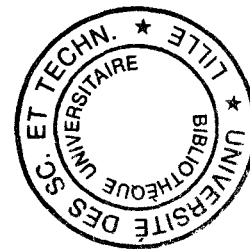


THÈSE



présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ EN GÉOLOGIE, GÉOPHYSIQUE ET
GÉOCHIMIE SÉDIMENTAIRES

par

Danièle BARTIER

CONTRÔLE LITHOLOGIQUE ET DIAGENÈSE DES MINÉRAUX
ARGILEUX DANS LE CRÉTACÉ INFÉRIEUR BASCO-CANTABRIQUE
(N. ESPAGNE)

Soutenue le 31 Octobre 1997 devant la commission d'examen:

Président:	H. CHAMLEY
Rapporteurs :	Y. AROSTEGUI A. M. KARPOFF
Examineurs:	B. BEAUDOIN D. BEAUFORT BARTIER



030 19 133 4

Arrivée au terme de ce travail, je tiens particulièrement à remercier:

Monsieur H. Chamley de m'avoir accordé sa confiance et m'avoir accueillie au sein de son laboratoire dès mon DEA. Bien que toujours très occupé ces trois dernières années, il n'a jamais hésité à me consacrer du temps et a véritablement contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Martine Buatier, sans qui cette thèse n'aurait jamais eu lieu. J'ai pu bénéficier de sa rigueur et de son sens aigu de la critique tout au long de ce travail. Nos discussions bien que souvent assez houleuses se sont toujours révélées être très enrichissantes et fructueuses, sur les plans scientifique et personnel. C'est avec sincérité que je considère lui devoir beaucoup et lui exprime tous mes remerciements.

Michel Lopez, qui par son soutien intellectuel et moral, m'a toujours prodigué d'excellents conseils. C'est en partie pendant nos missions de terrain que j'ai le plus appris et pris goût à la sédimentologie de faciès. Je lui exprime toute mon amitié.

Jean-Luc Potdevin m'a fait profiter de ces remarques et conseils pertinents durant ces deux dernières années. Qu'il soit assuré de ma gratitude.

Monsieur Bernard Beaudoin qui avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité, s'est intéressé à mon travail. Je le remercie sincèrement et considère comme un grand honneur sa participation au jury.

"A Javier Arostegui a quien expreso mi agradecimiento tanto en el plano personal como profesional, por su preocupación por mi trabajo y con quien me inicié en el campo del anticlinorio de Bilbao"

Javier Arostegui, qui est à l'origine de ce travail. Toujours présent et disponible durant mes séjours en Espagne, je le remercie très vivement d'avoir jugé ce travail.

Anne-Marie Karpoff, pour m'avoir apporté son aide à la réalisation des analyses géochimiques, pour sa gentillesse et ses encouragements nombreux par Email. Je lui en suis très reconnaissante et la remercie d'avoir accepté la charge de rapporteur de ce travail.

Daniel Beaufort, qui n'a pas hésité à me consacrer un peu de son temps et dont les conseils et suggestions ont été des plus précieux. Je le remercie sincèrement de sa participation au jury.

Ce travail n'aurait jamais atteint son stade terminal sans la collaboration et le soutien de nombreuses personnes :

- Isabelle Cojan qui s'est intéressée à mon travail et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter.

- Gilles Berger pour son aide et ses conseils prodigués en sa très belle ville de Toulouse.

- Jean-Noël Proust dont les compétences et connaissances en sédimentologie m'ont été fort utiles.

- Le STAFF technique pour leur disponibilité et aide précieuse.

- Les enseignants, chercheurs et étudiants du Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de Lille (URA 719).

Je ne pourrai bien entendu oublier mes amis avec qui les discussions et soutiens, autour d'une bière, ont fait parti de ma vie durant ces trois ans : Coco, Christos, Yves, Céline, Béa, Manu, Nanou, Salah, et Mu.

Enfin, je terminerai en remerciant l'ensemble de ma famille ainsi que M^{re} et M^{me} Pouillaude sans lesquels cette étape de ma vie n'aurait jamais pu avoir lieu.

PLAN

CHAPITRE I : CONTEXTES GÉOLOGIQUE ET SÉDIMENTAIRE (13)

I.1 CADRE GÉOLOGIQUE GÉNÉRAL	15
I.2 ÉVOLUTION GÉODYNAMIQUE DE LA ZONE BASCO-CANTABRIQUE	17
I.2.1 A l'échelle de la tectonique des plaques	17
I.2.2 A l'échelle régionale	18
a) Stade initial de fracturation: création des fossés wealdiens	18
b) Stade de fléchissement distensif (Barrémien-Albien supérieur)	19
c) Stade d'accélération du fléchissement distensif et extension (Crétacé supérieur)	19
I.3 LA SÉDIMENTATION DANS LE FOSSÉ CANTABRIQUE AU CRÉTACÉ	20
I.3.1 Les formations wealdiennes de l'anticlinal de Bilbao	21
I.3.2 Les formations urgoniennes de l'anticlinal de Bilbao	22
a) Généralités	22
b) Description	22
I.3.3 Les formations supra-urgoniennes de l'anticlinal de Bilbao	24
a) Généralités	24
b) Description	25
I.4 RÉSUMÉ	25

CHAPITRE II: ÉTUDE SÉDIMENTOLOGIQUE (27)

II.1 INTRODUCTION	29
II.2 DESCRIPTION SÉDIMENTOLOGIQUE	30
II.2.1 La coupe d'Orozko, Supra-Urgonien (SUOR)	30
a) Analyse des faciès	30
b) Organisation verticale des faciès	34
II.2.2 La coupe de Gordexola, Supra-Urgonien (SUGO)	34
a) Analyse des faciès	34
b) Organisation verticale des faciès	38
II.2.3 La coupe de Balmaseda, Supra-Urgonien (SUBA)	38
a) Analyse des faciès	38
b) Organisation verticale des faciès	41
II.2.4 La coupe d'Orozko, Wealdien (WOR)	42
a) Analyse des faciès	42
b) Organisation verticale des faciès	46
II.2.5 La coupe de Gordexola, Wealdien (WGO)	47
a) Analyse des faciès	47
b) Organisation verticale des	51
II.3 CONCLUSION	53

CHAPITRE III : PÉTROGRAPHIE, MINÉRALOGIE ET GÉOCHIMIE DES GRÈS ET SHALES DES COMPLEXES SUPRA-URGONIEN ET WEALDIEN (55)

III.1 INTRODUCTION	57
III.2 DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE	57
III.2.1 Éléments figurés	57
a) Le quartz	57
b) Les feldspaths	58
c) Les micas	59
d) Les fragments lithiques	60
e) Les minéraux accessoires	60

f) Les bioclastes	61
III.2.2 La cimentation.....	61
a) Les ciments carbonatés	61
b) Les ciments siliceux.....	64
c) La chlorite	67
III.2.3 Récapitulatif	70
III.3 MINÉRALOGIE DE LA FRACTION INFÉRIEURE À 2 µM	72
III.3.1 Assemblages argileux des coupes du Supra-Urgonien.....	74
a) Coupe de Balmaseda (SUBA).....	74
b) Coupe de Gordexola (SUGO).....	79
c) Coupe d'Orozko (SUOR).....	79
d) Comparaison des trois coupes.....	79
III.3.2 Wealdien.....	80
a) Coupe de Gordexola	80
b) Coupe d'Orozko.....	83
c) Comparaison des deux coupes.....	86
III.3.3 Résumé	87
III.4 COMPOSITION CHIMIQUE DE LA ROCHE TOTALE	87
III.4.1 But de l'étude.....	87
a) Calcul des coefficients de corrélation	88
b) Analyses en composantes principales.....	90
c) Evolution de la composition chimique de la roche totale le long des coupes étudiées.....	93
III.5 RÉSUMÉ	100

CHAPITRE IV : ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE DES SÉQUENCES SÉDIMENTAIRES ÉTUDIÉES (101)

IV.1. INFORMATIONS PALÉOGÉOGRAPHIQUES	103
IV.2 ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE DES MINÉRAUX ARGILEUX	104
IV.2.1 Les minéraux illitiques	104
a) Évolution diagénétique.....	104
b) Évolution chimique des illites.....	106
IV.2.2 La chlorite	108
a) Chlorite dans le complexe Supra-Urgonien.....	108
b) chlorite dans le complexe Wealdien.....	109
IV.3. MÉCANISME DE FORMATION CHLORITIQUE ET INFLUENCE DE LA LITHOLOGIE	110
IV.3.1 La cimentation chloritique	110
IV.3.2 Chlorite au sein des muscovites détritiques.....	115
a) Quelques rappels	115
b) Observations au microscope optique (MO) et électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (MEB.éR)	115
c) Observations en microscopie électronique à transmission.....	118
d) Analyses chimiques par dispersion d'énergie réalisées en microscopie électronique (AEM)	124
e) Origine de la chlorite	128
f) résumé	130
IV.3.3 Rôle de la lithologie	130
IV.4. RÉSUMÉ	132

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES (133)

BIBLIOGRAPHIE (139)

ANNEXES (147)

LISTES DES FIGURES

Figure 1 : Cadre morphostructural de la Zone Basco-Cantabrique. 1 : Principaux massifs paléozoïques, 2 : Régions plissées à dominante mésozoïque (Trias, Jurassique et surtout Crétacé à l'affleurement). 3 : Principaux bassins à remplissage tertiaire.	15
Figure 2 : Cadre géologique de l'anticlinal de Bilbao (d'après Arostegui et al. 1993)	17
Figure 3 : Représentation de la rotation de la plaque ibérique au Crétacé	18
Figure 4 : Stratigraphie générale du Crétacé inférieur de la zone d'étude.	23
Figure 5 : Localisation des cinq coupes étudiées. Le préfixe SU correspond au Supra-Urgonien, W au Wealdien ; les suffixes BA, GO et OR correspondent respectivement à Balmaseda, Gordexola et Orozko.	29
Figure 6 : Localisation géographique et mode d'affleurement de la coupe d'Orozko levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du Supra-Urgonien.	31
Figure 7 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien de la vallée d'Orozko.	32
Figure 8 : Exemple de niveau de grès à litage ondulé de type HCS.	33
Figure 9 : Localisation géographique et mode d'affleurement de la coupe de Gordexola levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du Supra-Urgonien.	36
Figure 10 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra - Urgonien de la vallée de Gordexola.	37
Figure 11 : Localisation des faciès rencontrés et interprétation du milieu de sédimentation.	38
Figure 12 : Coupe sédimentologique détaillée de Balmaseda et interprétation. Partie inférieure de l'unité supérieure du Supra - Urgonien.	40
Figure 13 : Localisation géographique et mode d'affleurement de la coupe d'Orozko levée dans le complexe Wealdien	44
Figure 14 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée d'Orozko.	45
Figure 15 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée d'Orozko. (Cf. Fig. 14).	46
Figure 16 : Localisation géographique et mode d'affleurement de la coupe de Gordexola levée dans le complexe Wealdien	49
Figure 17 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola.	50
Figure 18 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola (Cf. Fig. 17).	51
Figure 19 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola (Cf. Fig. 17)	52
Figure 20 : Observation en microscopie électronique à balayage, mode électrons rétrodiffusés d'un feldspath (F) qui présente un contraste plus clair que le quartz (Q). M : muscovite. Echantillon SUGO22.	58
Figure 21 : Faciès spammite. Echantillon WGO3.	59
Figure 22 : Lithoclaste de quartzite (F.Q). Quartz : Q. Echantillon SUOR17	60
Figure 23 : Dessin d'après une lame mince réalisée dans l'échantillon SUOR15 montrant un remplissage polyphasé d'un gastéropode.	62
Figure 24 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUGO17 montrant un remplissage polyphasé d'un test de lamellibranche.	63
Figure 25 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUGO11 montrant la destabilisation de l'ankérite à la faveur de calcite et oxydes de	63
Figure 26 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon WOR3. Relation schématique entre les trois type de carbonates. Do : dolomite, An : ankérite, Cc : calcite, Qz : quartz.	64
Figure 27 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUBA6 permettant l'observation d'inclusions fluides au sein d'une auréole de nourrissage quartzreuse.	65
Figure 28 : Micrographie d'un test de lamellibranche présentant un remplacement polyphasé de calcédoine, de microquartz et de quartz dans la lame SUGO17. Cal : calcédoine, μ Qz : microquartz, Qz : quartz.	66
Figure 29 : Dessin d'après l'observation d'une lame mince dans l'échantillon SUOR15 permettant de visualiser une cimentation siliceuse postérieure aux cimentations carbonatées.	66
Figure 30 : Dessin d'une lame mince de l'échantillon WOR15 traduisant une cimentation chloritique sous forme d'amas.	67
Figure 31 : Dessin d'une lame mince de l'échantillon WGO21 montrant une cimentation chloritique diffuse.	68

Figure 32 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon WOR21. Représentation schématisée des relations entre les carbonates et la chlorite. Qtz : quartz ; Do : dolomite ; Cc : calcite ; Mi : mica ; An : ankérite ; Chl : chlorite	69
Figure 33 : Échantillon WOR21. Micrographie de MEB.ér montrant la formation postérieure de la chlorite par rapport à celle de l'ankérite. Qtz : quartz; An : ankérite; Chl : chlorite.	69
Figure 34 : Photographie en MEB, électrons secondaires, de l'échantillon WOR15. Présence de rosette de chlorite dans un pore.	70
Figure 35 a : Schéma récapitulatif des phases de cimentations suivant la position à la base ou au sommet des séquences gréseuses. Les coupes de Gordexola et d'Orozko sont représentés par une même séquence argilo-gréseuse. Les phases de cimentation exprimées en gras correspondent à la phase dominante.	71
Figure 35 b : Chronologie relative des différentes phases de cimentation.	72
Figure 36 : Spectres théoriques calculés par le programme Newmod de Reynolds (1985). Les valeurs en Å sont données entre parenthèses	74
Figure 37 a : Exemple d'un diffractogramme obtenu pour l'échantillon SUBA11. Ill : illite ; Chl : chlorite ; Qtz : quartz ; R=1 : IS de type R1 ; R=3 : IS de type R3.	75
Figure 37 b : Coupe de Balmaseda, complexe Supra-Urgonien (SUBA). Lithologie et minéralogie des argiles.	76
Figure 38 : Coupe de Gordexola, complexe Supra-Urgonien (SUGO). Lithologie et minéralogie des argiles.	77
Figure 39 : Coupe d'Orozko, complexe Supra-Urgonien (SUOR). Lithologie et minéralogie des argiles.	81
Figure 40 : Coupe de Gordexola, complexe Wealdien (WGO). Lithologie et minéralogie des argiles.	82
Figure 41 : Coupe détaillée A de Gordexola, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles.	80
Figure 42 : Coupe détaillée B de Gordexola, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles.	83
Figure 43 a : Coupe d'Orozko, complexe Wealdien (WOR). Lithologie et minéralogie des argiles	84
Figure 43 b : Exemple de deux diffractogrammes obtenus l'un pour un échantillon de shales WOR15 (en haut) et pour l'autre pour un échantillon de grès WOR14 (en bas). Ill : illite ; Chl : chlorite ; Qtz : quartz.	85
Figure 44 : Coupe détaillée A d'Orozko, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles.	86
Figure 45 : Projections factorielles F1-F2 correspondantes à une ACP effectuée sur les échantillons du Supra-Urgonien (haut) et sur les éléments analysés dans ces échantillons (bas).	91
Figure 46 : Diagramme interprétatif des résultats obtenus en ACP pour le Supra-Urgonien.	91
Figure 47 : Projections factorielles F1F2 correspondantes à une ACP faite sur les échantillons du Wealdien (haut) et sur les éléments analysés dans ces échantillons (bas).	92
Figure 48 : Diagramme interprétatif des résultats obtenus à partir des ACP sur les échantillons du Wealdien.	93
Figure 49 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe de Balmaseda (Supra-Urgonien).	95
Figure 50 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe de Gordexola (Supra-Urgonien).	96
Figure 51 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe d'Orozko (Supra-Urgonien).	97
Figure 52 : Évolution des éléments majeurs de la coupe détaillée B de Gordexola (Wealdien).	98
Figure 53 : Évolution des éléments majeurs de la coupe détaillée A d'Orozko (Wealdien).	99
Figure 54 : Schéma interprétatif d'ensemble. Les dégradés de gris dans les trames reflètent les proportions des IS dans la fraction <math>< 2\mu\text{m}</math>; plus le gris est intense plus la proportion est importante. Les flèches en gras correspondent aux gradients diagénétiques croissant noté par les signes +.	106
Figure 55 : Projection triangulaire des différents types d'illites dans le diagramme de Velde (1985).	107
Figure 56 : Projection $[\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O} \text{ et } \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}]$ des analyses de roche totale des deux complexes. Les analyses des illites et des chlorites obtenues à la microsonde sont également représentées.	111
Figure 57 : Diagramme binaire $[\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}]$ sur les échantillons du Supra-Urgonien et du Wealdien.	112
Figure 58 : Diagramme triangulaire Ca-Al-Fe+Mg traduisant l'évolution diagénétique des sédiments étudiés.	113
Figure 59 : Diagramme triangulaire CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ +MgO des analyses de roches totales. Sont reportés également les champs illitiques, carbonatés et chloritiques définis sur le diagramme 58.	114
Figure 60 : Vue en MO en LPA de l'altération d'une muscovite en chlorite. Les zones chloritisées sont parallèles au clivage. Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite; Ca : carbonate.	116
Figure 61 : Échantillon WGO21. Micrographie au MEB-ÉR d'un large empilement chlorite-mica qui présente de fines bandes de chlorite (en clair) entre les feuillettes de mica (en sombre). La limite entre l'empilement et la cimentation chloritique ne correspond pas à une limite franche. Qtz: quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.	116
Figure 62 : Échantillon WOR15. Micrographie au MEB ÉR montrant la chloritisation de micas. Les zones détaillées présentent des paquets de chlorite (en clair) en forme de pointe entre les feuillettes disjoints des micas (en sombre). Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.	117
Figure 63 : Échantillon WOR17. Micrographie au MEB-ÉR de fines et larges bandes de chlorite. La muscovite présente des paquets de chlorite en forme de pointes laissant supposer une augmentation de volume. Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.	117

Figure 64 : Échantillon WGO21. Image au MEB.ÉR. Observation d'empilement chlorite-mica (C-M) en remplissage d'espace poreux. La limite entre la grande muscovite en cours de chloritisation et les empilements dans l'espace poreux n'est pas franche. Chl : chlorite; M : muscovite; Qtz : quartz.	118
Figure 65 : Image au MET. Empilements chlorite-mica montrant un remplissage d'espace poreux en forme de triangle. Les paquets de chlorite sont de petites tailles.	119
Figure 66 : Image au MET. Empilement chlorite-mica présentant de larges paquets de chlorite.	119
Figure 67 : Image au MET. Empilements chlorite-mica présentant des déformations au contact des quartz détritiques. Présence de fissures lenticulaires au sein des paquets de muscovites et de terminaisons de feuillets (zone cerclée).	120
Figure 68 : Image au MET montrant une périodicité à 10 et 20Å sur des feuillets d'un mica détritique. le c^* correspond à l'axe cristallographique c du réseau réciproque	121
Figure 69 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de mica révélant une périodicité double de 20 Å, (polytype 2M).	121
Figure 70 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de mica montrant un empilement ordonné à 3 feuillets (30Å), (polytype 3T)	122
Figure 71 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de chlorite.	122
Figure 72: Image au MET présentant un contact cohérent entre la chlorite et le mica. La chlorite se présente sous la forme d'un ensemble de feuillets de plusieurs 100Å d'épaisseur, quasiment sans défaut. Le mica présente un aspect moiré	123
Figure 73: Image au MET d'un contact non-cohérent entre la chlorite et le mica. Le mica présente des fissures lenticulaires engendrées par l'interaction avec le faisceau d'électrons durant l'observation.	124
Figure 74 : Diagramme de diffraction réalisé à la limite entre la chlorite et le mica dans le cas d'un contact non-cohérent. Les c^* de chaque phase présentent un petit angle.	124
Figure 75 : Diagramme (Al^{VI} - Fe+Mg) pour les 2 types de chlorites dans les grès Wealdien. La droite en trait plein correspond à la droite idéale de substitution $2Al^{VI} + \square = 3(Fe+Mg)$, où \square représente une lacune.	127
Figure 76 : Représentation des analyses de chlorites en microsonde électronique et en AEM.	128
Figure 77 : Schéma récapitulatif traduisant la correspondance entre sédiementologie, minéralogie et géochimie l'ensemble des cinq coupes étudiées.	137

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1 : Coefficients de corrélation obtenus par analyses en composantes principales sur l'ensemble des échantillons du Supra-Urgonien et sur l'ensemble des échantillons du Wealdien.	88
Tableau 2 : Analyses en AEM des paquets de muscovites. Les formules structurales sont calculées pour une somme de 12 cations octaédriques et tétraédriques.	125
Tableau 3 : Analyses en AEM de chlorite. Formules structurales calculées pour 28 oxygènes.	126

LISTES DES ANNEXES

ANNEXE I : Méthodes d'étude :	149
ANNEXE II : Données minéralogiques :	153
Pourcentages relatifs des minéraux argileux dans la fraction <2µm)	
ANNEXE III : Données géochimiques microsonde:	155
- Micas détritiques . Analyses réalisées à la microsonde	
- Cimentation chloritiques . Analyses réalisées à la microsonde	
- Chlorites issues de l'altération des muscovites détritiques. Analyses réalisées à la microsonde	
- Illites . Analyses réalisées à la microsonde	
- Carbonates . Analyses réalisées à la microsonde	
- Feldspaths . Analyses réalisées à la microsonde	
ANNEXE IV : Données géochimiques ICP-MS:	165
- Balmaseda Supra-Urgonien . Analyses roches totales	
- Gordexola Supra-Urgonien . Analyses roches totales	
- Orozko Supra-Urgonien . Analyses roches totales	
- Gordexola, coupe détaillée B Wealdien . Analyses roches totales	
- Orozko, coupe détaillée A Wealdien . Analyses roches totales	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les transformations des minéraux argileux au cours de la diagenèse d'enfouissement dans les bassins nous renseignent sur les interactions entre fluides et sédiments et notamment sur les transferts de matière qu'elles entraînent. A la différence de celle des carbonates, la diagenèse dans les séries silicoclastiques a longtemps été considérée comme un processus tardif, liée à l'enfouissement, et rapportée à d'importants transferts de fluides d'origine souvent complexe, lointaine et parfois indéterminée. Les travaux récents tendent à établir que la diagenèse débute relativement tôt après le dépôt, et que les processus diagénétiques paraissent contrôlés par la nature du matériel environnant et les hétérogénéités sédimentaires.

