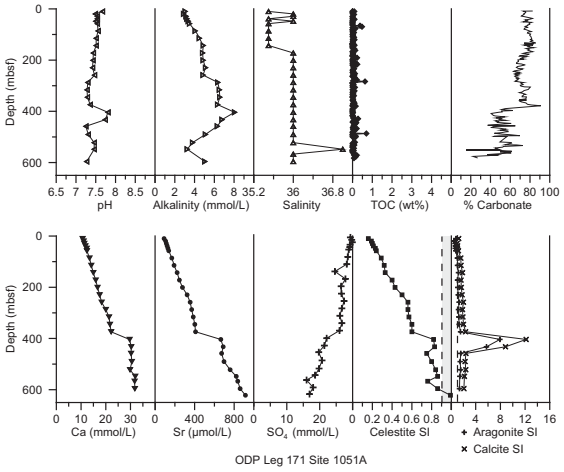
ODP Leg 166 Site 1007BC



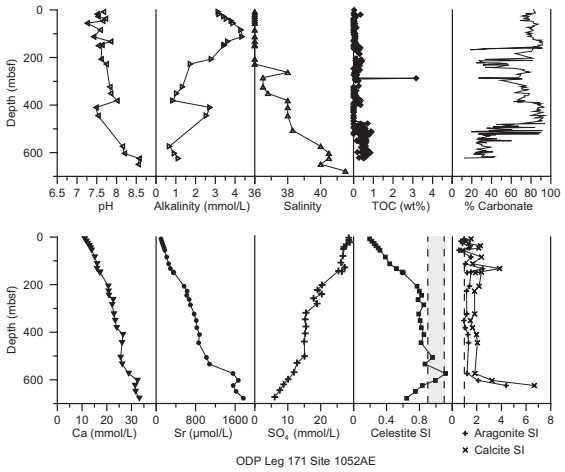
ODP Leg 166 Site 1008A



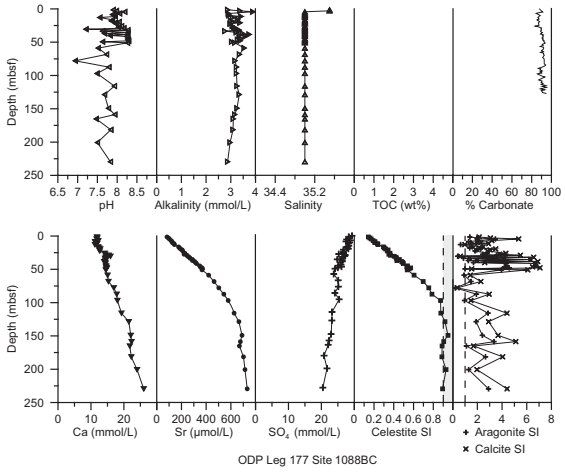
ODP Leg 166 Site 1009A



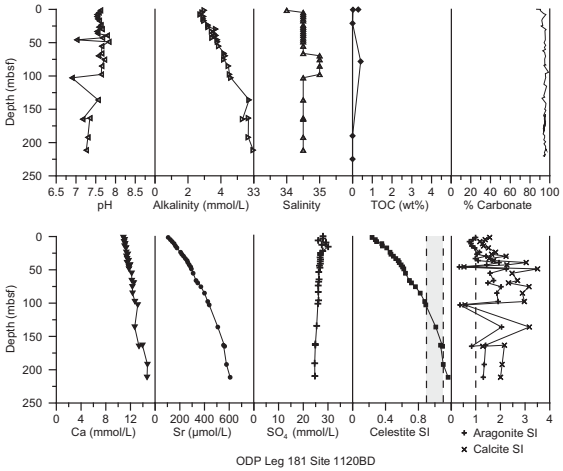
ODP Leg 171 Site 1051A



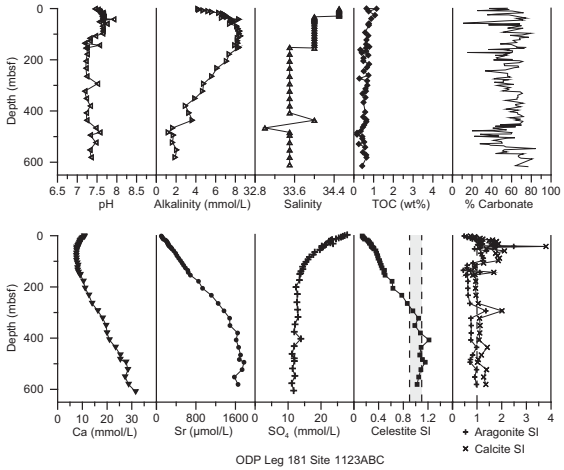
ODP Leg 171 Site 1052AE



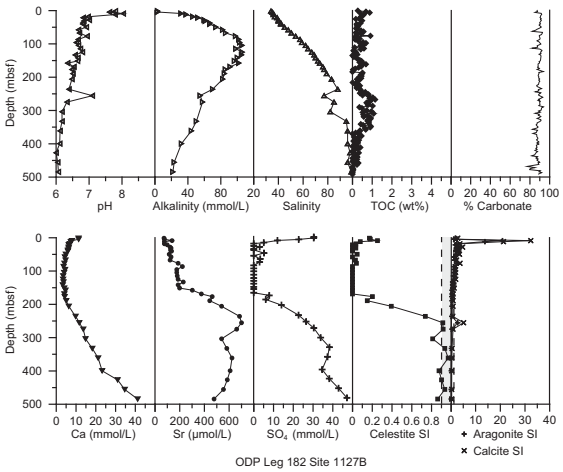
ODP Leg 177 Site 1088BC



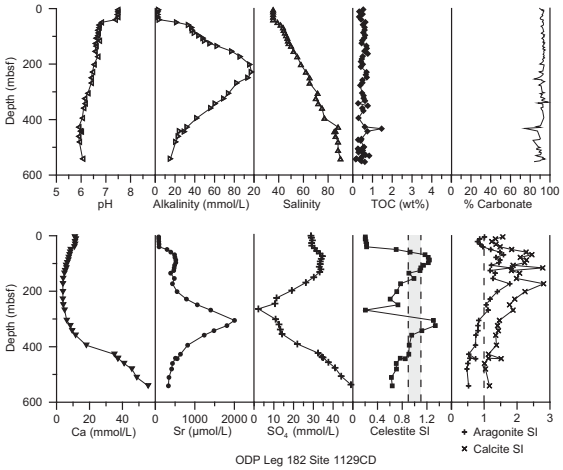
ODP Leg 181 Site 1120BD



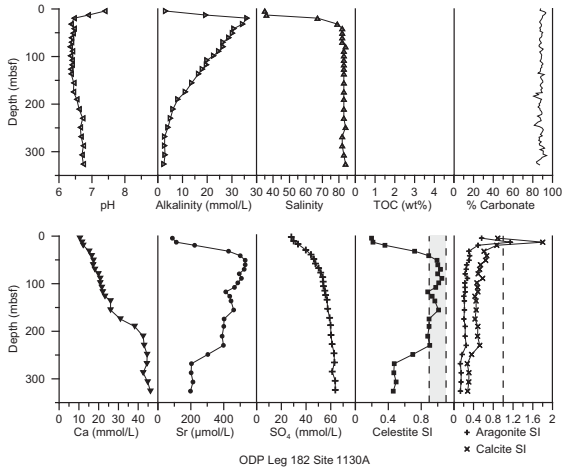
ODP Leg 181 Site 1123ABC



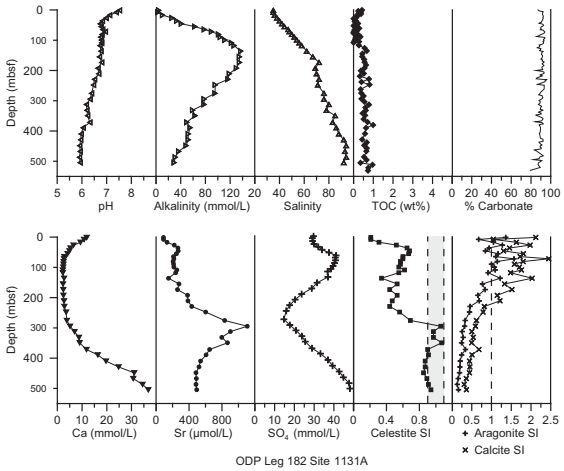
ODP Leg 182 Site 1127B



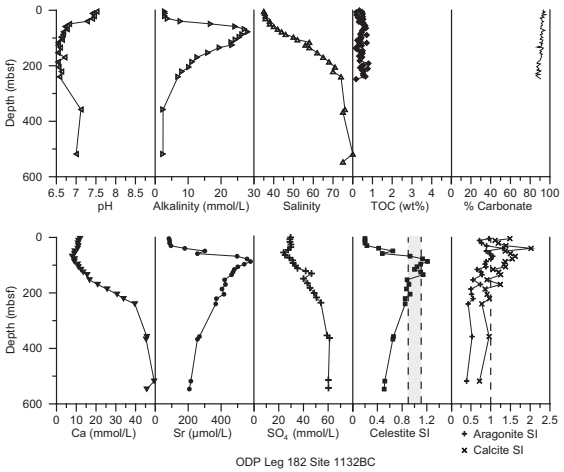
ODP Leg 182 Site 1129CD



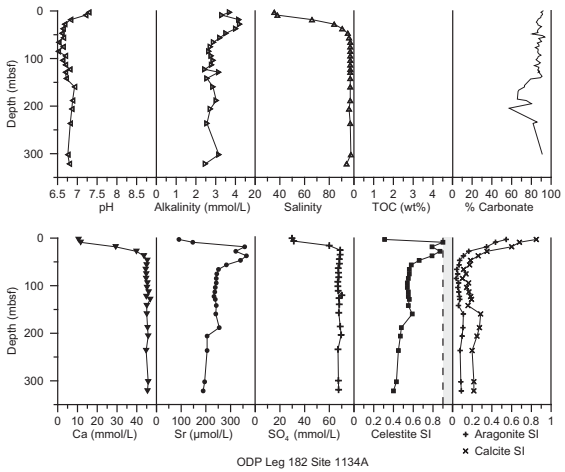
ODP Leg 182 Site 1130A



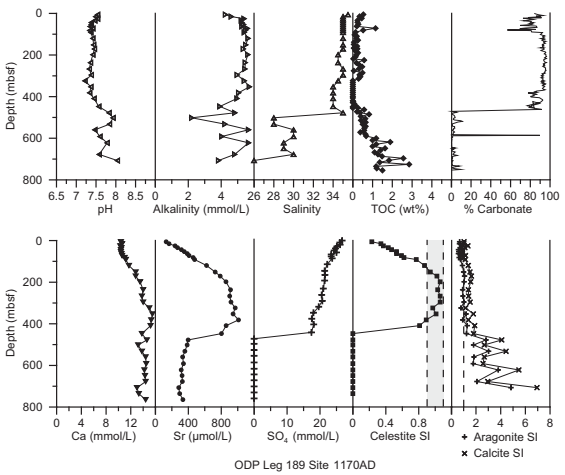
ODP Leg 182 Site 1131A