Par ailleurs, la compréhension des interactions fluide-roche permet de mieux appréhender la qualité des réservoirs à l'échelle du corps sédimentaire ; en outre elle permet une démarche prédictive tant dans le domaine des réservoirs à hydrocarbure que celui des réservoirs à eau, ainsi que dans l'analyse des transferts et du comportement des contaminants.

Mon travail de recherche avait pour objectif d'apprécier le rôle et l'importance du facteur lithologique durant la diagenèse d'enfouissement dans un bassin fortement subsident, à partir d'une étude détaillée à la fois sédimentologique, minéralogique et géochimique. Le cadre choisi pour cette étude est le bassin Basque-Cantabrique, qui a enregistré l'accumulation continue de sédiments depuis le Permo-Trias. Ce travail porte sur les dépôts du Crétacé inférieur dont l'épaisseur est exceptionnelle, supérieure à 8000 m dans la région de l'anticlinal de Bilbao. Ils sont principalement constitués d'une alternance de grès et de shales d'origine lacustre et deltaïque.

Ce travail est en continuité avec une étude préliminaire réalisée durant mon DEA sur l'ensemble de la pile sédimentaire et aux travaux de Javier Arostegui principalement focalisés sur la diagenèse des shales. Je me suis intéressée aux grès et aux shales sur des séquences sédimentaires sélectionnées dans le bassin dans le but de comparer les évolutions diagénétiques de ces deux lithologies. Lors d'une première mission de terrain qui a eu lieu en Octobre 1994, cinq coupes décamétriques depuis la bordure Est du bassin jusqu'au domaine supposé le plus subsident à l'Ouest, ont été levées.

Ces coupes, levées en différentes positions géographiques et stratigraphiques dans le bassin, traduisent un milieu de sédimentation très similaire. Une deuxième mission a eu lieu en Octobre 1995 avec pour objectif de lever et d'échantillonner plus précisément (au microcarottier, pas d'échantillonnage moyen de 10 cm) trois séquences argilo-gréseuses.

Afin de prendre en compte l'ensemble des facteurs susceptibles d'intervenir lors de la diagenèse une approche pluridisciplinaire et pluriscalaire s'est révélée nécessaire à l'échelle

du bassin jusqu'à celle de la particule argileuse. Plusieurs méthodes complémentaires ont donc été mises en oeuvre : (1) étude sédimentologique de terrain, (2) étude faciologique en laboratoire par microscopies optique et électronique à balayage (MEB), (3) étude minéralogique fine par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR), et enfin (4) étude géochimique par analyses à la microsonde, par spectrométrie d'émission à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS) et par analyse en microscopie électronique à transmission (AEM).

CHAPITRE I
CONTEXTES GÉOLOGIQUE ET
SÉDIMENTAIRE

CHAPITRE I : CONTEXTES GÉOLOGIQUE ET SÉDIMENTAIRE

I.1 CADRE GÉOLOGIQUE GÉNÉRAL

La zone étudiée est située au nord de l'Espagne, dans la région Basco-Cantabrique qui s'étend de la vallée de l'Ebre au Golfe de Gascogne (Fig. 1). D'un point de vue morphostructural quatre grands ensembles peuvent y être individualisés (Rat, 1983) :

- l'Arc plissé basque constitué d'un substratum paléozoïque recouvert par une couverture de terrains secondaires et tertiaires,
- la Chaîne Cantabrique qui représente le prolongement vers l'Ouest de la Chaîne Pyrénéenne,
- la Chaîne Ibérique orientée NW-SE, qui s'étend de la Méditerranée au Massif des Asturies, entre le bassin tertiaire de l'Ebre et la Meseta,
- la Chaîne Centrale qui sépare les bassins tertiaires du Douro et du Tage.

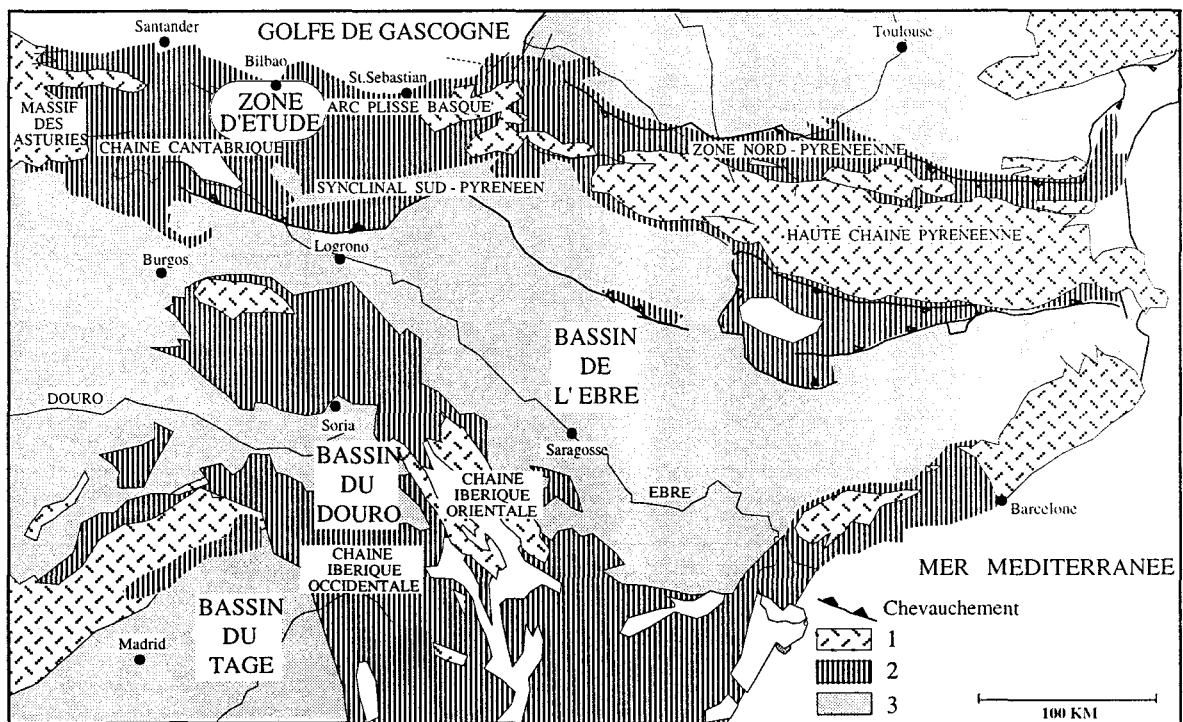


Figure 1 : Cadre morphostructural de la Zone Basco-Cantabrique. 1 : Principaux massifs paléozoïques, 2 : Régions plissées à dominante mésozoïque (Trias, Jurassique et surtout Crétacé à l'affleurement), 3 : Principaux bassins à remplissage tertiaire.

Les terrains post-hercyniens de l'Arc Basque s'appuient sur des massifs primaires : à l'Ouest, le massif des Asturies qui s'ennoie en dessinant plusieurs branches anticlinales et à l'est les massifs des Adultes, des Cinco Villas et de La Rhune (Rat, 1959).

De la côte à la région de Vitoria (Rat, 1983), on observe des structures chevauchantes ou déversées vers le Nord :

- le monoclinale de St-Sébastien à plongement Nord, parallèle au littoral, il correspond à une bande de flyschs d'âge Crétacé supérieur;

- l'ensemble anticlinal nord de Biscaye qui comprend le massif hercynien des Cinco Villas et dont la couverture mésozoïque disloquée présente des chevauchements et charriages horizontaux;

- l'ensemble synclinal dissymétrique de Biscaye. Il comporte les sédiments du Crétacé supérieur et de l'Eocène associés à de puissantes venues volcaniques. Ce synclinorium est dissymétrique avec un flanc SE vertical ou déversé légèrement vers le Nord, et un flanc Nord peu déformé avec cependant des signes de compression et quelques écailles. Au NW, le synclinorium se ferme sous la mer alors qu'au SE il s'inscrit entre les massifs de Cinco Villas et des Aldudes;

- l'ensemble anticlinal de Bilbao composé de trois anticlinaux en échelons d'orientation générale NW : (1) l'anticlinal de Bilbao, à tendance chevauchante sur son flanc nord et masqué par une fracture verticale au SE de Bilbao; (2) le système de Duranguesado et de l'Aitzgorri où le Crétacé inférieur est désolidarisé du soubassement et écaillé vers le Nord; (3) la Sierra d'Aralar qui présente une disposition analogue.

Mon étude concerne plus particulièrement le flanc sud de l'anticlinal de Bilbao (Fig. 2). Cet anticlinal s'étend sur plus de 50 km selon un axe NW-SE et représente la dernière unité vers le Sud d'un ensemble de synclinaux et d'anticlinaux qui constituent l'Arc plissé basque. Il présente un flanc nord intensément fracturé, plissé, et un flanc sud composé d'une série monoclinale à pendage SE.

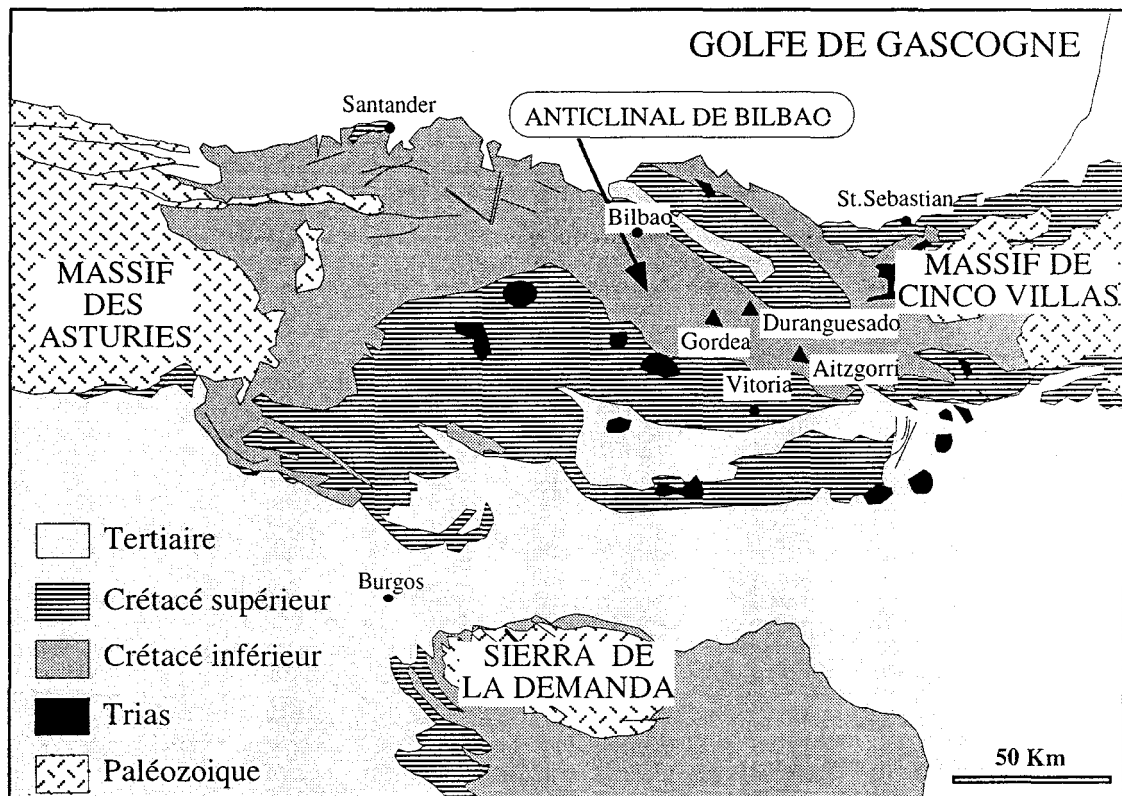


Figure 2 : Cadre géologique de l'anticlinal de Bilbao (d'après Arostegui et al. 1993)

I.2 ÉVOLUTION GÉODYNAMIQUE DE LA ZONE BASCO-CANTABRIQUE

I.2.1 A l'échelle de la tectonique des plaques

Au Trias, l'Afrique commence à se séparer de l'Amérique du Nord et se déplace selon une rotation senestre à partir de la faille de Gibraltar : c'est l'ouverture de l'Atlantique Central. Cette rotation provoque un rifting au Lias dans la zone alpine ainsi que l'ouverture de l'océan alpin.

A partir du Crétacé inférieur, la plaque ibérique est impliquée dans la rotation le long de la faille Nord-Pyrénéenne transformante senestre. Cette rotation entraîne l'ouverture du Golfe de Gascogne (Fig. 3). Un réseau de décrochements non rectilignes provoque la formation de bassins très subsidents en "pull-apart" qui connaissent une sédimentation de type flysch.

A la fin du Crétacé, la plaque ibérique est soumise à une compression provoquée par la montée de l'Afrique vers la plaque européenne.

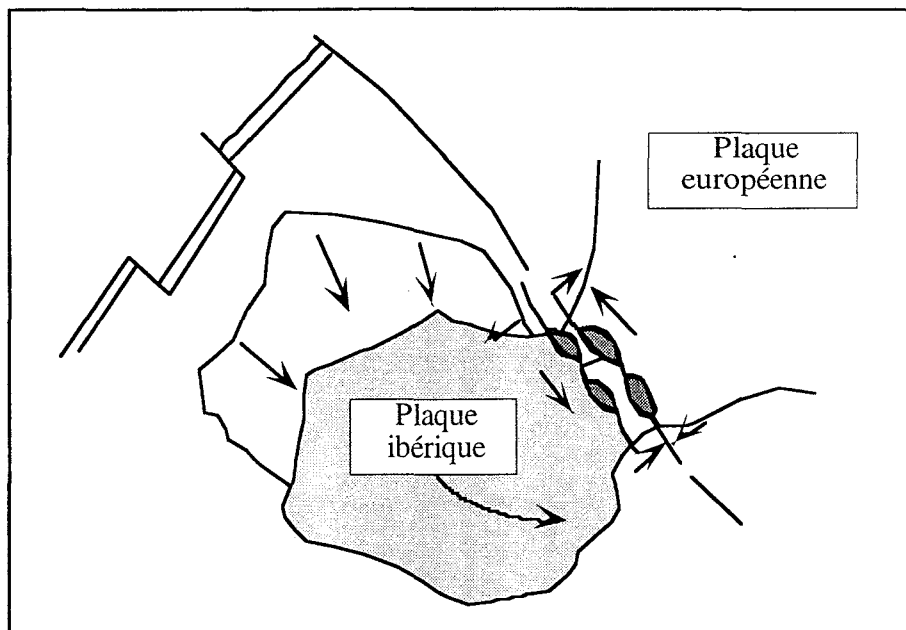


Figure 3 : Représentation de la rotation de la plaque ibérique au Crétacé inférieur (d'après Choukroune et al. 1973).

I.2.2 A l'échelle régionale

L'évolution géodynamique à l'échelle régionale de la marge cantabrique comprend deux phases distinctes (Rat, 1959) :

- un cycle transgressif au Trias-Jurassique,
- l'individualisation de la marge cantabrique au Crétacé.

Le premier cycle transgressif du Mésozoïque est marqué par les dépôts détritiques, carbonatés et évaporitiques du Trias à faciès germanique.

Le régime marin s'affirme au Lias, les dépôts deviennent alors marneux, calcaires et argileux. Une mer "cantabrique" relie la mer "méditerranéenne" par un bras NW-SE situé sur l'emplacement actuel des Chaînes Ibériques. Au Jurassique supérieur se produit un changement fondamental enregistré par la sédimentation. En effet, les faciès argilo-gréseux du "Wealdien" font suite sans transition aux marnes calloviennes. La vaste plate-forme épicontinentale fait place à des fossés subsidents suivant trois grandes étapes (Amiot et al., 1982).

a) Stade initial de fracturation : création des fossés wealdiens (Kimmeridgien à Valanginien - Hautérivien)

A la fin du Jurassique, une régression apparaît dans les domaines cantabrique et NW ibérique. Elle atteint son maximum au Kimmeridgien. Une phase distensive permet ensuite

l'individualisation de grands fossés tels que le fossé cantabrique et le fossé sorien. Les dépôts qui s'y accumulent, presque exclusivement continentaux, sont de types calcaire lacustre et terrigène fluvial. En règle générale, la subsidence est compensée par la sédimentation. Le fossé cantabrique présente durant ce stade de fracturation trois grands épisodes :

- au Kimméridgien, le domaine est peu structuré. Deux dispositifs sédimentaires sont présents : des formations de piedmont au SW et des formations fluviales au NE;

- au Jurassique supérieur-Berriasien inférieur apparaît un premier fossé dissymétrique NW-SE dans lequel se déposent des grès et des argiles fluvio-deltaïques;

- le troisième épisode comprend deux phases distinctes : (1) une transgression s'étale vers le sud où des dépôts marins s'accumulent au-dessus des dépôts fluviaux durant le Berriasien supérieur et (2) une régression au Valanginien supérieur, conduisant à une extension des domaines à dépôts fluviaux puis lacustres. La partie Nord du fossé cantabrique est envahie par une plaine alluviale peu étendue vers le sud.

Le fossé cantabrique peut donc être considéré comme un système plus ou moins ouvert avec une polarité continent-mer SW-NE.

b) Stade de fléchissement distensif (Barrémien-Albien supérieur)

Dès le Barrémien, la partie Nord de la marge passive s'affaisse par le fonctionnement de failles listriques; une transgression limitée conduit à la création d'un golfe ouvert vers le nord et limité au sud par des blocs non fléchis (Pascal, 1980). Au cours de cet épisode on peut distinguer quatre systèmes biosédimentaires, traduisant chacun une étape successive du fléchissement (Amiot et al., 1982).

Dans le fossé cantabrique, le premier système correspond à une sédimentation deltaïque puis marine. Le deuxième système se caractérise par des dépôts de prismes deltaïques ainsi que par des marnes bleues de bassins circo-littoraux. Quelques indices d'exondaison (karsts, dolomitisation, lignites) sont visibles à son sommet. Le troisième système reflète une nouvelle transgression d'âge clausayésien et s'accompagne d'une subsidence importante soulignée par des phénomènes de slumping. Enfin, le quatrième système se développe au-dessus d'une discordance et se caractérise par une grande accumulation terrigène. La partie sud du Golfe urgonien se trouve envahie par des formations deltaïques. Des plates-formes calcaires à rudistes de faible extension s'installent au SE et au NW.

c) Stade d'accélération du fléchissement distensif et extension (Crétacé supérieur)

Trois nouveaux domaines apparaissent du SW au NE :

- une plate-forme nord-castillane à dépôts carbonatés épicontinentaux peu épais (Floquet, 1978);
- un bassin navarro-cantabrique (Ciry, 1940) en position intermédiaire, constitué de dépôts marno-calcaires épais dans un environnement circalittoral (Amiot et al., 1982);
- une zone de flyschs marins au Nord (Amiot et al., 1982).

Le bassin cantabrique entre l'Albien supérieur et le Maastrichtien est situé sur une plate-forme distale; son évolution générale est à rattacher à l'évolution de la marge cantabrique. Durant le Paléocène-Eocène inférieur, la plaque Europe subducte sous la marge Nord-Ibérique, entraînant la fermeture partielle du Golfe de Gascogne ainsi que la déformation de la marge ibérique (Grimaud et al., 1982). Les matériaux déposés durant cet épisode sont l'expression des séries synorogéniques associées à deux structures :

- le synclinorium de Vizcaya, au Nord;
- le synclinal de Miranda-Treviño, au Sud.

I.3 LA SÉDIMENTATION DANS LE FOSSÉ CANTABRIQUE AU CRÉTACÉ

Le fossé cantabrique, comme nous l'avons vu précédemment, a connu trois grands stades :

- un stade de fracturation (Kimméridgien-Hauterivien);
- un stade de fléchissement distensif (Barrémien-Albien supérieur);
- un stade d'accentuation du fléchissement et extension (Albien supérieur-Maastrichtien).

De nombreux auteurs ont tenté de scinder les dépôts d'âge Crétacé inférieur du domaine Basco-Cantabrique en différentes parties. Dès 1892 De Yarza (in Garmilla, 1987) distingua trois grands ensembles stratigraphiques regroupés sous le terme de "Urigo-Aptien" : 1) Couches détritiques, 2) Calcaires coralliens à *Requinia lonsdalei*, 3) Marnes et calcaires argileux. En 1940, Saenz Garcia donna le nom de "Wealdien" à la série détritique infra-urgonienne de la province de Vizcaya, cette série étant très similaire, tant par le faciès que par la position stratigraphique, à l'unité britannique appelée "Wealdien" au SE de l'Angleterre. Rios (1956) distingua deux faciès reliés latéralement : un faciès marin (calcaires à rudistes, marnes à orbitolinidés), et un faciès continental détritique qui prédomine dans la partie inférieure et qui correspondrait aux "couches détritiques" de De Yarza (1892) et au "Wealdien" de Saenz (1940). Plus tard, d'autres auteurs, tels que Rat (1959, 1962) et Ramírez Del Pozo (1971) ont continué de décrire le Crétacé inférieur espagnol de manière toute aussi précise.