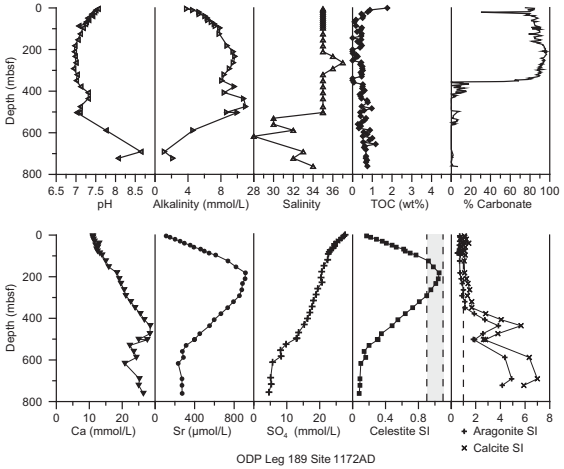
ODP Leg 182 Site 1132BC



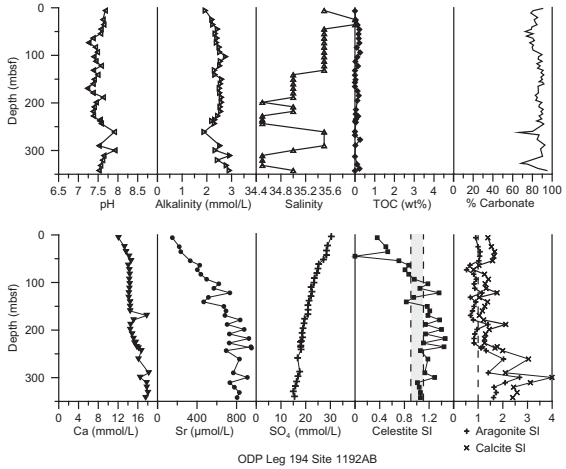
ODP Leg 182 Site 1134A



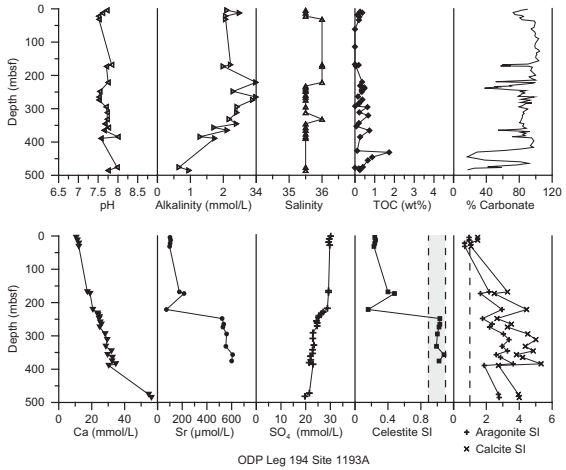
ODP Leg 189 Site 1170AD



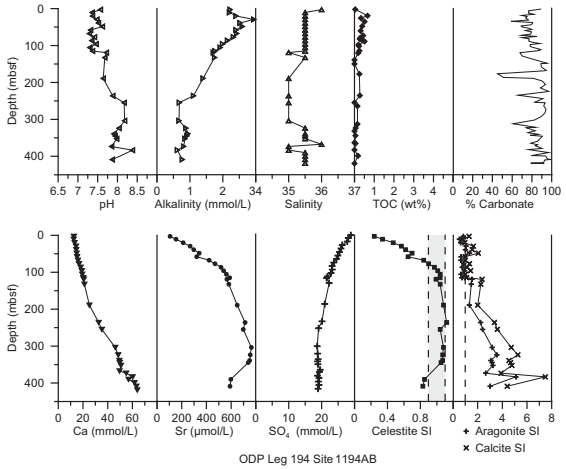
ODP Leg 189 Site 1172AD



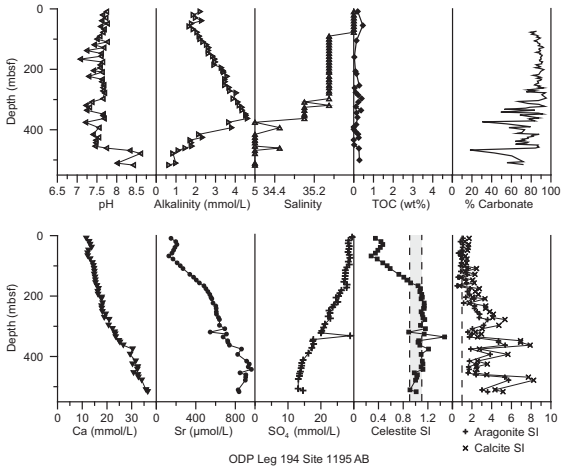
ODP Leg 194 Site 1192AB



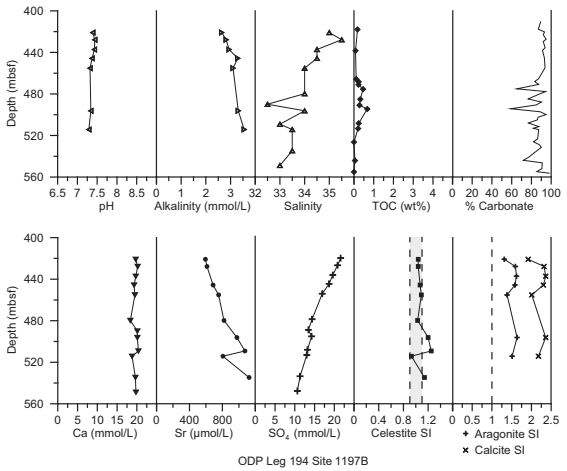
ODP Leg 194 Site 1193A



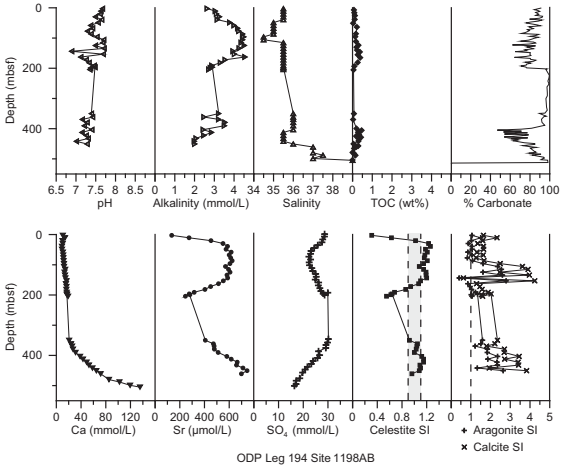
ODP Leg 194 Site 1194AB



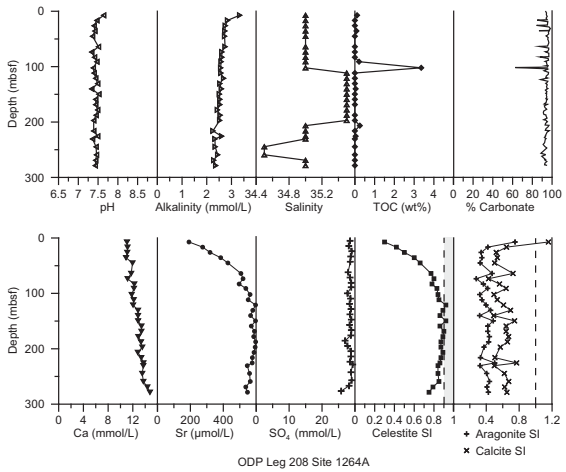
ODP Leg 194 Site 1195 AB



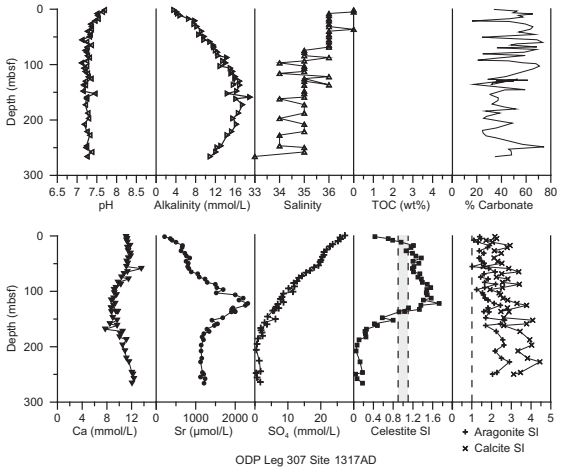
ODP Leg 194 Site 1197B



ODP Leg 194 Site 1198AB



ODP Leg 208 Site 1264A



ODP Leg 307 Site 1317AD

ANNEXE 10

ECHELLES pH UTILISEES (ODP)

Leg	Echelle pH
101	NBS
103	NBS
104	*NBS*
105	NBS
107	NBS
108	NBS
110	NBS
111	*NBS*