I.3.1 Les formations wealdiennes de l'anticlinal de Bilbao

Les formations wealdiennes de l'anticlinal de Bilbao montrent de petites différences par rapport à celles qui sont généralement présentes dans l'ensemble de la zone cantabrique. La totalité du Wealdien n'affleure que dans la région de Villaro, où la formation de Villaro (Pujalte, 1982; Garmilla, 1987) comprend trois membres successifs (Fig. 4). Elle est principalement constituée d'argilites, de siltites noires et grises et de grès fins entrecoupés de quelques niveaux calcaires et dolomitiques. Les trois membres de la Formation de Villaro s'interdigitent latéralement (Garmilla, 1987). Ils correspondent au :

- Membre Zollo-Elejabeitia (Faciès "Purbeck" et "Weald");
- Membre Dolomies de Ibarretxe (Faciès "Purbeck");
- Membre Villaro (Faciès "Weald").

Le Membre Zollo-Elejabeitia correspond à la partie basale de la succession wealdienne visible à l'affleurement. Il est constitué d'argilites grises alternantes avec des niveaux calcaires plus résistants et des grès fins. Les structures sédimentaires sont limitées à quelques rides d'oscillation dans les niveaux gréseux fins ainsi que des laminations de type "varve" au toit de niveaux argileux.

Le Membre Dolomies de Ibarretxe, plus carbonaté, comprend notamment des argilites dolomitiques noires accompagnées de dolomies laminées à structures "chicken-wire", et de niveaux calcaires gris. D'une épaisseur moyenne de 120 m, ce membre présente des variations latérales de faciès vers le NW.

Le Membre Villaro se compose d'argilites noires recoupées par des grès fins à très fins et des siltites. Des calcaires gris, dolomies noires et grès grossiers sont présents dans sa partie supérieure. Les intercalations gréseuses se rencontrent dans cinq niveaux principaux et forment à l'affleurement des "crestons" (Garmilla, 1987). Les figures sédimentaires reconnues sont des rides d'oscillation, des stratifications obliques à caractère sigmoïdal d'échelle métrique et décimétrique, des laminations de type "flaser" et des figures de déformation.

La série la plus centrale, à Orozko, présente une puissance d'environ 1200 m de Wealdien (Formation U-1 ; Arostegui, 1989), riche en argilites grises et noires à matière organique. Les cinq épisodes gréseux, ainsi que quelques niveaux carbonatés micritiques, s'y intercalent.

La série de Balmaseda, située entre Oñate et El Berron (Burgos) dans la partie la plus nord-occidentale de la zone d'étude, présente une lithologie où dominent les grès. Arostegui (1989) y décrit des remplissages gréseux de chenaux et des siltites où s'intercalent occasionnellement des argilites riches en matière organique.

La série de Gordexola, située entre Balmaseda et Orozko, comprend des argilites, des grès siliceux en bancs décimétriques et, vers le toit, des niveaux de grès calcaires.

Les études de faciès réalisées par Garmilla (1987) attribuent aux formations wealdiennes un milieu de dépôt lacustre avec des lobes gréseux deltaïques et quelques petites incursions marines.

I.3.2 Les formations urgoniennes de l'anticlinal de Bilbao

a) Généralités

Le faciès urgonien a été décrit par divers auteurs en différents points géographiques du bassin Basco-Cantrabrique. En particulier Garcia-Mondéjar (1982) a étudié la totalité du Crétacé inférieur dans l'anticlinal de Bilbao entre les rivières de Nervion et Cadagua. Fernandez-Mendiola et García-Garmilla (1989) et Fernandez-Mendiola et al., (1993) ont décrit une succession de dépôts carbonatés et silicoclastiques d'âge aptien-albien à Gorbea (Fig. 2) et proposent un modèle de plate-forme complexe caractérisée par six systèmes de dépôts. Fernandez-Mendiola et García-Garmilla (1990) ont décrit l'évolution paléogéographique au Crétacé moyen d'une zone comprenant les régions de Gorbea, Duranguesado et les massifs d'Aitzgorri (Fig. 2). Gomez-Perez et al. (1994) ont détaillé l'évolution paléogéographique au Crétacé moyen de la plate-forme urgonienne de Gorbea et de la zone d'Orozko.

Le faciès urgonien se différencie nettement des séries encaissantes silicoclastiques par une lithologie carbonatée. Les dépôts urgoniens affleurent en falaises compactes, en crêtes karstifiées et en fronts de cuestas rappelant la morphologie urgonienne de Provence (Pascal, 1982).

b) Description

La section la plus représentative des faciès urgoniens se situe dans la vallée de Gordexola (Arostegui, 1989). On y distingue, sur une puissance de 4500 m, les unités successives suivantes (Fig. 4) :

- la Formation d'Ereza (U-2, Arostegui, 1989), caractérisée par une série globalement détritique avec de nombreux changements de faciès tant latéraux que verticaux (Garcia-Mondejar, 1982). La coupe-type montre des argilites à ostréidés, des grès calcaires à fragments lithiques et faune marine, des marnes et argilites calcaires, des grès siliceux et calcaires à stratifications obliques, ainsi que des déformations hydroplastiques dans la partie haute. Cette succession est rapportée à un milieu tidal à subtidal qui coïncide avec le début de la transgression aptienne (Arostegui et al., 1993);

91 Ma	CENOMANIEN	INF	SUPRA-URGONIEN	U8	Argiles de grès à Orbitolines							
96 Ma					ALBIEN	MOYEN-SUP	URGONIEN	U7	Unité d'Irazagorria			
108 Ma	APTIEN	INF	URGONIEN	U6					Unité de Gordexola			
					SUP	URGONIEN	U5	Unité de Sodupe				
								INF	URGONIEN	U4	Unité d'Elubari	
											URGONIEN	U3
114 Ma	BARREMIEN	INF	URGONIEN	U2	Formation d'Ereza							
					WALDIEN	U1	Formation de Villaro	Membre Villaro				
								Membre Dolomies de Ibarretxe				
Membre Zollo - Elejabeitia												
116 Ma												

Figure 4 : Stratigraphie générale du Crétacé inférieur de la zone d'étude.

- la Formation de Galdames (U-3, Arostegui, 1989) se compose de calcaires à rudistes, coraux et orbitolinidés, déposés sur une plate-forme peu profonde (Garcia-Mondejar, 1982);

- les marnes, argilites et grès d'Elubarri (U-4, Arostegui, 1989) constituent un ensemble très hétérogène où dominent les marnes dans la partie inférieure, des argilites et grès à stratifications obliques dans la partie supérieure.

Dans la vallée d'Orozko la série présente des bancs gréseux de grande épaisseur vers le sommet, ainsi que des niveaux métriques de calcarénites. Vers l'W, à Balmaseda, la lithologie est à dominante marneuse et marnocalcaire où les passées terrigènes se limitent à quelques minces intercalations gréseuses;

- les marnes de Sodupe (U-5) (Arostegui, 1989) débutent par des argilites calcaires et des marnes, se poursuivent par des bancs marneux et marnocalcaires alternant d'épaisseur croissante, et se terminent par une passée de calcaires bréchiques et de quelques bancs gréseux. Les marnes de Sodupe passent latéralement à des calcaires bréchiques, argilites, grès et lentilles de calcaires à rudistes (Fernandez-Mendiola, 1986);

- les argilites de Gordexola (U-6) correspondent sur la coupe-type de Gordexola à des argilites grises et noires à stratifications lenticulaires et obliques, épaisses de 2000 m. Il est possible d'observer dans la partie moyenne des rudites, des slumps, et, dans la partie haute, des brèches et d'autres slumps. L'ensemble montre une assez bonne continuité latérale; vers l'Ouest il présente un caractère plus calcaire à Balmaseda. Vers l'Est les épisodes gréseux apparaissent en plus grand nombre et se terminent par un intervalle de calcaires coralliens. L'unité U-6 passe latéralement à la formation d'Itxina constituée d'une accumulation de calcaires à rudistes et coraux et des marnes (Fernandez-Mendiola, 1986).

I.3.3 Les formations supra-urgoniennes de l'anticlinal de Bilbao

a) Généralités

Les premiers travaux concernant les formations supra-urgoniennes ont été réalisés par Mengaud (1920) qui leur donna le nom de "Grès sus-urgoniens". Ciry (1940) leur attribua le terme de "Complexe gréseux supérieur ou sus-aptien" (dans Rat, 1959). Le matériel supra-urgonien présente globalement un ensemble gréseux organisé en bancs stratodécroissants dans les deux tiers inférieurs (Pujalte et Monge, 1985), avec des structures en "ball and pillows" et des slumps qui témoignent d'une instabilité durant la sédimentation. Les dépôts supra-urgoniens caractérisent une dynamique de plate-forme interrompue par la mise en place d'un dispositif deltaïque (Arostegui, 1989). La base des dépôts supra-urgoniens se marque en général par la prédominance des grès sur les argilites dans la vallée de Gordexola et à Balmaseda. Par contre dans la vallée d'Orozko, l'ensemble débute par des calcaires coralliens (Arostegui, 1989).

b) Description

Arostegui (1989) divise les formations supra-urgoniennes en deux unités où dominent les faciès gréseux et/ou argileux :

- les grès et argilites d'Irazagorria (U-7), constitués d'unités où alternent grès et argilites. Les grès sont composés de quartz très dominant associés à des micas. Ils présentent généralement une teinte orangée liée à la présence d'un ciment ferrugineux. Les argilites sont de couleur noire ou grise, généralement calcaires avec des nodules de sidérite et d'ankérite. Vers la partie haute se trouvent des bancs gréseux contenant des niveaux décimétriques à laminations planes parallèles et slumps;

- les argilites et grès à orbitolines (U-8), formés d'argilites carbonatées, de grès calcaires et de calcarénites à orbitolines et rudistes.

I.4 RÉSUMÉ

La zone étudiée appartient au bassin Basco-Cantabrique (Nord de l'Espagne). Celui-ci est structuré en une succession d'anticlinaux et de synclinaux entre les massifs paléozoïques de Cinco Villas à l'Est et des Asturies à l'Ouest. Le flanc sud de l'anticlinal de Bilbao montre une série d'âge crétacé inférieur composée de 8000 m de dépôts à dominante terrigène (alternances grès-shales) mis en place dans un bassin en décrochement lors de l'ouverture de la baie de Biscaye. Trois unités stratigraphiques sont distinguées : le Wealdien (Valanginien-Barrémien), l'Urgonien (Aptien-Albien inférieur) et le Supra-Urgonien (Albien supérieur-Cénomaniens inférieur).

Cinq coupes ont été sélectionnées pour cette étude, réparties d'Est en Ouest sur le flanc Sud de l'anticlinal de Bilbao dans le complexe Supra-Urgonien et dans le complexe Wealdien. Celles-ci font l'objet d'une description sédimentologique détaillée dans le chapitre II.

CHAPITRE II
ÉTUDE SÉDIMENTOLOGIQUE

CHAPITRE II: ÉTUDE SÉDIMENTOLOGIQUE

II.1 INTRODUCTION

Les trois coupes du complexe Supra-Urgonien (fig. 5) ont été sélectionnées de manière à présenter la même association de faciès en différents points du bassin, depuis sa bordure Ouest jusqu'à sa partie centrale vers l'Est. Elles appartiennent à la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien. Leur base est marquée par un slump identifié par Arostegui (1989), supposé isochrone sur les trois coupes. Les deux autres coupes ont été sélectionnées dans le complexe Wealdien et dans des faciès proches de ceux du complexe Supra-Urgonien. Elles se situent l'une au centre du bassin et l'autre un peu plus à l'Ouest. Un niveau lumachellique de large extension a servi de niveau repère à la base.

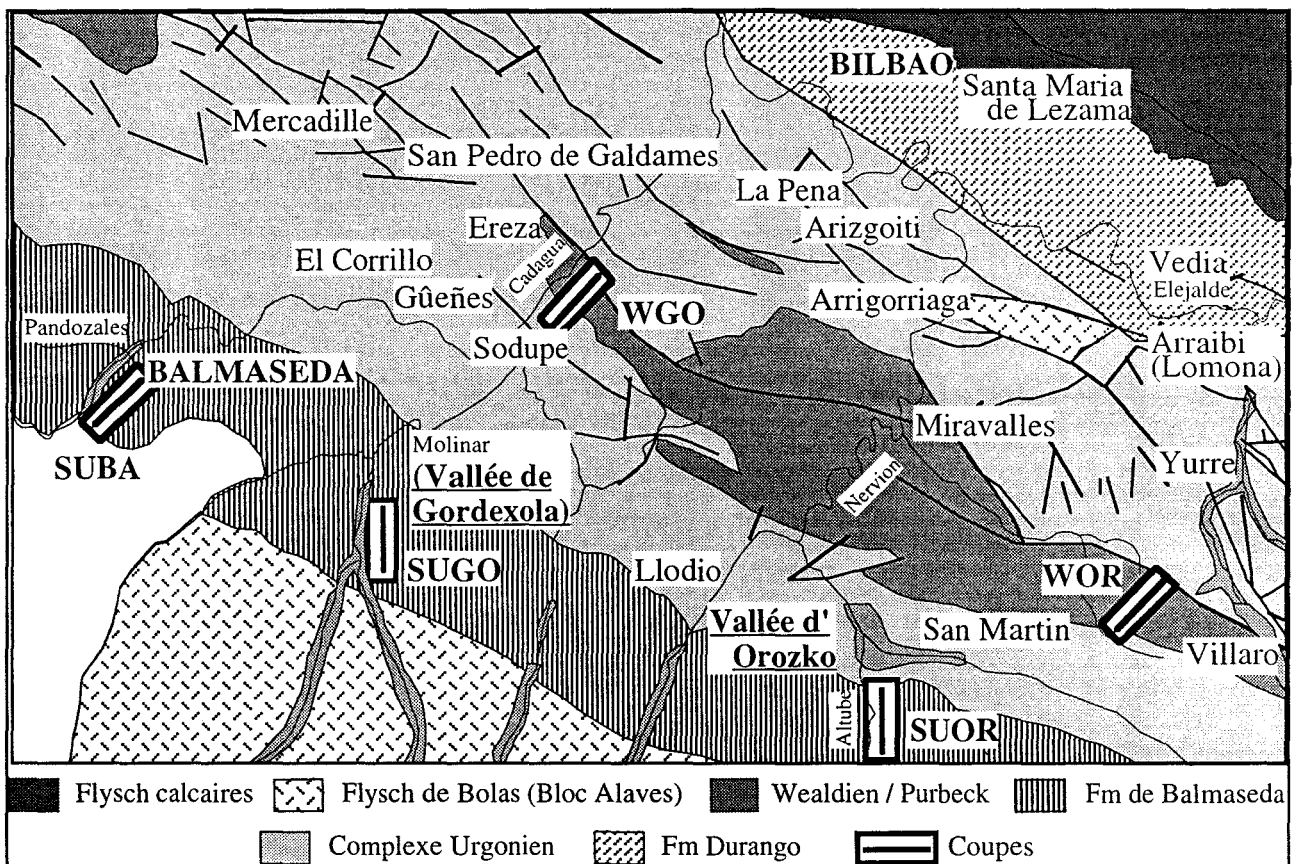


Figure 5 : Localisation des cinq coupes étudiées. Le préfixe SU correspond au Supra-Urgonien, W au Wealdien ; les suffixes BA, GO et OR correspondent respectivement à à Balmaseda, Gordexola et Orozko.

II.2 DESCRIPTION SÉDIMENTOLOGIQUE

Les lithofaciès sont variés et s'échelonnent des grès fins aux argilites. Quelques intercalations carbonatées sont visibles par endroit et suggèrent le passage latéral à des zones à forte production carbonatée ou abritées des apports terrigènes.

II.2.1 La coupe d'Orozko, Supra-Urgonien (SUOR)

La coupe d'Orozko, a été levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien, elle est située dans le lit de l'Altube, à quelques km au Sud de San Martin. Cette coupe, d'une épaisseur d'environ 7 m (Fig. 6), s'organise suivant trois grands groupes de faciès silicoclastiques qui présentent des alternances hétérogènes de grès et d'argilites et/ou siltites (Fig. 7)

a) Analyse des faciès

- Argilites silteuses

Les argilites silteuses constituent des passées centimétriques au sein d'ensembles détritiques plus grossiers. Elles sont de couleur gris sombre à laminations planes parallèles, parfois interrompues par des terriers horizontaux. Elles peuvent alterner à l'échelle centimétrique avec des niveaux de grès fins verts bioturbés. Des figures de charge liées aux corps gréseux susjacents conduisent souvent à une morphologie lenticulaire.

Les argiles silteuses suggèrent des milieux de dépôt calmes en dehors de l'action des vagues permanentes. Cela est confirmé par la présence de terriers horizontaux qui interrompent les lamines planes parallèles (Reineck et Singh, 1980). Les intercalations silteuses et gréseuses, ainsi que les transitions verticales vers des faciès plus grossiers, suggèrent des relations occasionnelles avec un domaine plus détritique probablement proximal. Nous interprétons cet environnement de dépôt à la limite du shoreface et de l'offshore supérieur.

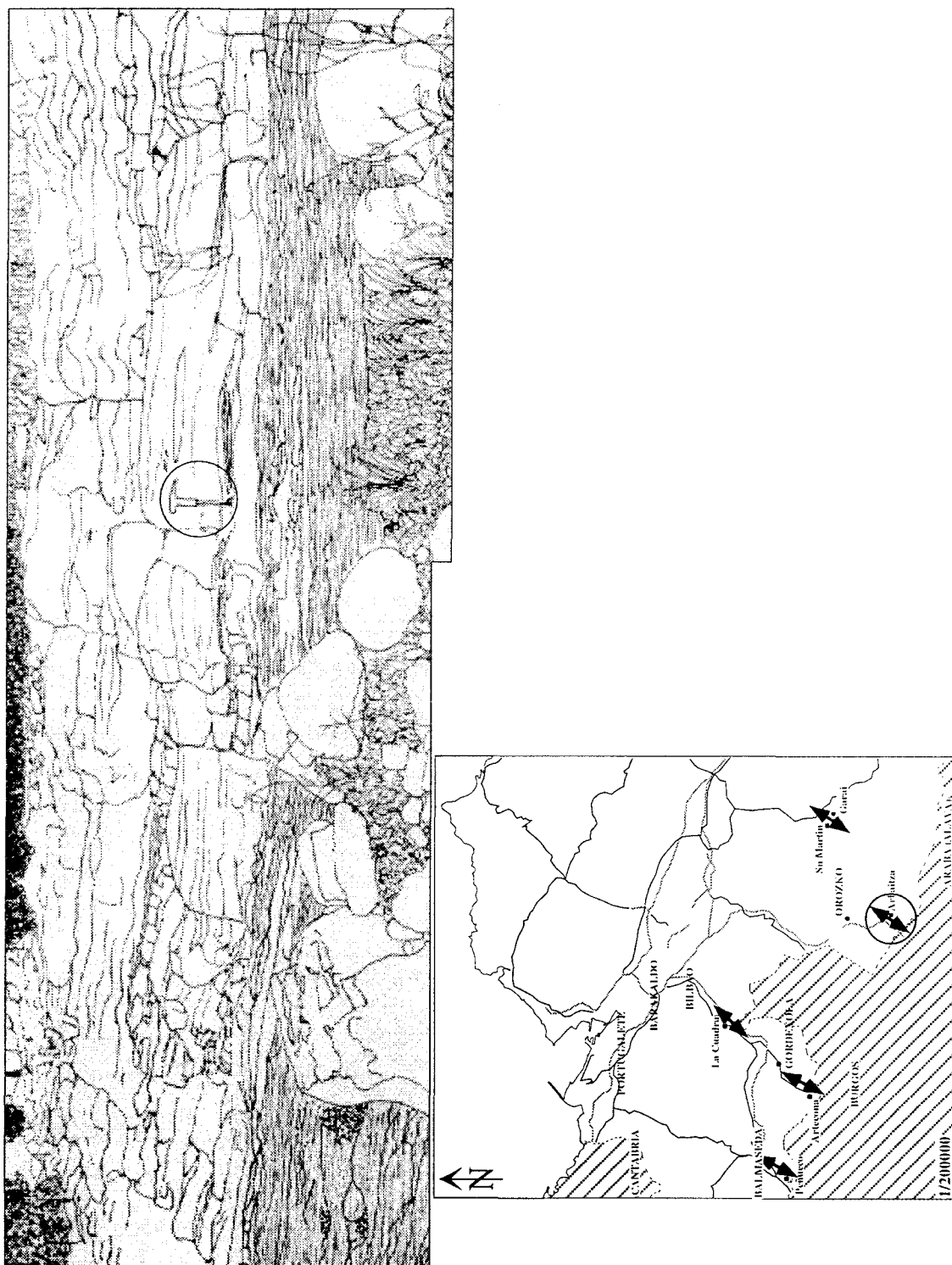


Figure 6 : Localisation géographique et mode d'affleurement de la Coupe d'Orozko levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du Supra - Urgonien, (l'échelle est donnée par le marteau).

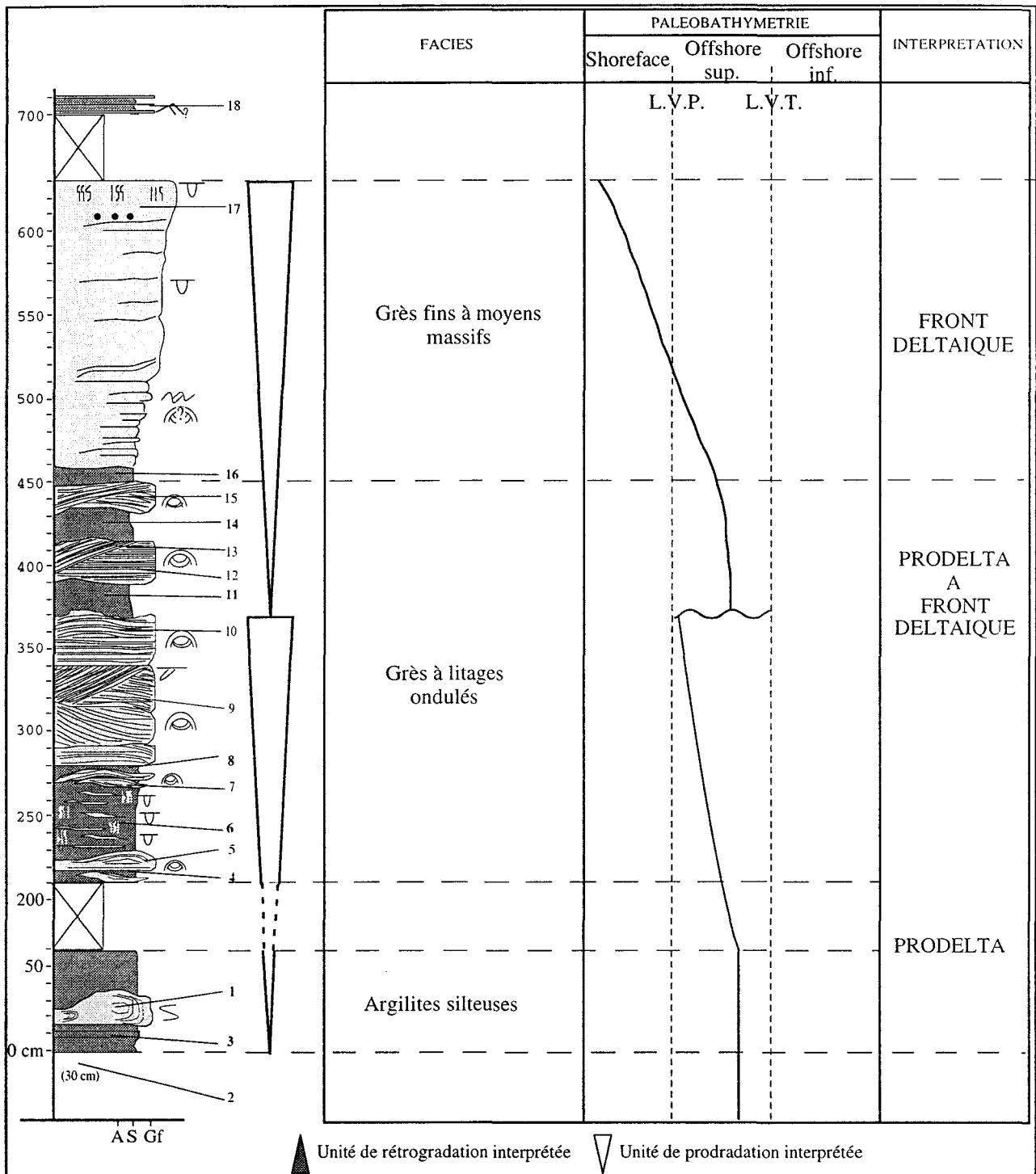


Figure 7 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien de la vallée d'Orozko.

- Grès à litage ondulé

Il s'agit de grès fins grisâtres à blanchâtres qui se différencient très nettement des niveaux plus fins argilo-silteux encaissants. Ils se présentent en lits pluricentimétriques à pluridécimétriques.

Les lits présentent une forme lenticulaire et ils montrent un litage interne, parallèle à la base et au sommet et en disposition ondulée (Fig. 8a). Le contact à la base et au sommet de ces niveaux est net. Des terriers subhorizontaux sont parfois présents au sommet des lits.

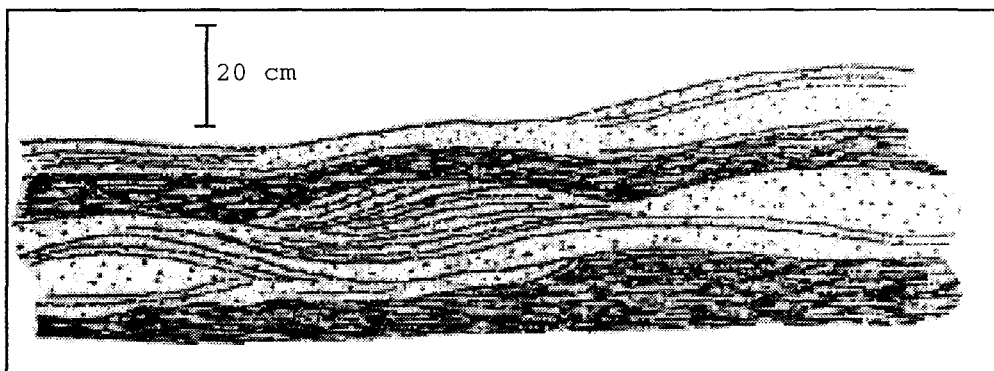


Figure 8 : Exemple de niveau de grès à litage ondulé de type HCS.

Le litage ondulé localement interrompu est généralement décrit comme le résultat de mouvements oscillatoires de grande longueur d'onde. Il s'agirait de litages obliques en mamelons ou Hummocky Cross Stratification (HCS, Harms et al., 1975), rapportés à des dépôts de tempête en milieu marin d'offshore supérieur. L'épaisseur de ces niveaux de tempête, ainsi que leur fréquence, peuvent être utilisées dans le but d'estimer la paléoprosfondeur de dépôt (Guillocheau, 1983). Les niveaux fins et isolés dans un matériel plus fin correspondent à une sédimentation en milieu distal avec de faibles et rares événements de tempête proche de la limite shoreface inférieur - shoreface supérieur. Inversement, les lits épais correspondent à la partie supérieur de l'offshore, à la limite de la transition avec le shoreface.

- Grès fins à moyens massifs

Ils se présentent sous forme d'une barre métrique à plurimétrique constituée par la superposition de bancs de grès de 2 à 30 cm de puissance, aux limites nettes mais sans joint argileux. La barre présente un granoclassement inverse. Les couches de grès fins montrent l'amorce d'un litage interne. Des terriers centimétriques verticaux sont parfois observés en sommet de bancs et en particulier au sommet de la barre. Une bioturbation dans la masse et des galets mous sont également présents au sommet de la barre.

L'absence d'interlit argileux ou silteux suggère une agitation du milieu de sédimentation donc un hydrodynamisme assez important. Par ailleurs, le granoclassement inverse reflète une énergie de dépôt croissante vers le sommet de la barre. La présence de terriers verticaux est caractéristique d'une zone agitée (Reineck et Singh, 1980) et riche en nutriments. L'association grès fins-moyens massifs est interprété comme un faciès de shoreface moyen à supérieur.

b) Organisation verticale des faciès

Les trois faciès définis ci-dessus peuvent être regroupés en termes de motifs élémentaires, c'est à dire le plus petit assemblage de faciès montrant une tendance de progradation ou de rétrogradation (Homewood et al., 1992). La superposition de ces motifs élémentaires permet de définir les tendances suivantes:

(1) un empilement vertical des unités élémentaires. Les dépôts témoignent d'un milieu qui évolue par sédimentation verticale constituant une séquence d'aggradation ;

(2) une évolution verticale vers des faciès de plus en plus continentaux vers le haut. L'ensemble reflète une séquence de progradation ;

(3) une évolution verticale vers des faciès de plus en plus marin vers le haut. L'ensemble reflète une séquence de rétrogradation.

La figure 7 montre un découpage séquentiel suivant deux grandes unités élémentaires. Ces dernières peuvent être regroupées en une séquence générale de progradation. En effet, la base de la coupe correspond à une unité de progradation où l'on observe des argilites silteuses surmontées d'HCS distaux puis proximaux. La coupe reflète ensuite une autre unité de progradation. Celle-ci est définie par la présence successive d'HCS et d'une barre gréseuse grano-stratocroissante.

II.2.2 La coupe de Gordexola, Supra-Urgonien (SUGO)

La coupe de Gordexola a été levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien. Elle est située dans la vallée de Gordexola, entre les villes de Gordexola et Artecona. Cette coupe d'environ 11,5 m d'épaisseur (Fig. 9) présente quatre grands types de faciès silicoclastiques avec des alternances hétérogènes de grès et d'argilites et/ou siltites (Fig. 10).

a) Analyse des faciès

- Alternances de fins niveaux gréseux à rides asymétriques et d'argilites silteuses

Le faciès occupe des niveaux pluridécimétriques à la base de la coupe. Les grès, fins à très fins, sont gris clair et se présentent en niveaux centimétriques avec à leur sommet des rides de courant infracentimétriques. Les lits d'argilites silteuses sont plus épais, de couleur grisâtre à noirâtre et d'aspect laminé. La proportion relative des lits gréseux et argileux est variable. La stratification est lenticulaire (lenticular-bedding) ou ondulée (wavy-bedding), (Reineck et Singh, 1980; Allen, 1982). Les alternances centimétriques de lits gréseux et argileux attestent de variations rapides de l'énergie du milieu de sédimentation. L'apparence rythmique et les litages lenticulaires et ondulés peuvent suggérer une influence tidale (Nio et

Yang, 1989). L'importance des sédiments fins et le passage vertical vers des faciès de shoreface suggèrent qu'il s'agit de dépôts de la partie supérieure de la zone d'offshore.

- Grès à litage ondulé

Des grès à litage ondulé, semblables aux faciès décrits dans la coupe d'Orozko, se rencontrent également dans la partie moyenne de la coupe de Gordexola. Ils forment des niveaux pluricentimétriques à pluridécimétriques séparés par des niveaux plus fins d'argilites silteuses grisâtres à noirâtres. Leur base comprend parfois des terriers horizontaux. Ces lits sont d'aspect lenticulaire et présentent un litage interne sub-parallel à la base et au sommet du banc. Aucun interlit argileux n'est observé à l'intérieur de ces faciès. Les niveaux gréseux à litage ondulé sont interprétés comme des "Hummocky Cross Stratification" produits par les houles de tempêtes (Harms et al., 1982).

La fréquence élevée, l'épaisseur importante ainsi que l'absence d'interlits argileux à l'intérieur des lits gréseux, suggèrent un milieu de dépôt d'offshore supérieur à shoreface inférieur.

- Grès fins à moyens à rides asymétriques

Le faciès apparaît dans la partie supérieure de la coupe de Gordexola, au-dessus des grès à litage ondulé. Ils sont constitués par des lits pluridécimétriques organisés en lobes progradants d'extension latérale plurimétrique. Les niveaux gréseux sont séparés par des drapages argileux. Leur base est subplane à légèrement érosive, un granoclassement normal est parfois observable, et le sommet comporte des petites rides asymétriques millimétriques. Le dernier de ces niveaux est bioclastique à gros lamellibranches, entroques et fragments de lignite. La forme des lits gréseux en lobes obliques et la présence de rides asymétriques au sommet de chaque niveau gréseux traduit l'influence d'un courant unidirectionnel. La présence localisée de bioclastes et de lignites suggère un milieu de sédimentation marin soumis à des influences continentales. Les drapages argileux indiquent une sédimentation discontinue où alternent des phases d'apport du matériel détritique grossier et des phases de décantation. Ce faciès pourrait correspondre à des barres sableuses d'offshore supérieur à shoreface inférieur à moyen.

- Grès fins à moyens et siltites argileuses

Ils forment un ensemble plurimétrique, stratocroissant, dans la partie sommitale de la coupe de Gordexola. Les niveaux gréseux sont pluridécimétriques, granoclassés et peuvent être séparés par de fins niveaux centimétriques de siltites argileuses. Ces niveaux présentent une allure générale sigmoïde. Certains, parmi les plus fins, montrent par endroits des rides de vagues en flaser.

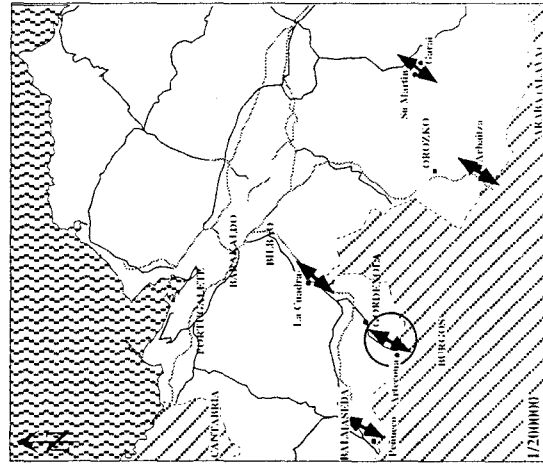
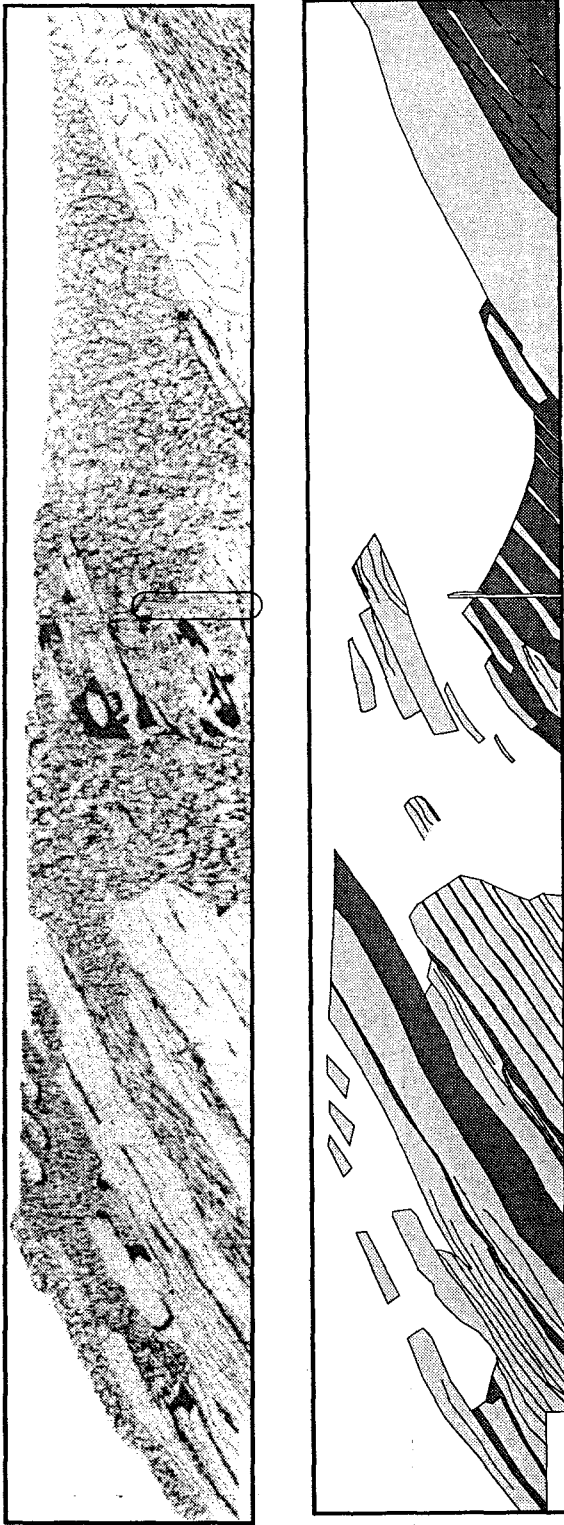


Figure 9 : Localisation et mode d'affleurement de la coupe de Gordexola, levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du Supra-Urgonien, (l'échelle est donnée par le piquet : 1 m).

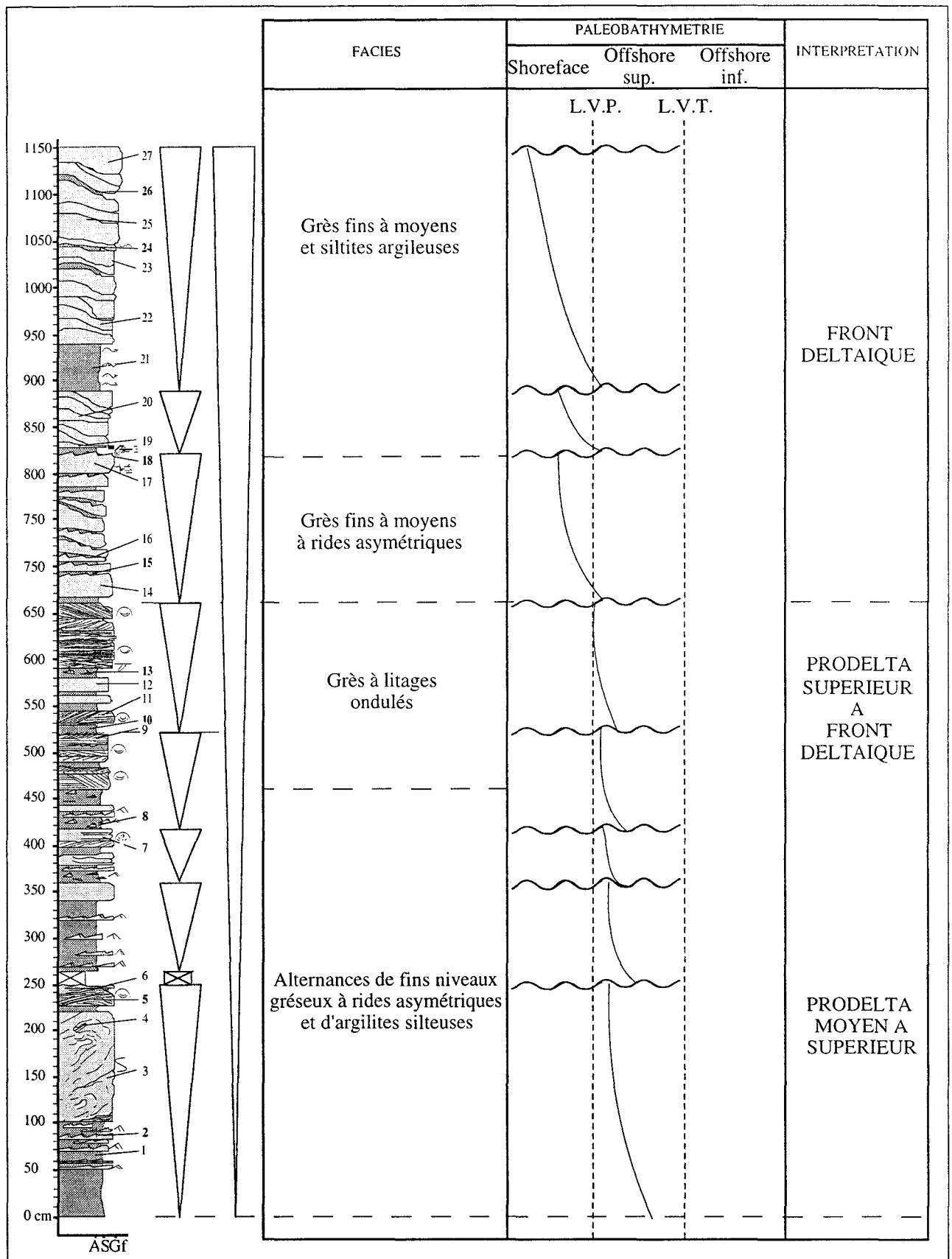


Figure 10 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra - Urgonien de la vallée de Gordexola.

La géométrie en lobes obliques des corps gréseux évoque une géométrie de barres sableuses semblables aux grès fins à moyen à rides asymétriques. Toutefois, les bancs gréseux plus épais, les grains plus grossiers, l'absence par endroits d'interlits argileux, suggèrent un milieu de dépôt moins profond de shoreface.

b) Organisation verticale des faciès

Les quatre faciès définis ci-dessus s'organisent verticalement dans l'espace en unités de progradation. Le découpage en sept unités élémentaires est exposé sur la figure 10 ainsi que leur association en une séquence de progradation typique de progradation d'un appareil deltaïque (Fig. 11).

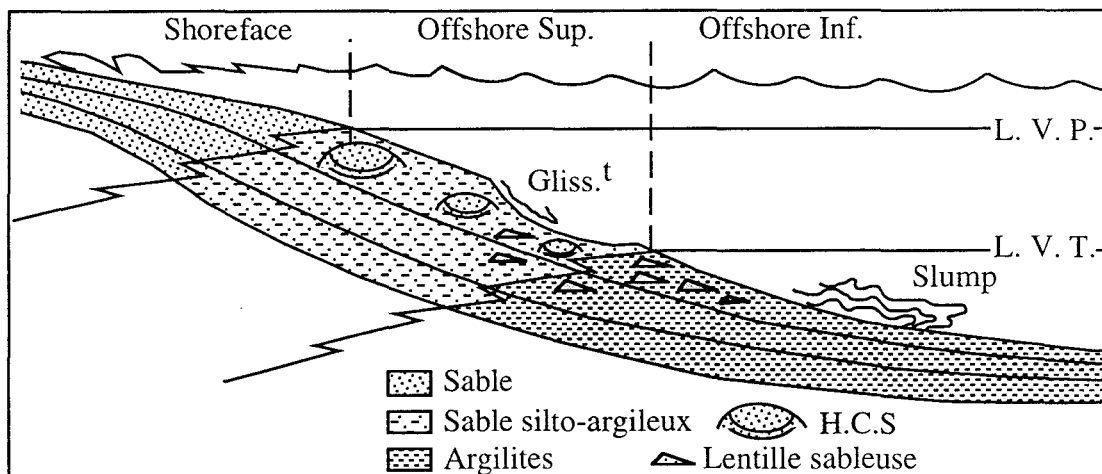


Figure 11 : Localisation des faciès rencontrés et interprétation sur l'évolution du milieu de sédimentation.