112	NBS
113	NBS
114	*NBS*
115	FREE SCALE (TRIS-TRISHCl)
116	NBS
117	NBS
119	*NBS*
120	*NBS*
121	*NBS*
122	*NBS*
123	*NBS*
124	*NBS*
125	*NBS*
126	*NBS*
127	*NBS*

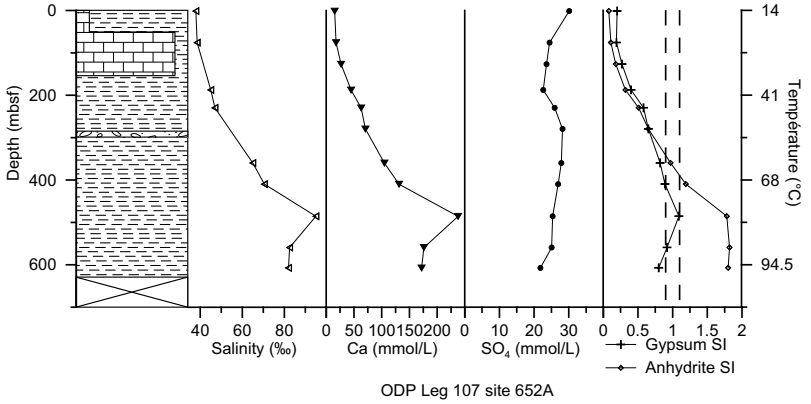
Leg	Echelle pH
128	*NBS*
129	*NBS*
130	*NBS*
131	*FREE SCALE*
133	FREE SCALE
134	FREE SCALE
135	*NBS*
136	*NBS*
138	NBS
139	NBS
141	FREE SCALE
143	FREE SCALE (TRIS-BIS)
144	*FREE SCALE (TRIS-BIS)*
145	*NBS*
146	*NBS*
149	*NBS*
150	*NBS*
151	*NBS*
152	*NBS*
154	*NBS*
155	*NBS*
156	*NBS*
157	*NBS*

Leg	Echelle pH
158	*NBS*
159	*NBS*
160	*NBS*
161	*NBS*
162	*NBS*
164	*NBS*
165	*NBS*
166	NBS (squeezed) et FREE SCALE (in situ)
167	*NBS*
168	NBS
169	NBS
170	*NBS*
171	*NBS*
172	*NBS*
173	*NBS*
174	*NBS*
175	*NBS*
177	*NBS*
178	*NBS*
180	*NBS*
181	*NBS*
182	NBS (squeezed) et FREE SCALE (in situ)
183	*NBS*