II.2.3 La coupe de Balmaseda, Supra-Urgonien (SUBA)

La coupe de Balmaseda, levée dans la partie inférieure de l'unité supérieure du complexe Supra-Urgonien, est située sur le tracé de la nouvelle autoroute qui passe près de la ville de Balmaseda. Cette coupe d'environ 11,5 m d'épaisseur (Fig. 12) présente quatre grands types de faciès silicoclastiques montrant des alternances variées de grès et d'argilites et/ou de siltites.

a) Analyse des faciès

- Alternances de fins niveaux gréseux à rides asymétriques et d'argilites silteuses

Le faciès apparaît en niveaux pluricentimétriques dans la partie inférieure et dans la partie sommitale. Les niveaux gréseux sont fins à très fins et forment des horizons

centimétriques d'extension latérale plurimétrique. Ils présentent des rides de courant asymétriques à leur sommet. Les argilites, noirâtres et d'aspect laminé, sont disposées en alternances rythmiques centimétriques.

Les alternances nettes de grès et d'argilites témoignent de variations rapides de l'énergie du milieu de sédimentation. En raison de l'apparente rythmicité, de la faible épaisseur et des litages dus aux courants, ces alternances sont attribuées à des flasers (Nio et Yang, 1989). La quantité élevée de sédiments fins argileux par rapports aux lits sableux permet de situer le milieu de dépôt dans l'offshore inférieur à supérieur.

- Grès à laminations planes parallèles

Le faciès ne se rencontre qu'à un seul niveau de la coupe de 40 à 45 cm d'épaisseur, intercalé dans le faciès précédent. Il est constitué de grès fins qui passent au sommet à des grès très fins. Les niveaux sont centimétriques à décimétriques et présentent des laminations planes parallèles.

Le faciès à laminations planes parallèles est habituellement rapporté à un haut régime hydrodynamique en relation avec un écoulement unidirectionnel et fortement tractif (Walker, 1979). Dans le cas présent, du fait de l'absence d'interlits argileux, ces structures pourraient résulter de l'action des courants sur le fond, ce qui s'observe en particulier dans les turbidites distales et en particulier pour la division B de la séquence de Bouma. Le milieu de sédimentation correspondrait à un domaine de shoreface moyen à inférieur.

- Grès fins à orbitolines

Les faciès se situent dans la partie moyenne et supérieure de la coupe de Balmaseda. Il s'agit de bancs pluridécimétriques à métriques aux limites nettes subplanes et à patine orangée à rougeâtre. Les grès sont fins et présentent des foraminifères benthiques de type orbitoline, plurimillimétriques à centimétriques, associés à des terriers verticaux pouvant atteindre 50 cm de développement au sommet des bancs. Des traces de bioturbation plus diffuses, dites "dans la masse", sont également présentes et peuvent affecter la totalité du banc. La présence d'orbitolines suggère un milieu relativement protégé des arrivées détritiques. De même, les terriers et les bioturbations dans la masse indiquent un milieu de sédimentation relativement calme. Le faciès est interprété comme un faciès de barres littorales dans un domaine de shoreface.

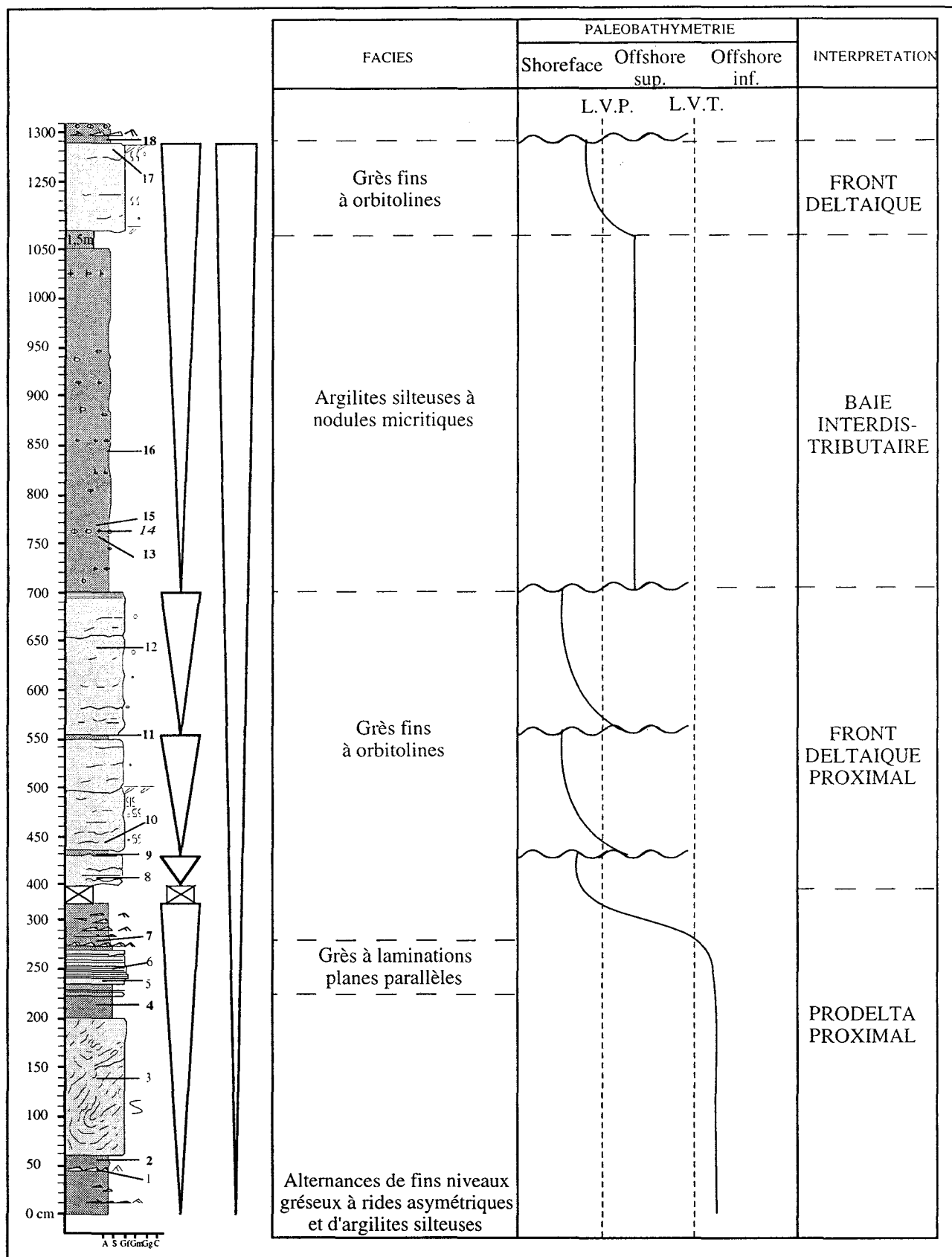


Figure 12 : Coupe sédimentologique détaillée de Balmaseda et interprétation. Partie inférieure de l'unité supérieure du Supra - Urganien.

- Argilites silteuses à nodules micritiques

Le faciès forme un ensemble plurimétrique dans la partie supérieure de la coupe. Les argilites silteuses, de couleur gris sombre à noire, présentent une lamination horizontale millimétrique à aspect feuilleté. Elles contiennent des nodules micritiques pluricentimétriques de teinte rougeâtre. Les dépôts d'argiles silteuses se rencontrent en milieu calme, sans apport détritique grossier et en dehors de l'action des vagues permanentes. De telles conditions pourraient correspondre à un milieu de sédimentation de type "offshore" plutôt supérieur, compte tenu de l'importance des silts dans le faciès argileux.

b) Organisation verticale des faciès

L'association des unités élémentaires identifiées correspond à une séquence de progradation (Fig. 12). La base de la coupe se situerait dans l'offshore inférieur où ne parviennent que quelques passées sableuses et un slump. Le milieu de sédimentation évoluerait ensuite vers le shoreface, passant d'un prodelta à une sédimentation de front deltaïque. La dernière unité de progradation correspondrait à des faciès de baie interdistributaire dans l'offshore supérieur évoluant vers un shoreface de type front deltaïque.

En résumé, la coupe de Balmaseda, levée dans la partie inférieure du Supra-Urgonien, est attribuée à une séquence de progradation d'un système deltaïque passant de l'offshore inférieur au shoreface.

II.2.4 La coupe d'Orozko, Wealdien (WOR)

La coupe d'Orozko (WOR) dans le complexe Wealdien, est située entre les localités de San Martin et de Gara (Fig.13). Epaisse d'environ 12,5 m, elle présente deux grands types d'assemblages silicoclastiques qui montrent des alternances variées de grès et d'argilites, de siltites et de carbonates (Figs. 14 et 15).

a) Analyse des faciès

- Siltites argileuses et fins niveaux gréseux et carbonatés

Ce faciès se rencontre sur toute l'épaisseur de la coupe, intercalé avec des niveaux gréseux épais définis ci-dessous et de fins niveaux gréseux ou carbonatés. Les siltites argileuses peuvent également se présenter en intercalation des nodules carbonatés. Les siltites argileuses, de couleur gris sombre, se présentent en niveaux décimétriques à métriques. La proportion relative des silts et des argilites est variable. Quelques tests de bivalves sont présents en particulier à la base de la coupe, ainsi qu'un fragment de lignite au sommet. Les fins niveaux gréseux sont centimétriques et peuvent présenter quelques rides asymétriques mais sans bioturbation. Les niveaux carbonatés sont centimétriques et peuvent présenter une allure lenticulaire.

Les dépôts de siltites argileuses correspondent à un milieu de sédimentation relativement distal et calme. Les passées fortement silteuses à gréseuses, ainsi que les transitions verticales vers des faciès plus grossiers, suggèrent des relations avec un domaine détritique plus proximal. Le milieu de sédimentation correspondant est attribué à l'offshore supérieur. En effet, un tel milieu de sédimentation est suffisamment calme pour permettre la décantation des particules silteuses à argileuse, tout en permettant l'arrivée de quelques passées sableuses.

- Grès fins à moyens

Les niveaux gréseux apparaissent principalement dans la moitié supérieure de la coupe, ils sont encadrés par les siltites argileuses du faciès 1. Il s'agit de bancs pluridécimétriques à métriques, constitués de grès fins à leur base et de grès moyens au sommet ; ils présentent dans tous les cas un granoclassement positif. Leur superposition a une tendance générale stratocroissante, leur base et leur sommet présentent une limite nette. Le premier de ces niveaux montre un sommet bioturbé par des terriers verticaux.

L'alternance des niveaux gréseux et plus fins paraît témoigner d'une variation des apports sableux, donc de variations de l'énergie du milieu de sédimentation, également

suggérées par le granoclassement normal des niveaux gréseux. Les ensembles gréseux pluridécimétriques et métriques peuvent être attribués à des barres sableuses situées en position plus ou moins proche de l'exutoire sableux, dans un domaine situé entre le shoreface supérieur et l'offshore supérieur.

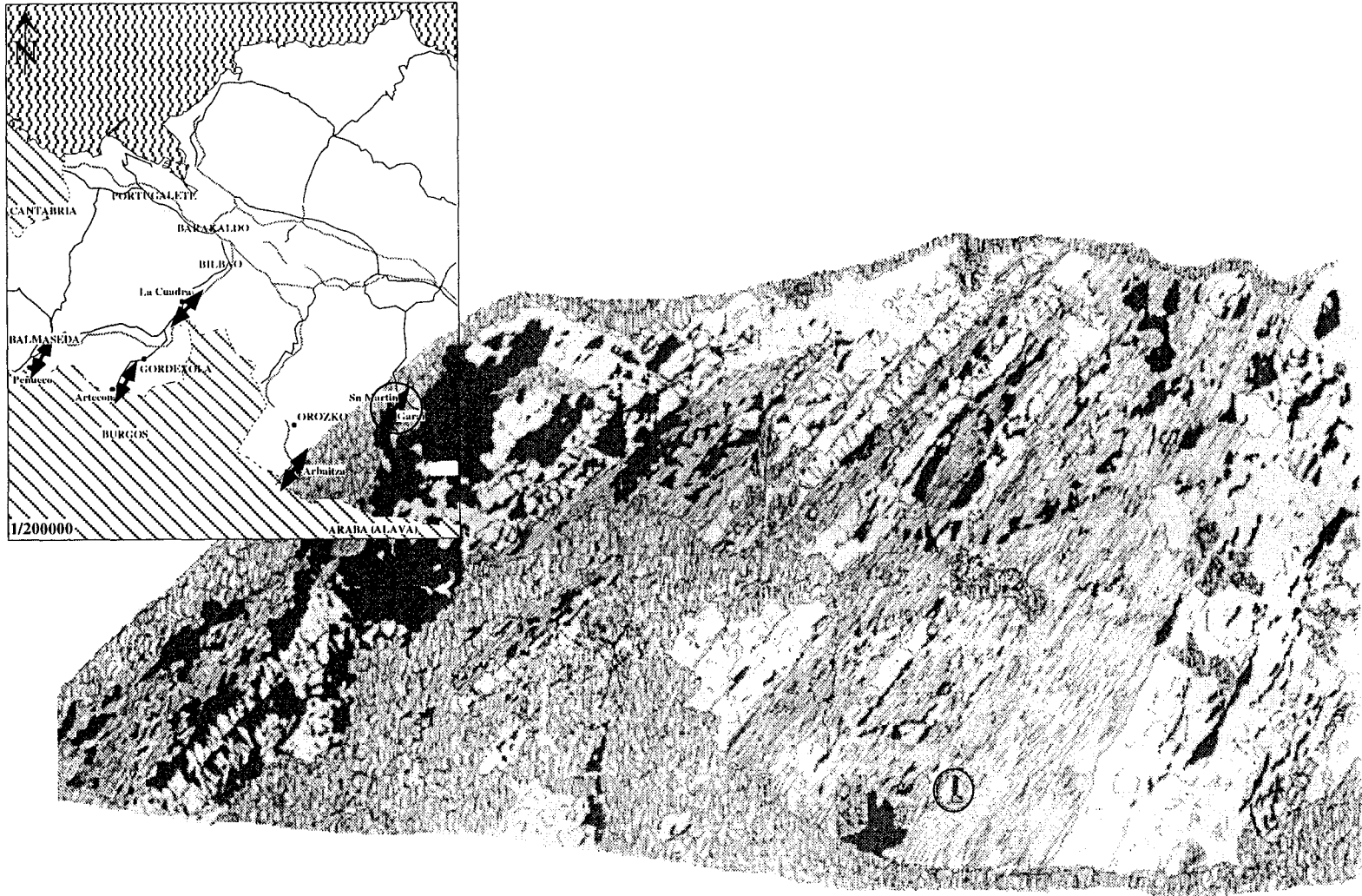


Figure 13 : Localisation et mode d'affleurement de la coupe d'Orozko, levée dans le complexe Wealdien, (l'échelle est donnée par le marteau).

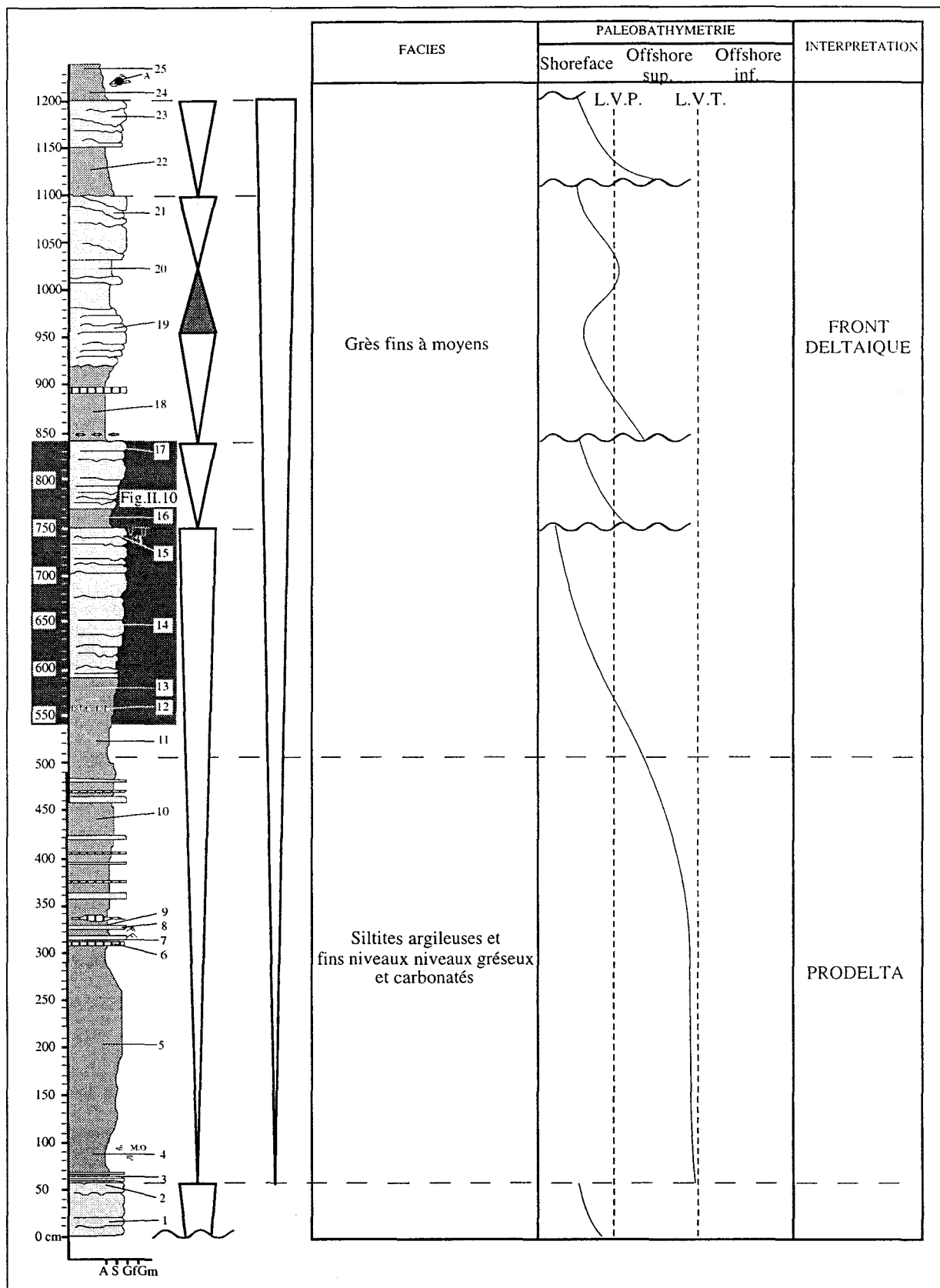


Figure 14 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée d'Orozko.

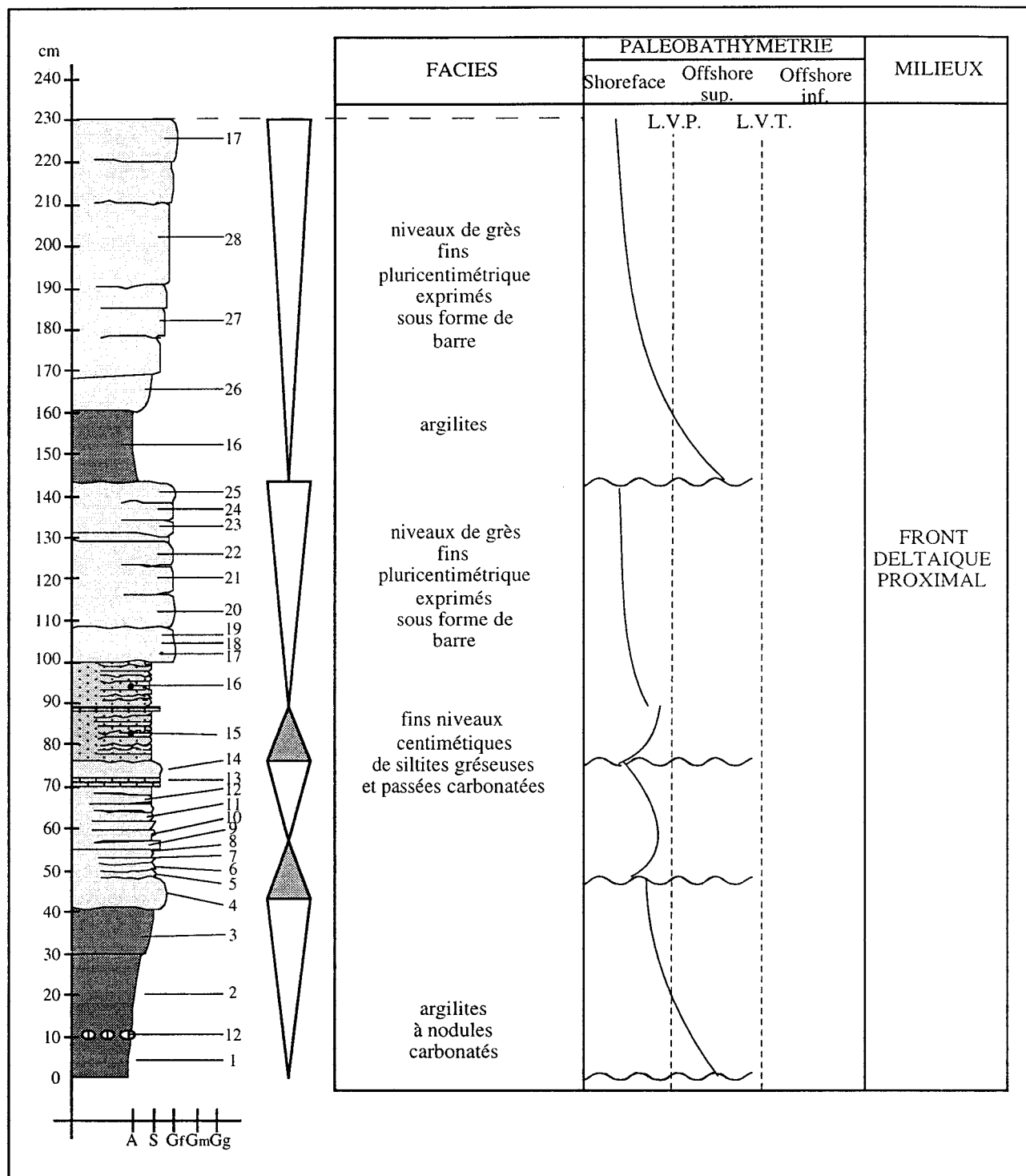


Figure 15 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée d'Orozko. (Cf. Fig. 14).

b) Organisation verticale des faciès

De la même manière que pour les trois coupes du complexe Supra-Urgonien, les faciès déterminés sur les coupes du complexe Wealdien sont réunis en unités élémentaires et séquences. La figure 14 montre, à droite de la coupe sédimentologique, la représentation

schématique du découpage séquentiel dans le complexe Wealdien de la vallée d'Orozko. Des unités élémentaires de progradation et de rétrogradation sont identifiées. La première unité de progradation débute à la base de la coupe et se poursuit jusqu'au sommet de la première barre gréseuse. Elle correspond à une progradation depuis l'offshore supérieur vers le shoreface. La fin de cette première unité est détaillée sur la figure 15. Deux autres unités élémentaires de progradation sont attribuées à un milieu de front deltaïque. Une unité élémentaire de rétrogradation est reconnue sur la base de variations granulométriques et stratigraphiques (Fig. 14). Le milieu de sédimentation évolue ensuite selon deux autres unités de progradation. La réunion des cinq unités élémentaires de progradation et d'une unité élémentaire de rétrogradation définit la séquence majeure de progradation d'un système deltaïque du prodelta vers le front deltaïque.