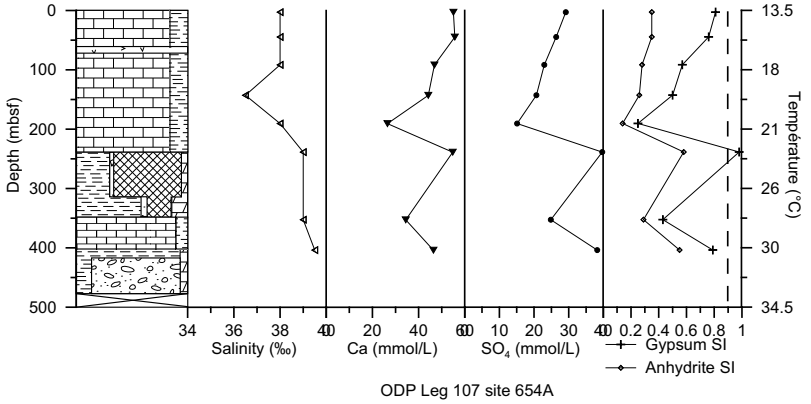
Leg	Echelle pH
184	*NBS*
185	*NBS*
186	*NBS*
188	NBS
189	NBS
190	*NBS*
191	*NBS*
194	*NBS*
195	*NBS*
196	*NBS*
198	*NBS*
199	*NBS*
200	*NBS*
201	*NBS*
202	*NBS*
204	*NBS*
205	*NBS*
206	*NBS*
207	*NBS*
208	*NBS*

ANNEXE 11

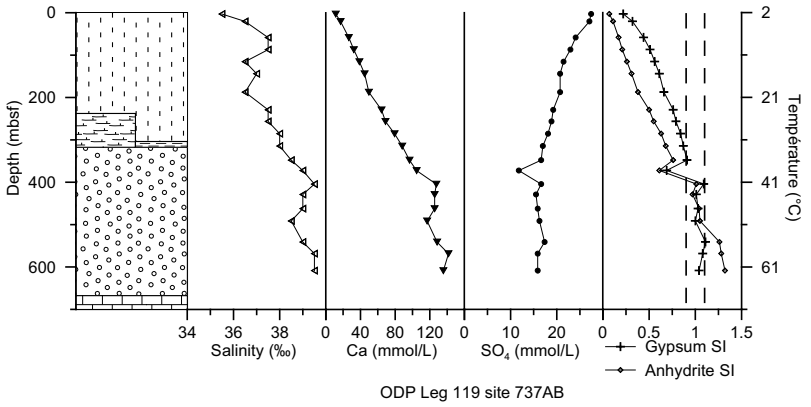
Compilation de figures présentant, pour chaque site à l'équilibre par rapport au gypse, la lithologie simplifiée, les variations de la salinité, les concentrations en $SO_{4,}$ Ca et les indices de saturation du gypse et de l'anhydrite, en fonction de la profondeur.



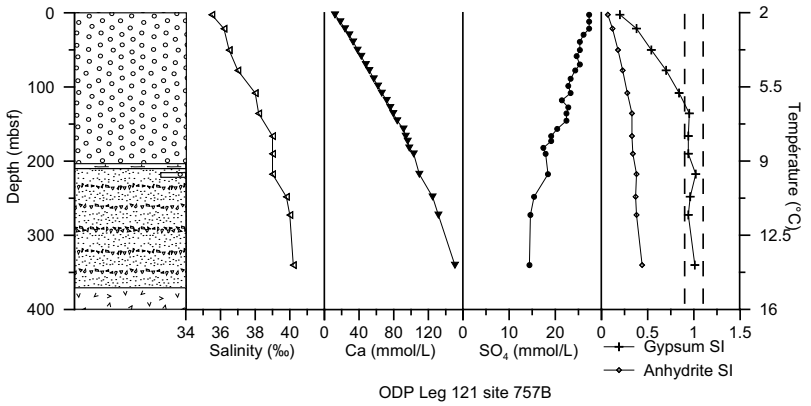
ODP Leg 107 site 652A



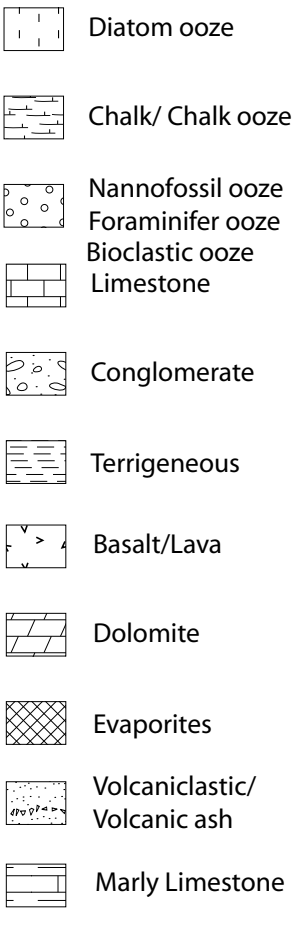
ODP Leg 107 site 654A

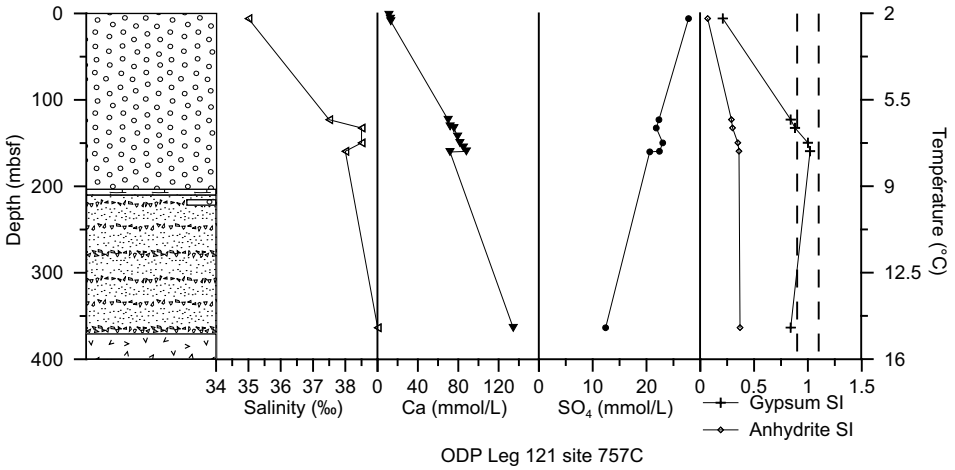


ODP Leg 119 site 737AB

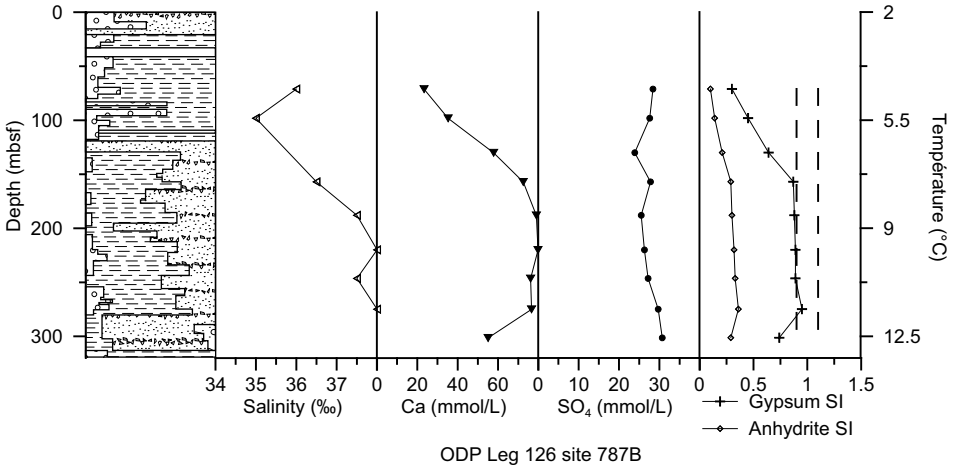


ODP Leg 121 site 757B

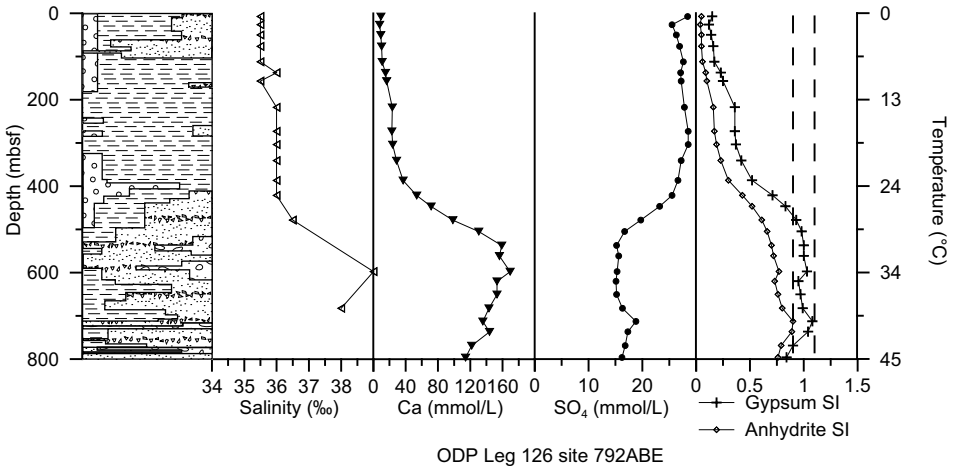




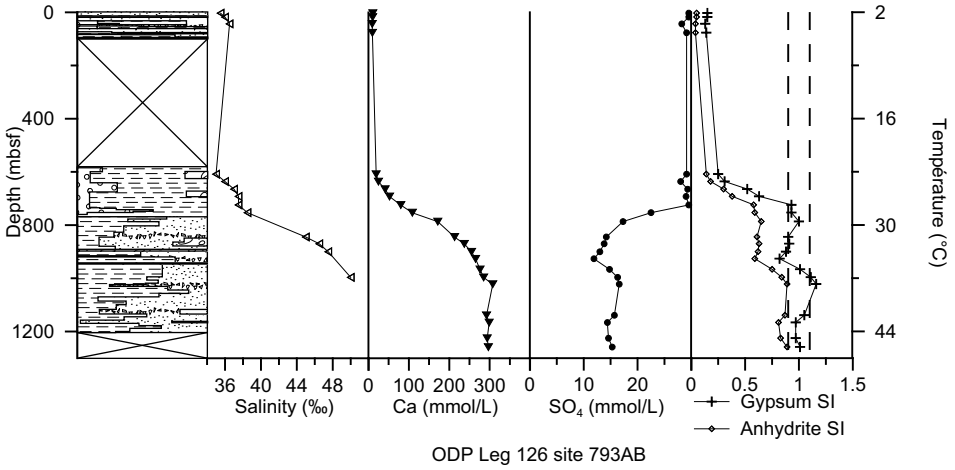
ODP Leg 121 site 757C



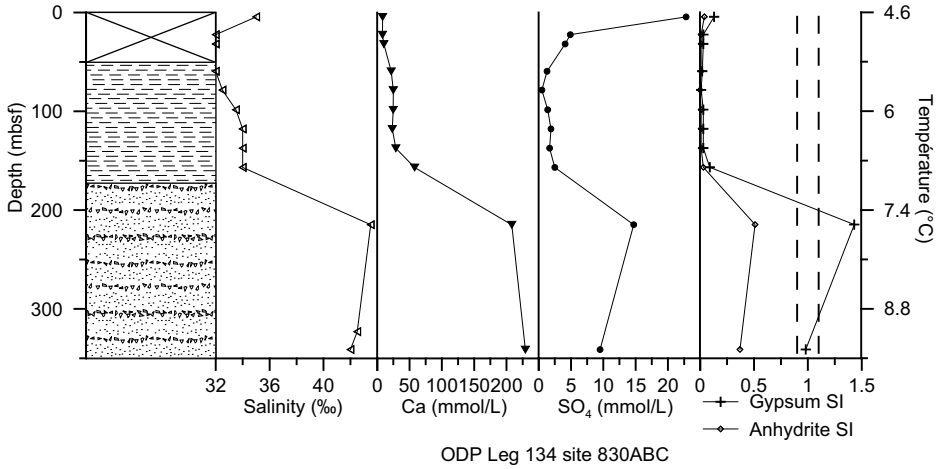
ODP Leg 126 site 787B



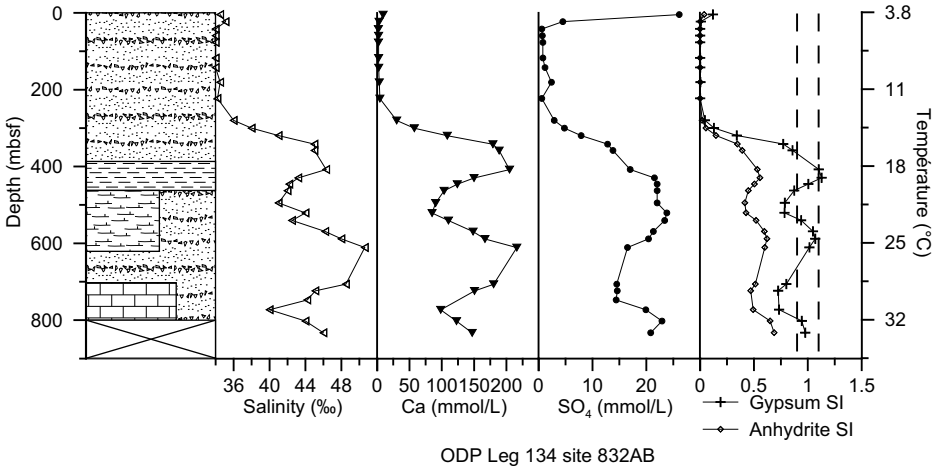
ODP Leg 126 site 792ABE



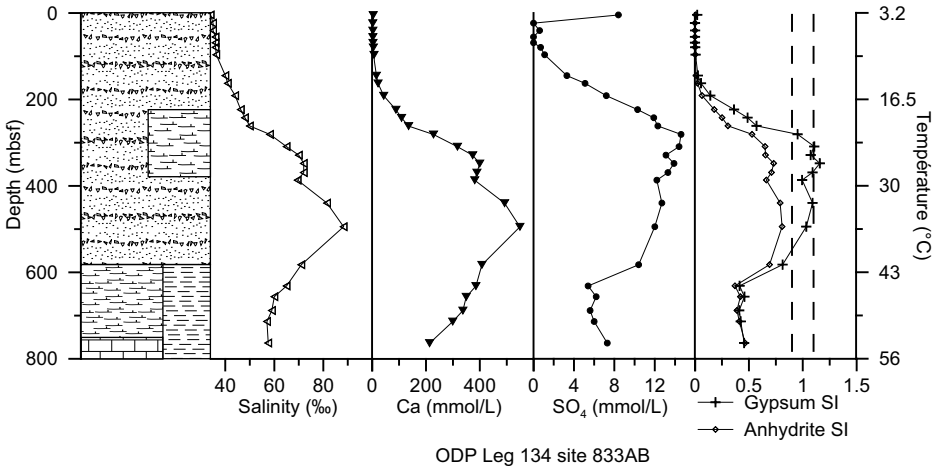
ODP Leg 126 site 793AB



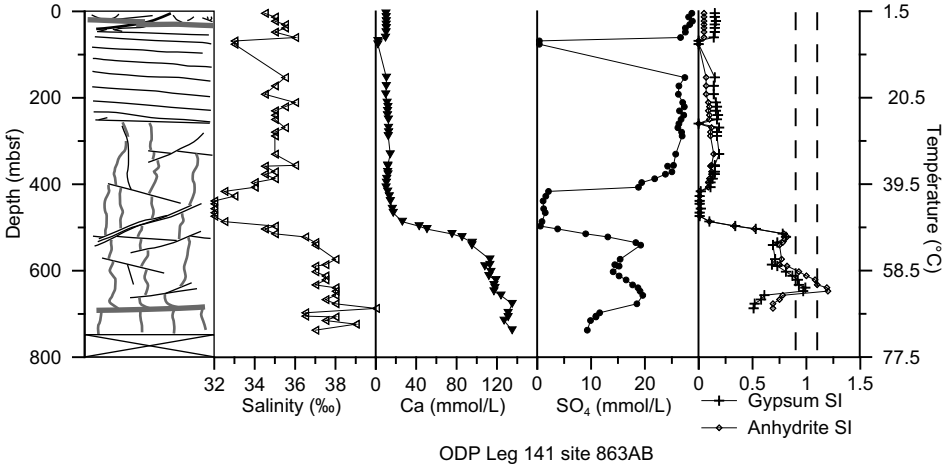
ODP Leg 134 site 830ABC



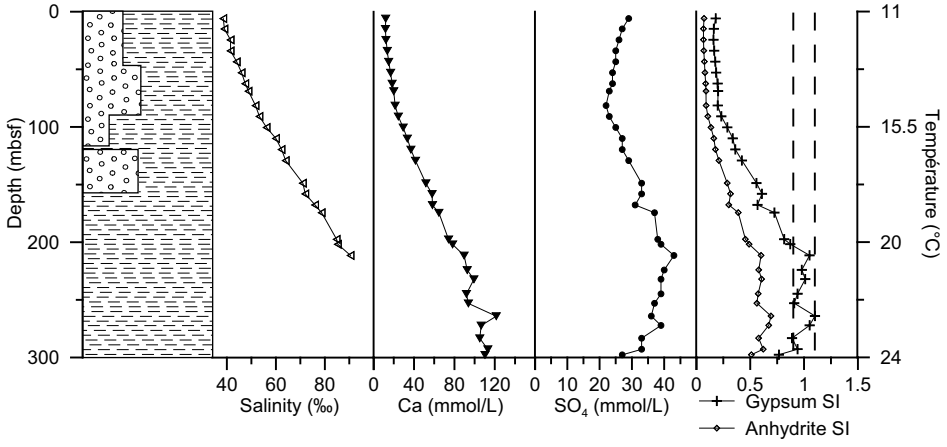
ODP Leg 134 site 832AB



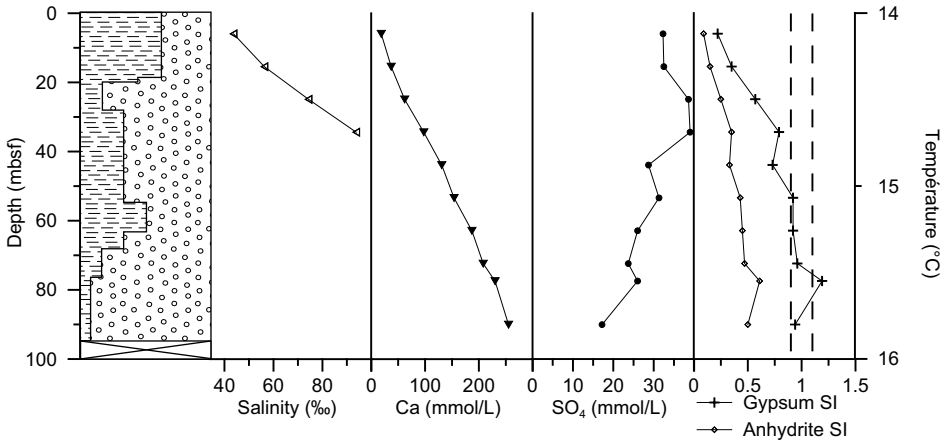
ODP Leg 134 site 833AB



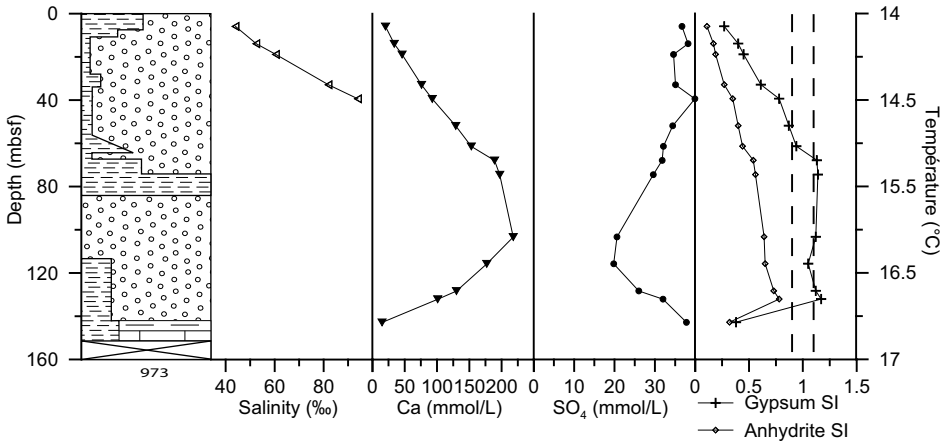
ODP Leg 141 site 863AB



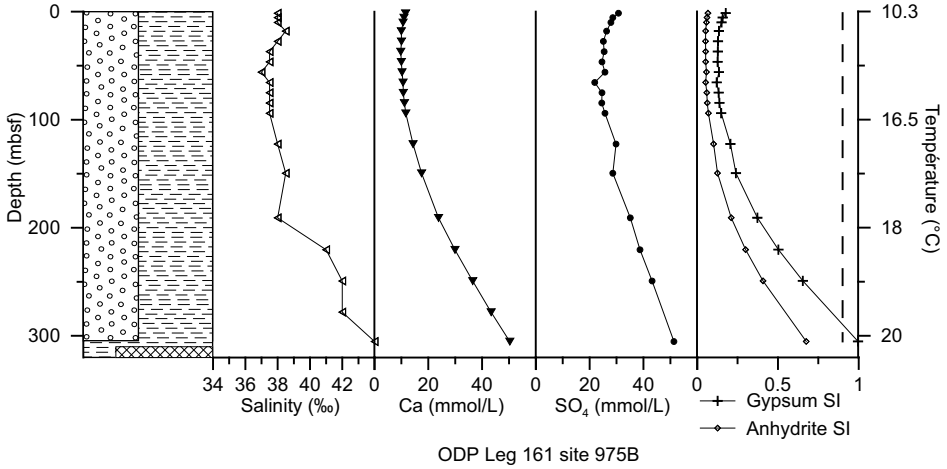
ODP Leg 160 site 968A



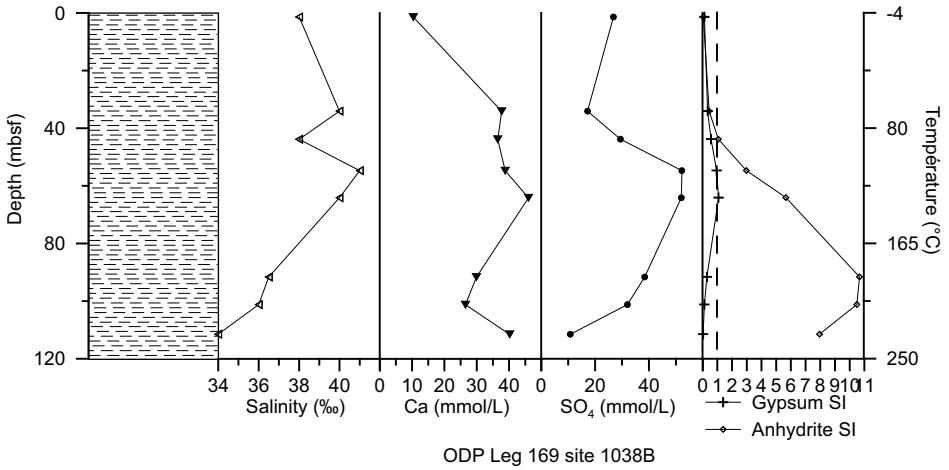
ODP Leg 160 site 972A



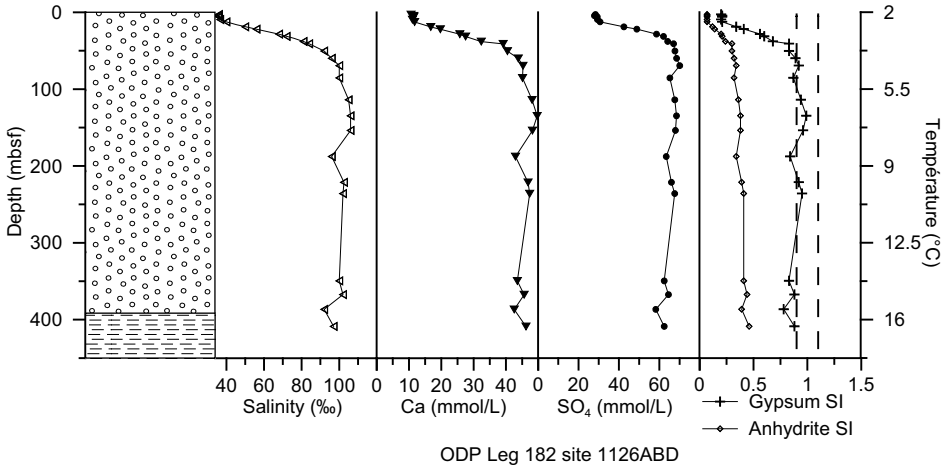
ODP Leg 160 site 973A



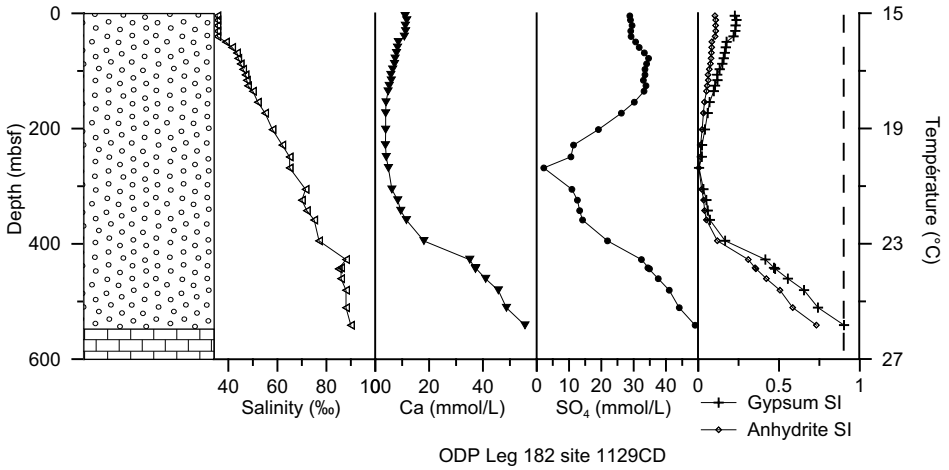
ODP Leg 161 site 975B