II.2.5 La coupe de Gordexola, Wealdien (WGO)

La coupe de Gordexola a été levée sur 17,5 m d'épaisseur dans le complexe Wealdien. Elle est située dans la vallée de Gordexola, sur le bas-côté de la route, près du lieu dit La Cuadra (Fig. 16). On y distingue trois faciès dans des alternances hétérogènes de grès et d'argilites silteuses (Figs. 17, 18 et 19).

a) Analyse des faciès

- *Argilites*

Les argilites forment un ensemble plurimétrique relativement homogène, de couleur grisâtre à noirâtre. Quelques minces passées silteuses peuvent être observées dans cet ensemble à fines laminations. Les argilites contiennent des débris de feuilles, des lamellibranches et des petits gastéropodes, souvent entiers. La présence de différents bioclastes entiers et la finesse du sédiment indique un milieu de dépôt calme. Les quelques fines passées silteuses ainsi que les restes végétaux suggèrent l'influence modérée des systèmes littoraux.

- *Grès fins à rides asymétriques intercalés dans des argilites silteuses*

Surtout présents dans la partie médiane de la coupe, les grès sont fins à moyens et s'organisent souvent en niveaux grano- et strato-croissants (fins à moyen). Les lits gréseux présentent également des rides asymétriques, des terriers verticaux ou des traces de bioturbation. Des argilites silteuses gris sombre et d'aspect laminé ou bioturbée alternent avec ces niveaux gréseux.

Le dernier ensemble gréseux (fig. 18) se caractérise par une succession de lits gréseux à stratification faiblement oblique. La présence de rides asymétriques au sommet de chaque niveau gréseux semble indiquer l'influence d'un courant unidirectionnel au-dessus de la limite d'action des vagues permanentes. Les niveaux gréseux granoclassés positivement témoignent d'une décélération des courants vers le haut. Le milieu de sédimentation pourrait correspondre à un domaine d'offshore supérieur - shoreface moyen.

- Fins niveaux gréseux à rides asymétriques intercalés dans des argilites silteuses

Ce faciès se rencontre dans la partie supérieure de la coupe sur environ 2,5 m. Les grès sont fins à très fins et forment des niveaux centimétriques dont le sommet comprend des rides de courant ou des terriers. Les argilites silteuses sont grisâtres à noirâtres et ont un aspect laminé. Les alternances sont centimétriques et régulières.

Les alternances de lits gréseux et argileux témoignent de variations rapides dans l'énergie du milieu. La présence de rides asymétriques au sommet des lits gréseux suggèreraient un milieu de sédimentation de type shoreface à offshore supérieur.

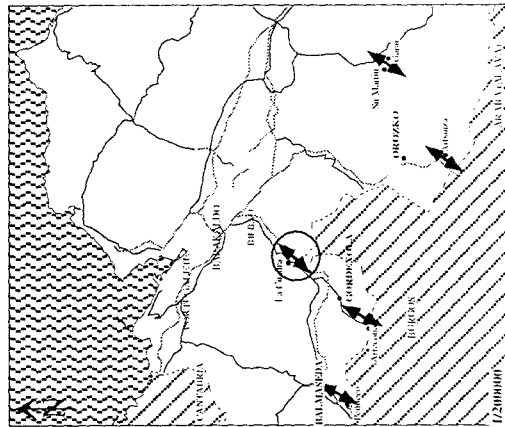
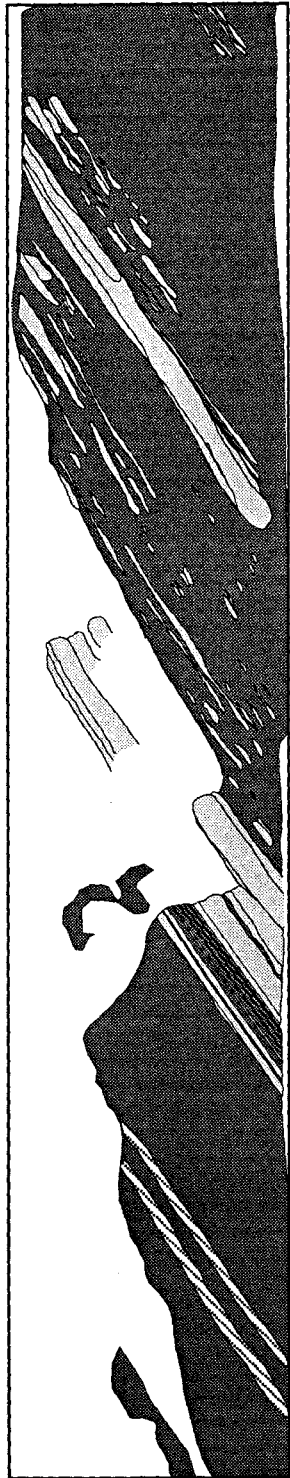
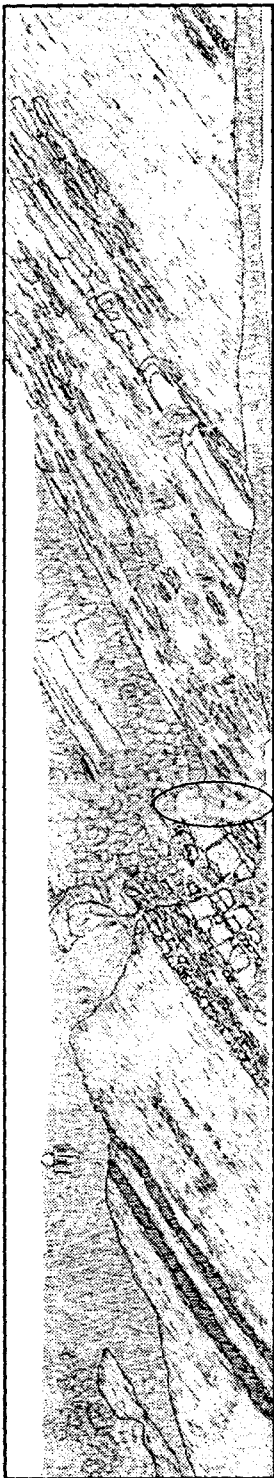


Figure 16 : Localisation et mode d'affleurement de la coupe de Gordexola, levée dans le complexe Wealdien, (l'échelle est donnée par la personne entourée).

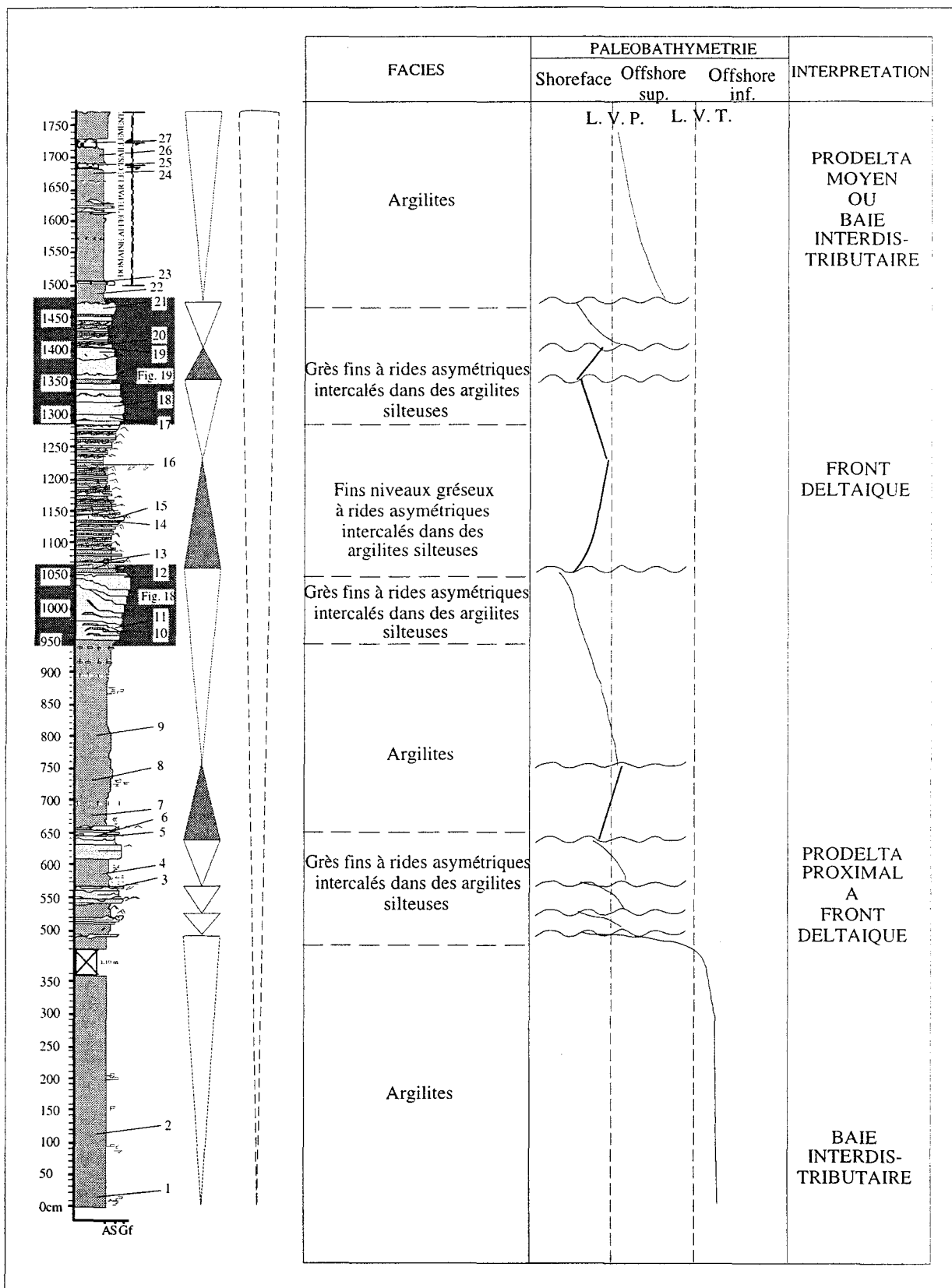


Figure 17 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola.

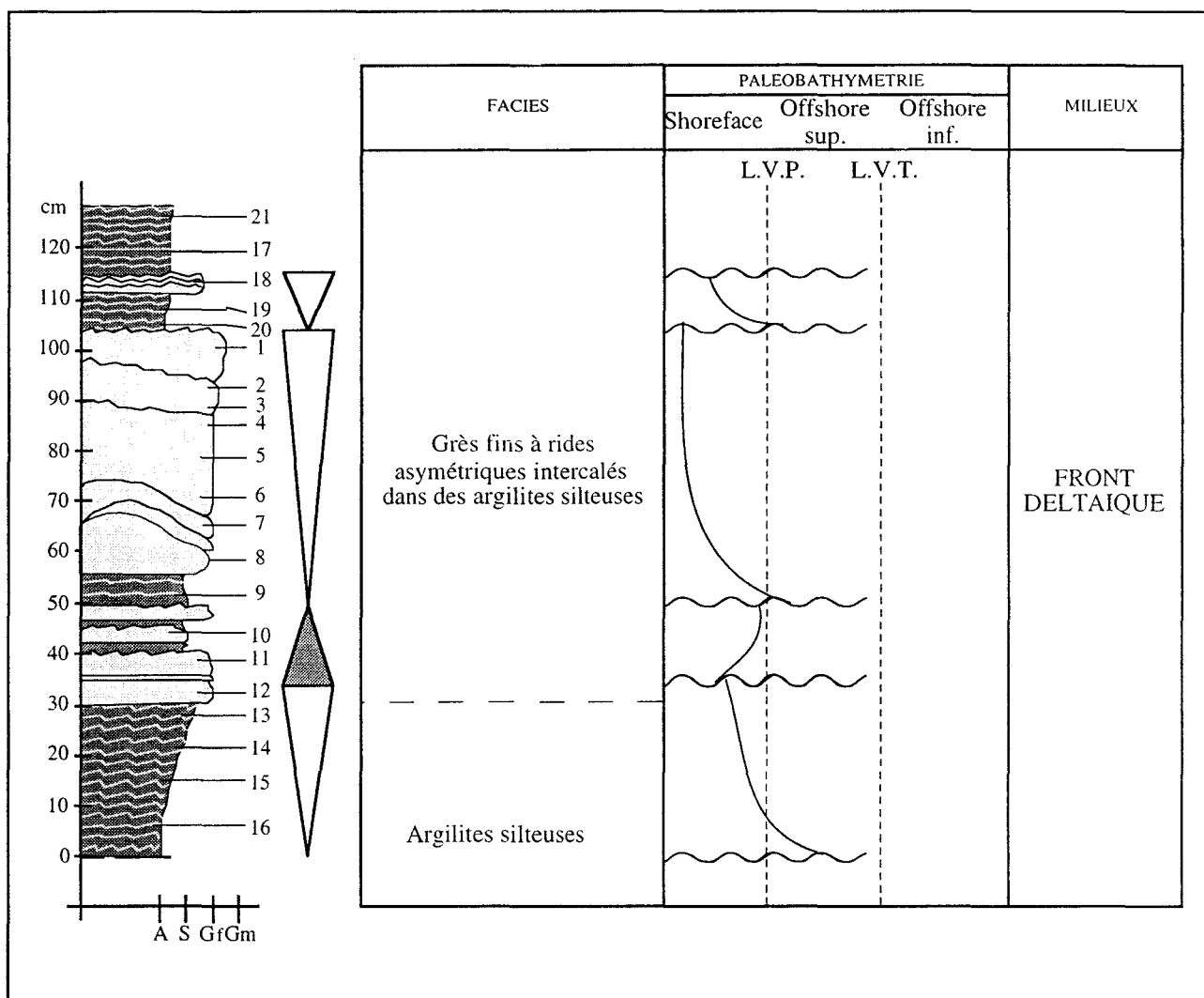


Figure 18 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola (Cf. Fig. 17).

b) Organisation verticale des faciès

La figure 17 montre, à droite de la coupe sédimentologique, la représentation schématique du découpage séquentiel de la coupe levée dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola. Des unités élémentaires de progradation et de rétrogradation sont identifiées. La première unité élémentaire est de progradation. Elle s'étend de la base de la coupe jusqu'au premier niveau gréseux. Vient ensuite une succession de trois petites unités de progradation suggérant l'évolution du milieu depuis un domaine d'offshore supérieur jusqu'à un domaine de shoreface. Une petite unité de rétrogradation est ensuite identifiée, suivie par une unité de progradation dont la partie supérieure est détaillée sur la figure 18. Le milieu évoluerait encore entre l'offshore supérieur et le shoreface et correspondrait à un front deltaïque. Puis deux unités élémentaires de rétrogradations sont définies entre trois autres unités de progradation (Fig. 17).

Trois de ces unités sont détaillées sur la figure 19. L'ensemble des unités élémentaires correspondrait à une séquence de progradation d'un système deltaïque évoluant de l'offshore au shoreface.

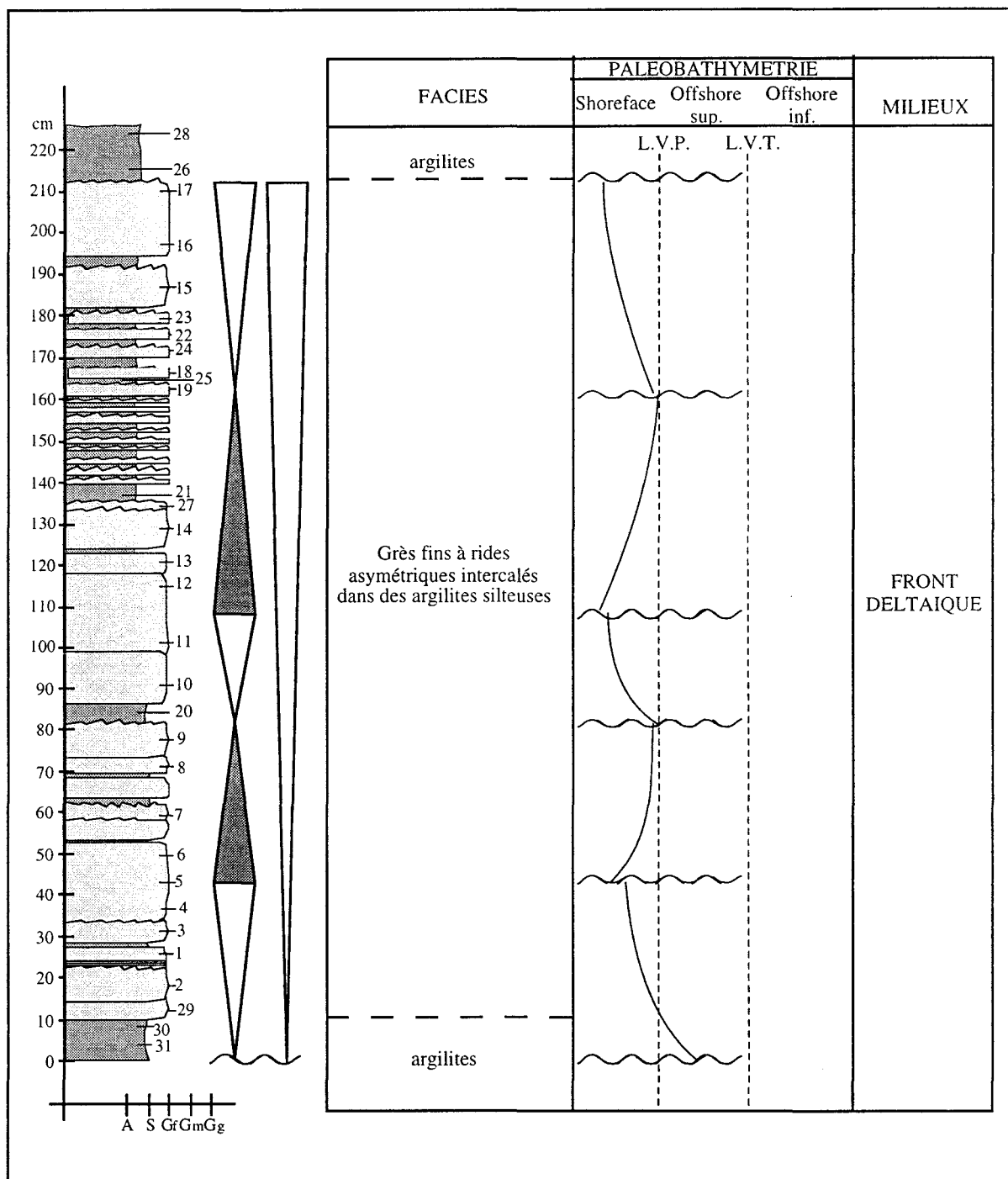


Figure 19 : Coupe sédimentologique détaillée et interprétation séquentielle d'un affleurement dans le complexe Wealdien de la vallée de Gordexola (Cf. Fig. 17).

II.3 CONCLUSION

Cette étude sédimentologique dont l'objectif était d'appréhender l'organisation dans le temps et l'espace des différentes lithologies, nous a permis de confirmer que les cinq coupes sélectionnées correspondent à un milieu de sédimentation comparable.

Les coupes de Gordexola et Orozko levées dans le Supra-Urgonien sont très semblables d'un point de vue du milieu de sédimentation. Les faciès reflètent successivement la mise en place d'un prodelta et d'un front deltaïque exprimé sous forme de barres sableuses organisées en lobes progradants et grano-stratocroissants.

La coupe de Balmaseda se distingue de ses équivalentes latérales par des faciès évoquant une partie beaucoup plus haute du système deltaïque, marquée par des barres sablo-carbonatées d'embouchure.

La coupe de Gordexola levée dans le complexe Wealdien correspond d'abord à un milieu argileux de type prodeltaïque auquel succède un front deltaïque exprimé sous la forme d'un ensemble grés-argileux organisé en séquences grano-stratocroissantes et grano-stratodécroissantes, surmontées par des lobes gréseux à rides de courant.

Les faciès de la coupe d'Orozko correspondent quant à eux à la mise en place d'une sédimentation de type front deltaïque, qui est relayée par un dépôt d'ensemble argileux avec quelques passées sableuses et carbonatées de type prodelta, et se termine par des dépôts de front deltaïque marqué par des ensembles grés-argileux organisés en séquences grano-stratodécroissantes puis grano-stratocroissantes.

Les cinq coupes étudiées présentent donc bien des séquences de dépôts similaires. Ces dépôts correspondent à une sédimentation de type deltaïque progradant; ces séquences s'expriment majoritairement sous la forme d'ensembles métriques grés-argileux grano- et stratocroissants.

La similarité des séquences de dépôts permet ainsi de s'affranchir d'un paramètre supplémentaire, à savoir une variation significative du milieu de sédimentation, susceptible d'interférer sur l'évolution diagénétique des deux types de lithologies.

CHAPITRE III
PÉTROGRAPHIE, MINÉRALOGIE ET
GÉOCHIMIE DES GRÈS ET SHALES DES
COMPLEXES SUPRA-URGONIEN ET
WEALDIEN

CHAPITRE III : PÉTROGRAPHIE, MINÉRALOGIE ET GÉOCHIMIE DES GRÈS ET SHALES DES COMPLEXES SUPRA-URGONIEN ET WEALDIEN

III.1 INTRODUCTION

Les échantillons prélevés sur chacune des coupes étudiées (chapitre II) ont fait l'objet d'analyses pétrographique, minéralogique et géochimique. L'étude des deux complexes sédimentaires a permis de comparer des séquences de nature similaire, mais différentes par leur âge et leur position dans le bassin. Dans ce qui va suivre, les échantillons provenant des coupes du Supra-Urgonien porteront un préfixe SU, suivi des deux premières lettres du nom de la coupe (Balmaseda = SUBA, Gordexola = SUGO, Orozko = SUOR) ; il en sera de même pour les coupes du Wealdien avec le préfixe W (Gordexola = WGO, Orozko = WOR).

III.2 DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE

Les grès étudiés ont une fraction détritique composée généralement de quartz, de feldspaths, de micas blancs, ainsi que de quelques fragments lithiques, minéraux lourds, et bioclastes. Aucune variation importante des pourcentages des différentes phases minérales n'a pu être observée. Les deux complexes sédimentaires se différencient cependant par leurs phases de cimentations.

III.2.1 Éléments figurés

a) *Le quartz*

Le quartz, seul polymorphe de SiO_2 thermodynamiquement stable lors de l'enfouissement sédimentaire, correspond au minéral le plus commun des grès (Siever, 1962). Les termes monocristallin et polycristallin sont généralement utilisés lors de la description des quartz détritiques. Communément, l'adjectif monocristallin correspond à un grain constitué d'un seul cristal et celui de polycristallin à l'agrégation de plusieurs cristaux. Les grès prélevés sur les trois coupes du complexe Supra-Urgonien et sur les deux coupes du complexe Wealdien présentent ces deux types de grains, avec toutefois une nette prédominance des quartz monocristallins qui représentent plus de 95% des quartz observés. Ces minéraux comportent fréquemment des inclusions de tourmaline et d'apatite. Par ailleurs,

des grains fracturés ou à extinction ondulante ont également pu être observés.

Les quartz représentent 50 à 90% de la fraction détritique des grès, leur taille moyenne varie 0,01 à 0,6 mm. Les contacts entre les grains de quartz apparaissent plans ou concavo-convexes. Lorsque la matrice argileuse est abondante des figures de dissolution sont observées. Au microscope optique, on remarque des golfes de corrosion qui sont quelquefois remplis d'argile. Ces golfes existent aussi bien dans les grès à ciment carbonaté que dans les grès à ciment siliceux. La présence simultanée de quartz polycristallins et monocristallins nous conduit à supposer l'existence de différentes sources, métamorphiques ou magmatiques.

b) Les feldspaths

Deux types de feldspaths s'observent : les plagioclases et les feldspaths alcalins plus ou moins riches en Na. Quelle que soit la série étudiée, les feldspaths dominants sont des plagioclases, les feldspaths potassiques ne représentant que 0 à 10% de la totalité des feldspaths. D'après l'ensemble des observations au microscope optique et à balayage, les feldspaths ne représentent pas plus de 10 à 15 % de la composition minéralogique de la roche totale des échantillons.

Dans les lames, que ce soit au microscope optique (MO) ou au microscope électronique à balayage (fig. 20), les feldspaths, et en particulier les plagioclases, apparaissent très souvent altérés. Les altérations observées sont de différents types, les plus fréquentes correspondent à une illitisation ou à une calcitisation.

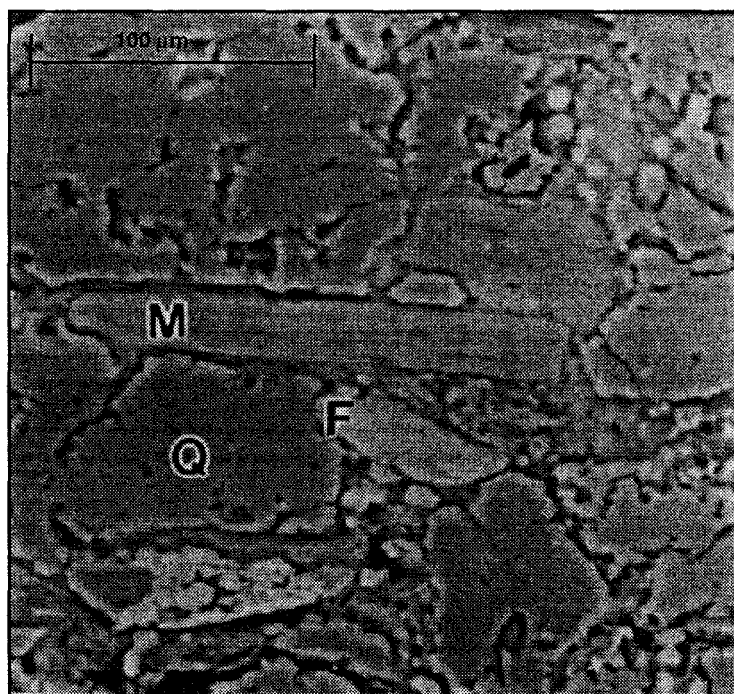


Figure 20 : Observation en microscopie électronique à balayage, mode électrons rétrodiffusés d'un feldspath (F) qui présente un contraste plus clair que le quartz (Q). M : muscovite. Echantillon SUGO22.

c) Les micas

Les lames minces des échantillons gréseux, silteux et argileux étudiés possèdent jusqu'à 15% de micas, qui sont tous des micas blancs (muscovite, phengite). Au MEB (mode rétrodiffusé), ils présentent un contraste proche de celui du quartz (Fig. 20). D'après les observations au MO, ces micas ont une taille variant de 50 μm à 0,7 mm. Aucune variation de taille ou de proportion n'a été observée en fonction des coupes ou des complexes. Toutefois, les micas de grande taille sont généralement en plus faible proportion et localisés selon des plans préférentiels alors que les micas de petite taille se trouvent en plus grand nombre et sont répartis plus ou moins uniformément dans la matrice. Dans certaines lames, les micas soulignent le litage de la roche ou encore se trouvent concentrés à certains niveaux (faciès psammite, Fig. 21). Les images réalisées au microscope électronique à balayage, en mode rétrodiffusés, ont permis d'observer des phénomènes de compaction : les micas "contournent" les autres grains détritiques et peuvent parfois être poinçonnés entre deux grains de quartz. Dans les grès du Wealdien, des traces d'altération ont également été observées au MEB en mode électrons secondaires, les micas présentent des feuillets plus ou moins jointifs entre eux et entre ces feuillets, des cristaux de chlorite sont parfois observés, ceux ci apparaissant dans des gris d'intensité plus faible que les micas.

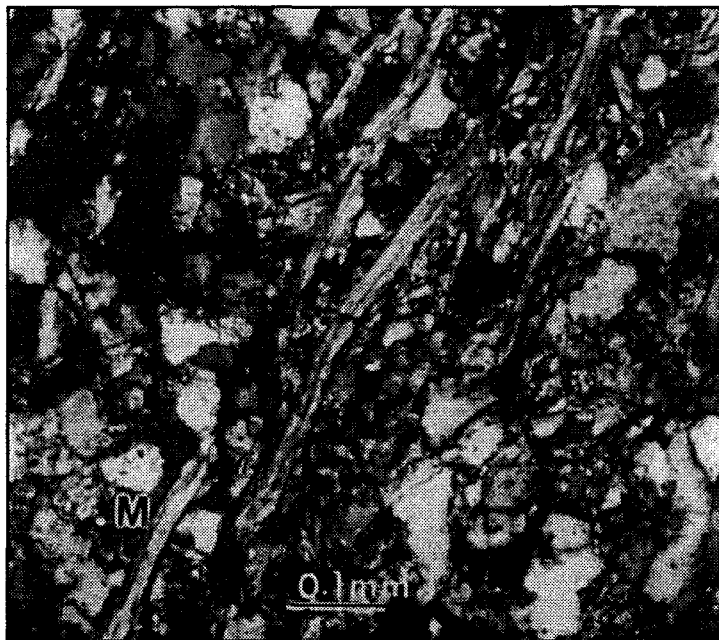
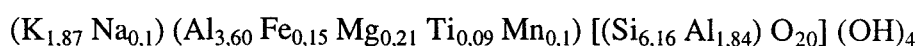


Figure 21 : Faciès psammite. Echantillon WGO3.

Les micas ont été analysés à la microsonde électronique. Les formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes correspondent en moyenne à :



Ces analyses situent ces micas dans le domaine des illites-phengites. Ce domaine est classiquement défini pour des minéraux dont la charge interfoliaire est proche de 2 se situant dans la solution solide muscovite ($K_2 Al_4 [(Si_6 Al_2)O_{20}] (OH)_4$) - céladonite ($K_2 (Al, Fe, Mg)_4 Si_8 O_{20} (OH)_4$) (dans Bailey, 1984).

Les diagrammes de diffraction électroniques et les images réalisées au microscope électronique à transmission révèlent un empilement des feuillettes avec une double périodicité correspondant probablement à un polytypisme de type 2M (cf. IV.3.2). Ces caractéristiques sont celles de micas bien cristallisés, formés à un relativement haute température. Elles correspondent donc à celles de micas d'origine détritiques.

d) *Les fragments lithiques*

Deux types dominants de fragments lithiques de grande taille ont été observés, des quartzites (fig. 22) et des siltstones. Quelques fragments de mudstones sont également visibles, et semblent composés d'argiles, de micrite et de petits grains d'oxydes. D'autres fragments de petite taille ont pu être reconnus, correspondant pour la plupart à des éléments volcaniques sous la forme de fines aiguilles de verre (échardes).

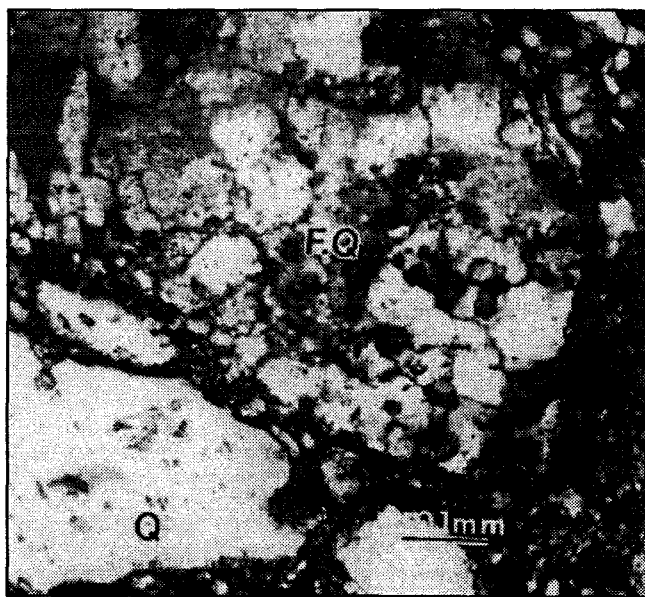


Figure 22 : Lithoclaste de quartzite (F.Q). Quartz : Q. Echantillon SUOR17

e) *Les minéraux accessoires*

Les minéraux lourds qui ne représentent jamais plus de 1% de la roche totale et n'ont pas fait l'objet d'une étude particulière. En microscopie optique on note la présence de zircon,

de tourmaline, d'épidote et sphène. La microscopie à balayage a permis quant à elle de mettre en évidence la présence de cristaux cubiques de pyrite diagénétique.

f) Les bioclastes

Quelques bioclastes ont pu être observés principalement dans les faciès gréseux les plus grossiers, qu'il s'agisse de faciès de tempêtes (H.C.S), de barres gréseuses littorales de shoreface ou de lobes gréseux progradants. Dans la coupe de Balmaseda, on note la présence d'orbitolines qui peuvent atteindre plusieurs centimètres. A Gordexola et Orozko, dans le complexe Supra-Urgonien comme dans le complexe Wealdien, on observe des gastéropodes, lamellibranches, ostréidés, et des fragments d'échinodermes. Certains bioclastes présentent au microscope optique un remplissage carbonaté polyphasé, ainsi que parfois un début de silicification.

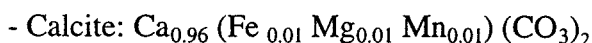
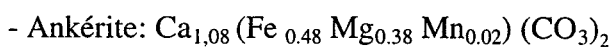
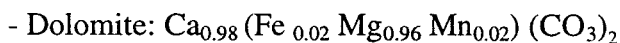
III.2.2 La cimentation

Trois grands types de cimentations ont pu être observés, une cimentation carbonatée, une cimentation siliceuse et une cimentation chloritique spécifique au complexe Wealdien. Leur description comprend d'abord une étude ponctuelle, puis une tentative de chronologie de mise en place des différentes cimentations.

Les ciments observés dans les échantillons du Supra-Urgonien et Wealdien sont accompagnés d'une matrice argileuse en proportion très variable (de 20 à 40%). La caractérisation des éléments constitutifs de cette matrice a fait l'objet d'une étude en diffraction des rayons X (cf. III.3. Minéralogie de la fraction inférieure à 2 µm).

a) Les ciments carbonatés

Trois types de carbonates ont été observés : la dolomite, l'ankérite et la calcite. La distinction de ces trois carbonates a été facilitée par la coloration successive des lames au rouge d'alizarine et au ferricyanure de potassium. Après réaction, la calcite présente une teinte rosâtre, les carbonates riches en Fe se teintent en bleu, alors que la dolomie reste incolore. Ces différents types de carbonates ont également été caractérisés à la microsonde.



Deux types de dolomites sont présentes dans les échantillons du Supra-Urgonien et du

Wealdien. Le premier, minoritaire, et observé dans quelques échantillons seulement, et se présente sous forme de petits cristaux fibreux, orientés perpendiculairement à la surface des cristaux de muscovites détritiques. Le second type, plus fréquent, correspond à une dolosparite qui remplit la porosité initiale de l'échantillon. La dolomite est partout accompagnée d'une autre phase carbonatée.

La calcite et l'ankérite se présentent également sous différentes formes. En effet, il est possible d'observer trois orthochèmes qui sont la micrite, la microsparite et la sparite.

L'étude de la lame SUOR15 (échantillon 15 de la coupe d'Orozko du complexe Supra-Urgonien) permet d'établir une chronologie relative de ces trois orthochèmes. La figure 23 schématise le remplissage polyphasé d'un gastéropode : les sections de loges sont remplies par de la dolomicrite, la coquille montre une recristallisation de type sparite ankéritique, le tout étant incorporé dans une dolomicrite partiellement recristallisé en microsparite de type ankérite. Ces observations suggèrent que la microsparite ankéritique provient de la recristallisation de la dolomicrite. La sparite ankéritique protège des recristallisations ultérieures la boue originelle piégée à l'intérieur du test. En outre, la présence de sparite ankéritique suppose que la dolomite originelle était riche en fer ou que du fer secondaire a été apporté au cours de la diagenèse. Ce processus paraît correspondre à des transformations relativement précoces de la diagenèse carbonatée.

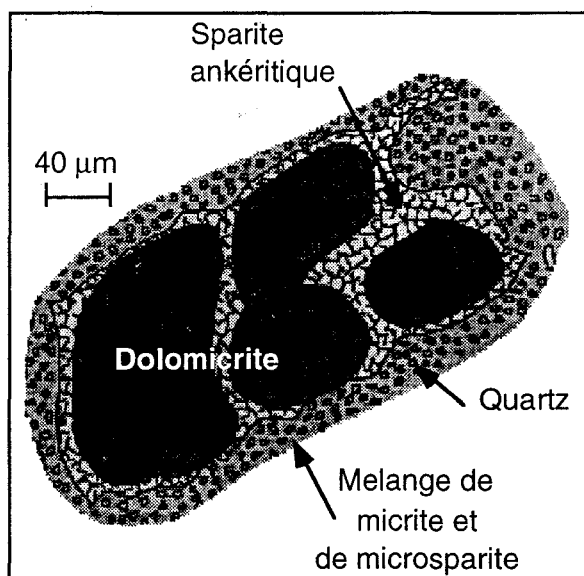


Figure 23 : Dessin d'après une lame mince réalisée dans l'échantillon SUOR15 montrant un remplissage polyphasé d'un gastéropode.

D'autres observations reflètent des processus diagénétiques plus évolués. Ainsi dans la plupart des échantillons du Supra-Urgonien (par exemple SUGO11, SUGO17 et SUOR15) la dolomite est minoritaire alors que dominent la sparite ankéritique et la sparite calcitique. A titre d'exemple la figure 24 montre un test de lamellibranche (lame SUGO17) dont le remplissage initial d'aragonite puis de dolosparite tend à être remplacé par un mélange de

sparite ankéritique et calcitique.

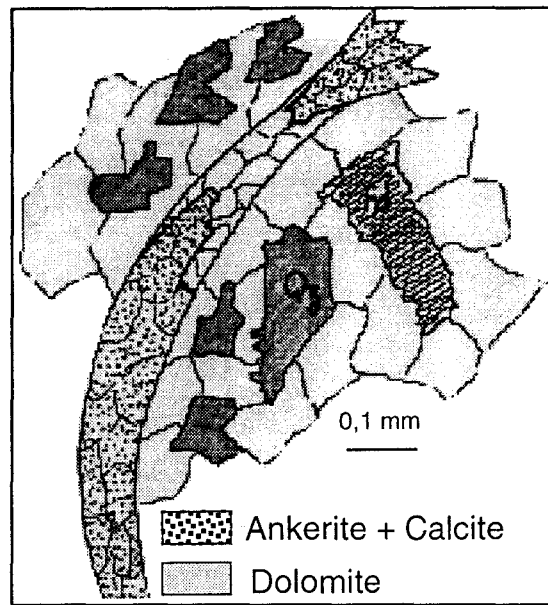


Figure 24 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUGO17 montrant un remplissage polyphasé d'un test de lamellibranche.

Dans l'échantillon SUGO11 (Fig. 25) le remplacement de la phase ankéritique par une phase calcitique est très net. Cette transformation est accompagnée d'une formation d'oxydes de fer. Ces observations permettent d'affiner l'ordre de cristallisation des phases carbonatées au cours de la diagenèse. Ainsi, il semble que l'ankérite en se déstabilisant, perd son fer qui se trouve alors fixé sous forme d'oxydes tandis que la calcite cristallise.

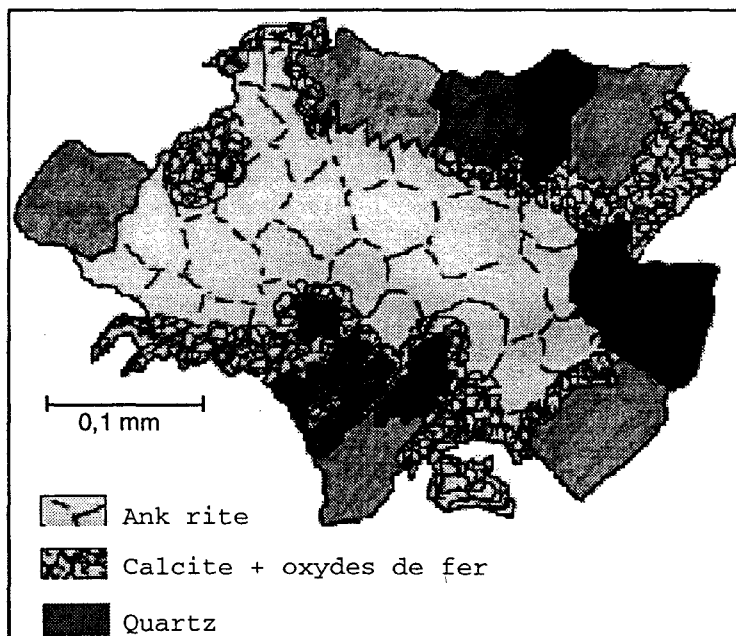


Figure 25 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUGO11 montrant la destablisation de l'ankérite à la faveur de calcite et oxydes de fer.

Dans le complexe Wealdien, les mêmes observations ont pu être faites. Bien que très peu développées, les phases carbonatées de type dolomite, ankérite et calcite sont également observées.

La figure 26 schématise une vue au MO de la cimentation carbonatée dans l'échantillon WOR3 et montre le lien entre les trois phases carbonatées. Ces informations conduisent à définir la séquence diagénétique des phases carbonatées. La plus précoce actuellement visible correspond à de la dolomite, relayée par une phase ankéritique suivie par une phase calcitique.