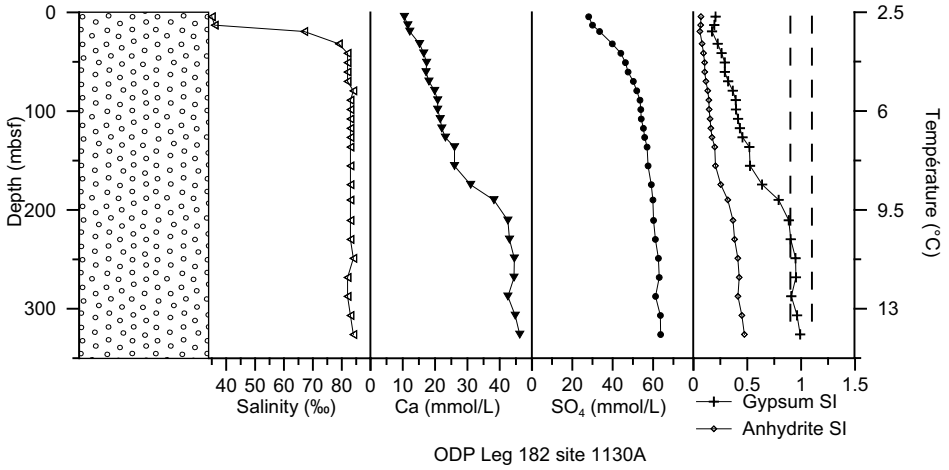
ODP Leg 169 site 1038B



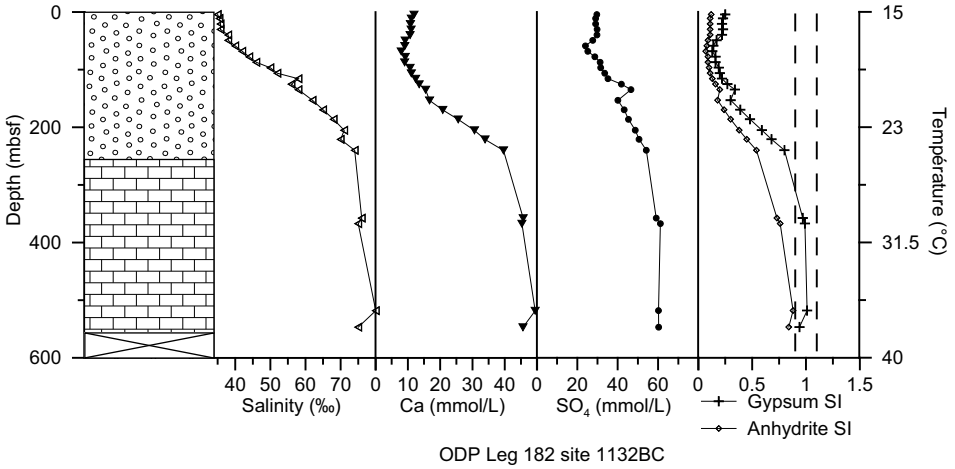
ODP Leg 182 site 1126ABD



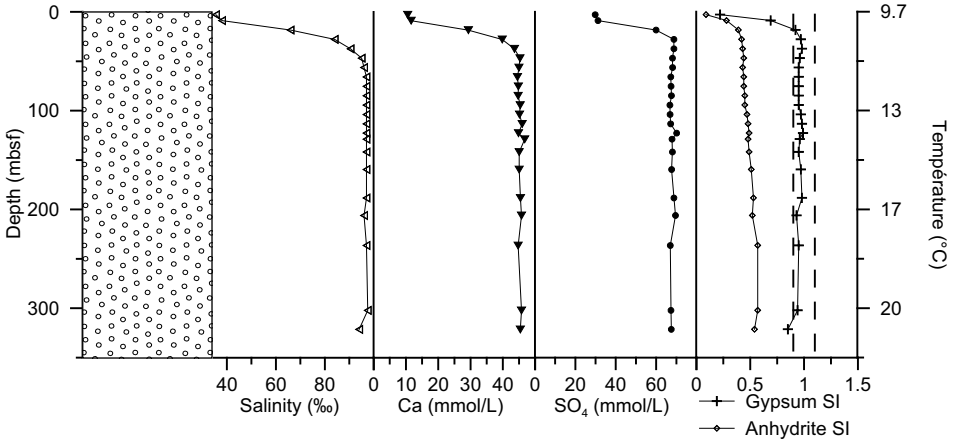
ODP Leg 182 site 1129CD



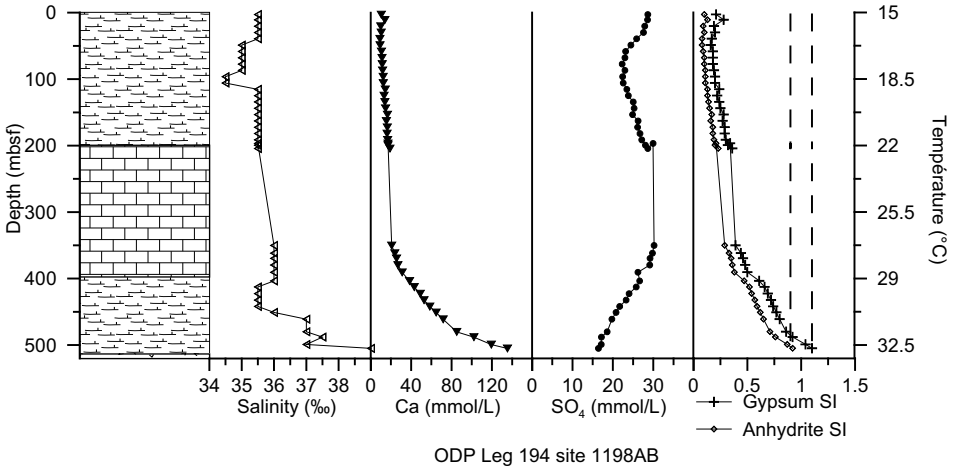
ODP Leg 182 site 1130A



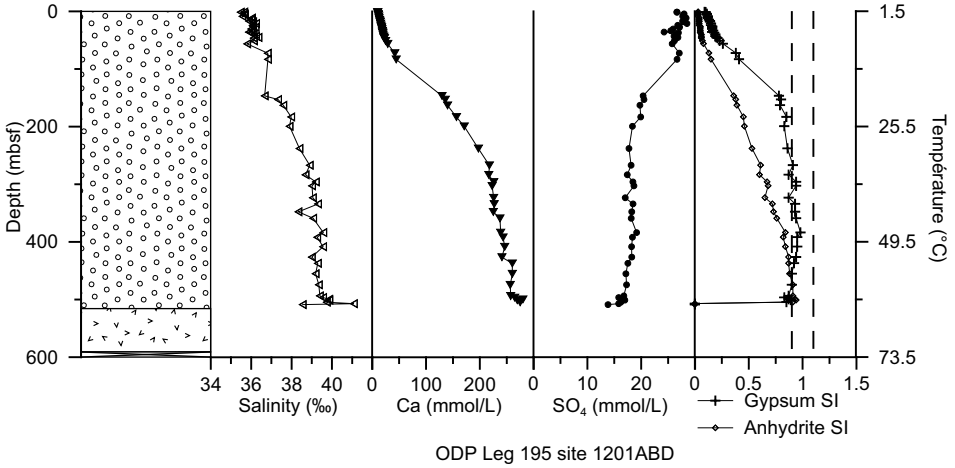
ODP Leg 182 site 1132BC



ODP Leg 182 site 1134A



ODP Leg 194 site 1198AB



ODP Leg 195 site 1201ABD

TITLE: Sulfate/carbonate relationships during the diagenesis of marine sediments: sedimentological study of the Eocene Sobrarbe delta (Spain) and thermodynamic modeling of the ODP/IODP data.

ABSTRACT

This study focuses on the stability of sulfate and carbonate minerals during the early diagenesis of marine sediments (temperatures lower than 70°C and maximum burial depths of 2km). The first part presents the petrographic and geochemical study of dolomitic concretions containing calcite and sulfates (celestine, barite), in the Eocene Sobrarbe delta (Spain). We determine the order of precipitation and the conditions of formation of these minerals, during active tectonics. In the second part, the saturation state of the interstitial waters of marine sediments with respect to carbonate and sulfate minerals is calculated using the entire ODP/IODP data base (14000 samples). For sulfates (celestine, gypsum), saturation is common and characterized by chemical equilibrium. This work shows how water-rock interaction modelling can clarify the mecanisms of formation of diagenetic minerals in marine sediments.

AUTEUR : Guilhem HOAREAU

TITRE : Relations sulfates/carbonates pendant la diagenèse des sédiments marins : étude sédimentologique du delta éocène du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données ODP /IODP

DIRECTEURS DE THÈSE : Francis Odonne et Christophe Monnin

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 30 novembre 2009

RÉSUMÉ

Ce travail a pour but l'étude de la stabilité des minéraux sulfatés et carbonatés dans les sédiments marins au cours de la diagenèse précoce (températures inférieures à 70°C et enfouissement maximal de 2 kilomètres). La première partie présente l'étude pétrographique et géochimique de concrétions dolomitiques contenant de la calcite et des sulfates (célestine et barytine), dans le delta éocène du Sobrarbe (Espagne). Nous déterminons l'ordre d'apparition des minéraux ainsi que leurs conditions de formation dans un contexte tectonique actif. Dans la deuxième partie, l'état de saturation des eaux interstitielles des sédiments marins par rapport aux carbonates et sulfates est calculé en utilisant l'intégralité de la base de données ODP/IODP (14000 échantillons). Pour les sulfates (célestine, gypse), la saturation est fréquente et caractérisée par l'équilibre chimique. Ce travail montre comment la modélisation des interactions eau/roche peu expliquer la présence de minéraux diagénétiques.

MOTS-CLEFS : Diagenèse, sulfates, carbonates, dolomite, Bassin d'Ainsa, thermodynamique, équilibre chimique, Ocean Drilling Program.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE
Sciences de la Terre

INTITULÉ ET ADRESSE DU LABORATOIRE
Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), UMR 5563
Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP, 14, Avenue Édouard Belin, F-31400 Toulouse