Notons enfin que dans la plupart des cas, les échantillons à forte cimentation ankéritique se situent au sommet des séquences, c'est à dire dans les grès les plus grossiers (ex : SUBA17, SUGO17, SUOR17).

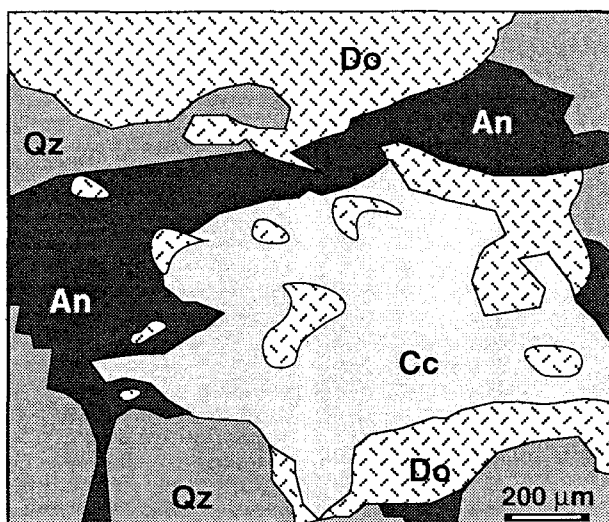


Figure 26 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon WOR3. Relation schématique entre les trois types de carbonates. Do : dolomite, An : ankérite, Cc : calcite, Qz : quartz.

b) Les ciments siliceux

La cimentation siliceuse est dominante dans les grès des cinq coupes étudiées, particulièrement dans le complexe Wealdien, excepté dans les grès où se développe une cimentation chloritique. Cette silicification se présente sous deux formes différentes : des auréoles de croissances et des microcristaux de quartz.

- Les auréoles de nourrissage

Le coeur détritique des quartz se distingue de l'auréole de croissance lorsque des impuretés (argiles et/ou oxydes de fer) ou des inclusions fluides sont accumulées entre ce nourrissage et le grain originel (Fig. 27). Lorsque le grain de quartz est polycristallin,

l'orientation de l'auréole de croissance est en continuité optique avec chaque unité quartzeuse sur laquelle elle a pris naissance, et présente donc plusieurs orientations.

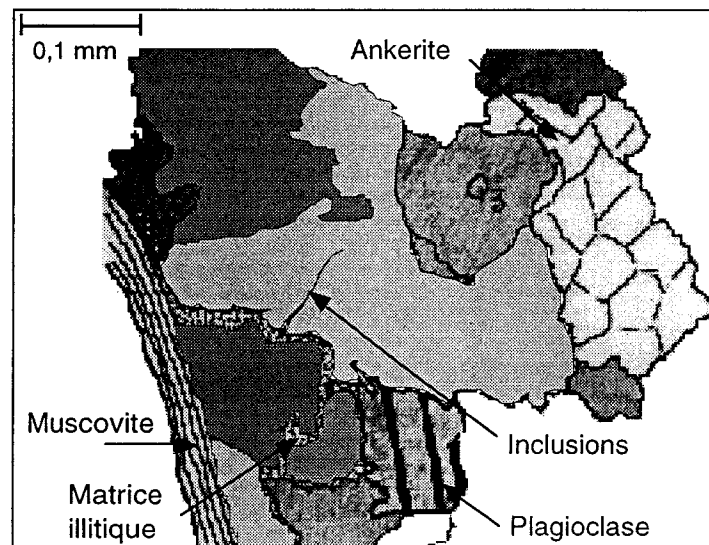


Figure 27 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon SUBA6 permettant l'observation d'inclusions fluides au sein d'une auréole de nourrissage quartzeuse.

- Les microcristaux

La cimentation siliceuse existe également sous la forme de petits cristaux automorphes liant les quartz détritiques de plus grande taille. Ces microcristaux se rencontrent principalement dans les lames présentant peu d'auréoles de nourrissage.

- Chronologie

Les deux types de cimentations siliceuses sont observés dans les cinq coupes étudiées, mais les auréoles de nourrissage sont les plus fréquentes. L'ensemble des observations montre que les silicifications sont postérieures aux cimentations carbonatées. Un bon exemple est donné par le remplacement postérieur polyphasé d'un fragment d'un test de lamellibranche contenu dans l'échantillon SUGO17. Le test carbonaté à l'origine (Fig. 24) est successivement remplacé par de la calcédoine, du microquartz et du quartz (Fig. 28).

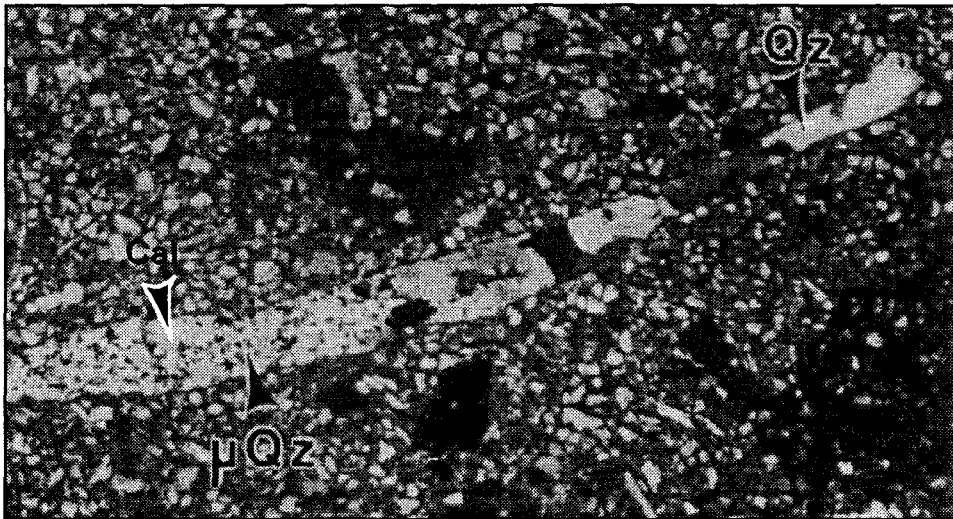


Figure 28 : Micrographie d'un test de lamellibranche présentant un remplacement polyphasé de calcédoine, de microquartz et de quartz dans la lame SUGO17. Cal : calcédoine, μ Qz : microquartz, Qz : quartz.

D'autres exemples confirment l'antériorité des cimentations carbonatées sur les cimentations siliceuses. Par exemple, dans l'échantillon SUOR15 (fig. 29), après dissolution plus ou moins complète de la cimentation ankéritique (sparite) en sparite de type calcitique à oxydes de fer, une phase de cimentation siliceuse se développe et tend à remplacer les deux types de carbonates.

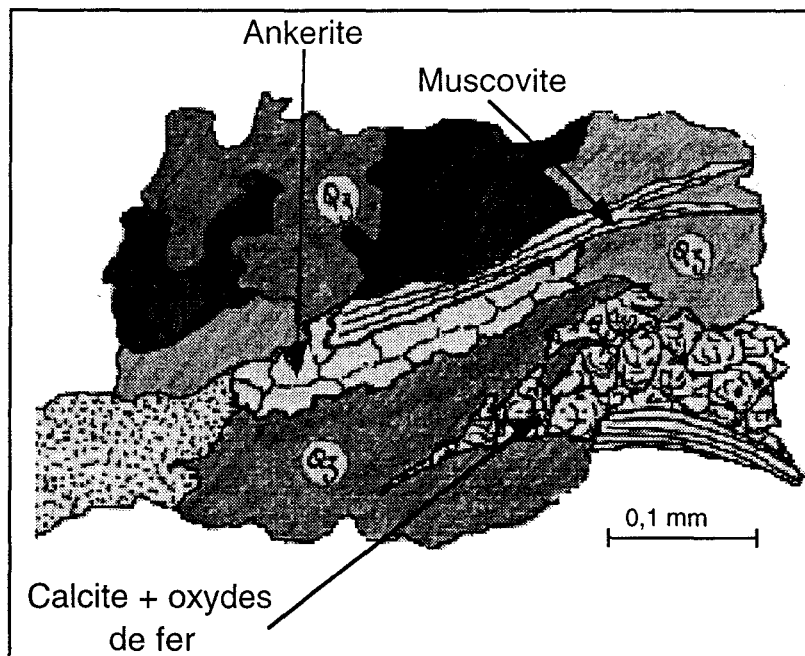
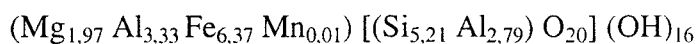


Figure 29 : Dessin d'après l'observation d'une lame mince dans l'échantillon SUOR15 permettant de visualiser une cimentation siliceuse postérieure aux cimentations carbonatées.

c) *La chlorite**- La cimentation chloritique*

Seuls quelques échantillons wealdiens, situés au sommet des séquences gréseuses des coupes de Gordexola et d'Orozko ; présentent une cimentation de nature chloritique (ex. WOR15, 17, 21; WGO12, 21). Elle est absente dans les grès du complexe Supra-Urgonien.

Les analyses ponctuelles des chlorites réalisées à la microsonde conduisent à la formule structurale moyenne suivante, exprimée sur la base de 28 oxygènes :



Il s'agit de chlorites ferrifères dont le rapport moyen Fe/Fe+Mg est voisin de 0,75. A l'échelle de la lame mince cette cimentation chloritique se présente soit sous forme d'amas soit sous la forme d'un ciment réparti uniformément dans la roche. Les amas de chlorites peuvent atteindre des tailles de 0,5 à 0,7 mm (Fig. 30).

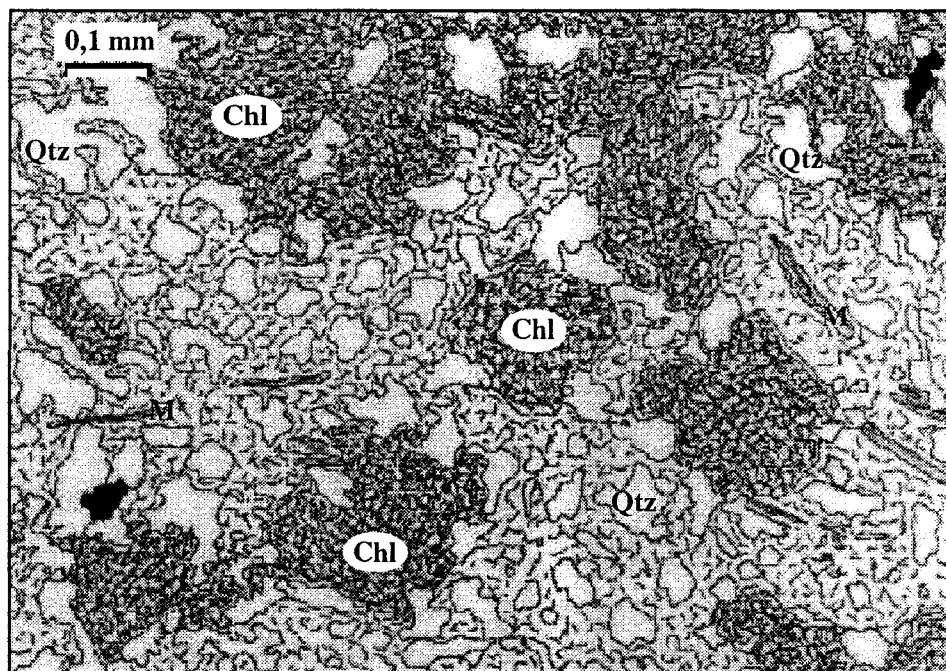


Figure 30 : Dessin d'une lame mince de l'échantillon WOR15 traduisant une cimentation chloritique sous forme d'amas.

La cimentation chloritique répartie uniformément dans la roche est la plus fréquente (Fig. 31). Ces deux types de cimentations se rencontrent dans les deux coupes du complexe Wealdien

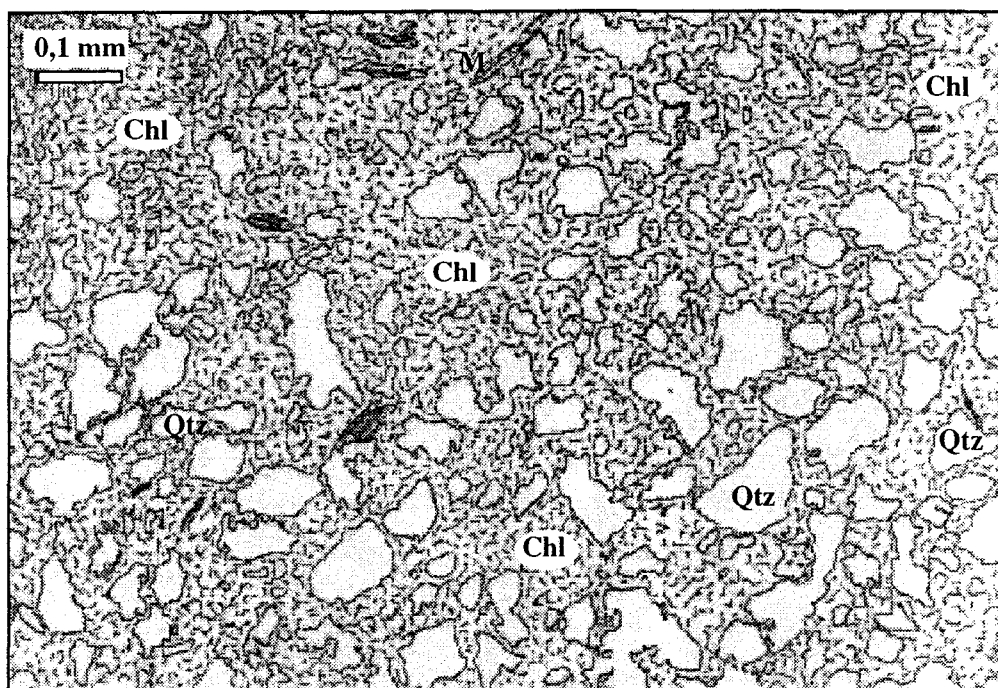


Figure 31 : Dessin d'une lame mince de l'échantillon WGO21 montrant une cimentation chloritique diffuse.

Les ciments chloritiques apparaissent au sein des espaces poreux dans les grès les plus grossiers (coarser grained) situés au sommet des séquences grano-stratocroissantes. Il est fréquent d'observer des fragments de carbonates (dolomitiques, ankéritiques ou calcitiques) entre les particules de chlorites.

La figure 32 schématise une observation pétrographique montrant le caractère postérieur de la cimentation chloritique par rapport aux ciments carbonatés. Les observations de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (MEB.ér) confirment la postériorité de la chlorite par rapport aux carbonates. C'est le cas dans l'échantillon WOR21 (Fig. 33) où la chlorite correspond à un remplissage tardif des pores suite à l'altération du carbonates. Cette précipitation se produit suivant les plans de clivage de l'ankérite et laisse apparaître des zones rectilignes de contact entre carbonate et chlorite.

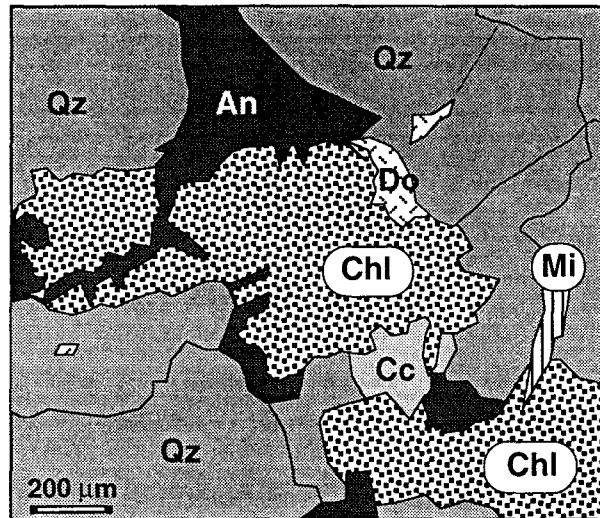


Figure 32 : Dessin d'après une lame mince de l'échantillon WOR21. Représentation schématique des relations entre les carbonates et la chlorite. Qz : quartz ; Do : dolomite ; Cc : calcite ; Mi : mica ; An : ankérite ; Chl : chlorite

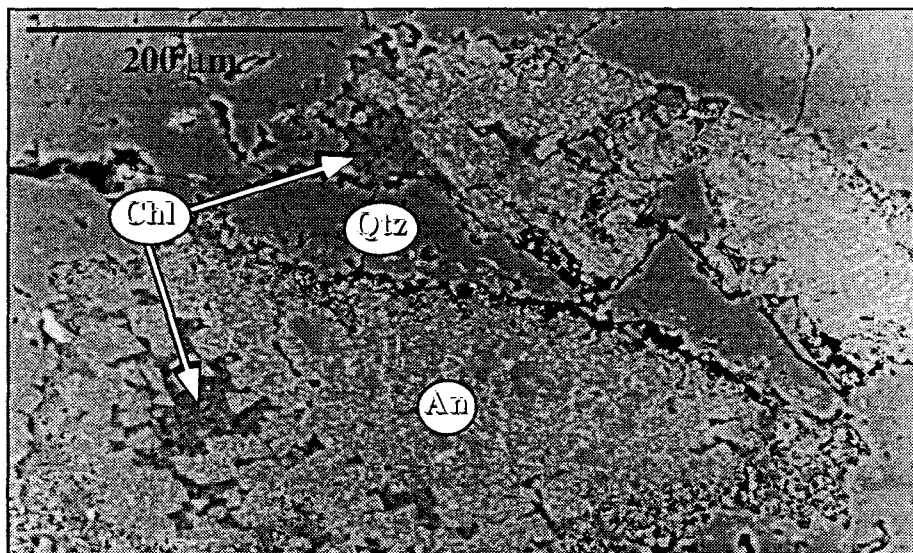


Figure 33 : Échantillon WOR21. Micrographie de MEB.ér montrant la formation postérieure de la chlorite par rapport à celle de l'ankérite. Qtz : quartz ; An : ankérite ; Chl : chlorite.

Au MEB, la chlorite apparaît sous la forme de particules agencées en rosette (Fig. 34). Ces rosettes occupent les espaces poreux disponibles. Chaque particule est de taille généralement comprise entre 1 et 5 μm mais peut atteindre 10 à 20 μm.

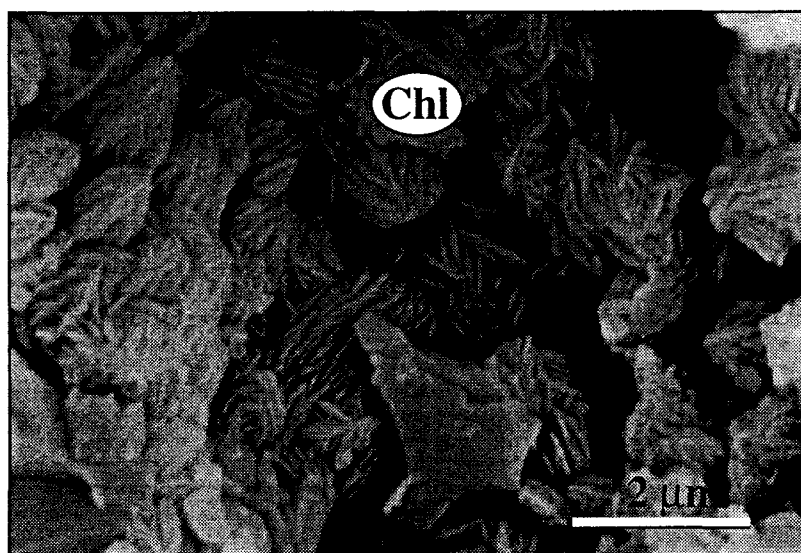
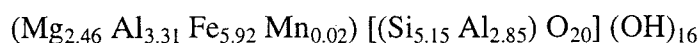


Figure 34 : Photographie en MEB, électrons secondaires, de l'échantillon WOR15. Présence de rosette de chlorite dans un pore.

- Chlorite au sein des muscovites

La seconde néoformation chloritique, également propre au complexe Wealdien affecte des muscovites de tailles variées et a été mise en évidence à partir d'observations au MO, MEB et microscope électronique à transmission haute résolution (METHR).

Les analyses chimiques ponctuelles de ces chlorites conduisent à la formule structurale moyenne suivante:



Cette composition est très proche de celle des chlorites sous forme de ciment, avec toutefois des teneurs un peu plus fortes d'aluminium et un peu plus faibles de fer. Une étude plus approfondie de cette altération sera présentée au Chapitre IV.

III.2.3 Récapitulatif

Les grès des deux complexes sédimentaires ont une fraction détritique identique : quartz, feldspaths, micas blancs, rares fragments lithiques, minéraux lourds, et bioclastes. Ils se différencient cependant par leurs phases de cimentation.

Dans le Supra-Urgonien, les grès sont caractérisés principalement par une cimentation carbonatée et siliceuse. Les carbonates sont de trois types : dolomite, ankérite et calcite. Bien que le nombre d'échantillons prélevés au sein des barres gréseuses soit modeste on relève une plus grande proportion d'ankérite dans certains niveaux, notamment au sommet des séquences sédimentaires (exemple des échantillons SUGO17, SUBA17). La répartition des ciments vis à

vis de la position de l'échantillon au sein des colonnes lithologiques mais également suivant la position de la coupe dans le bassin permet de supposer l'existence d'un gradient diagénétique Ouest-Est (Fig. 35 a). Plus la coupe se situe en position centrale dans le bassin (coupes de Gordexola et Orozko) plus la cimentation siliceuse prend le pas sur la cimentation carbonatée. Par ailleurs, la cimentation carbonatée domine dans les grès positionnés au sommet des séquences alors que les échantillons à la base des séquences sont dominés par une cimentation siliceuse.

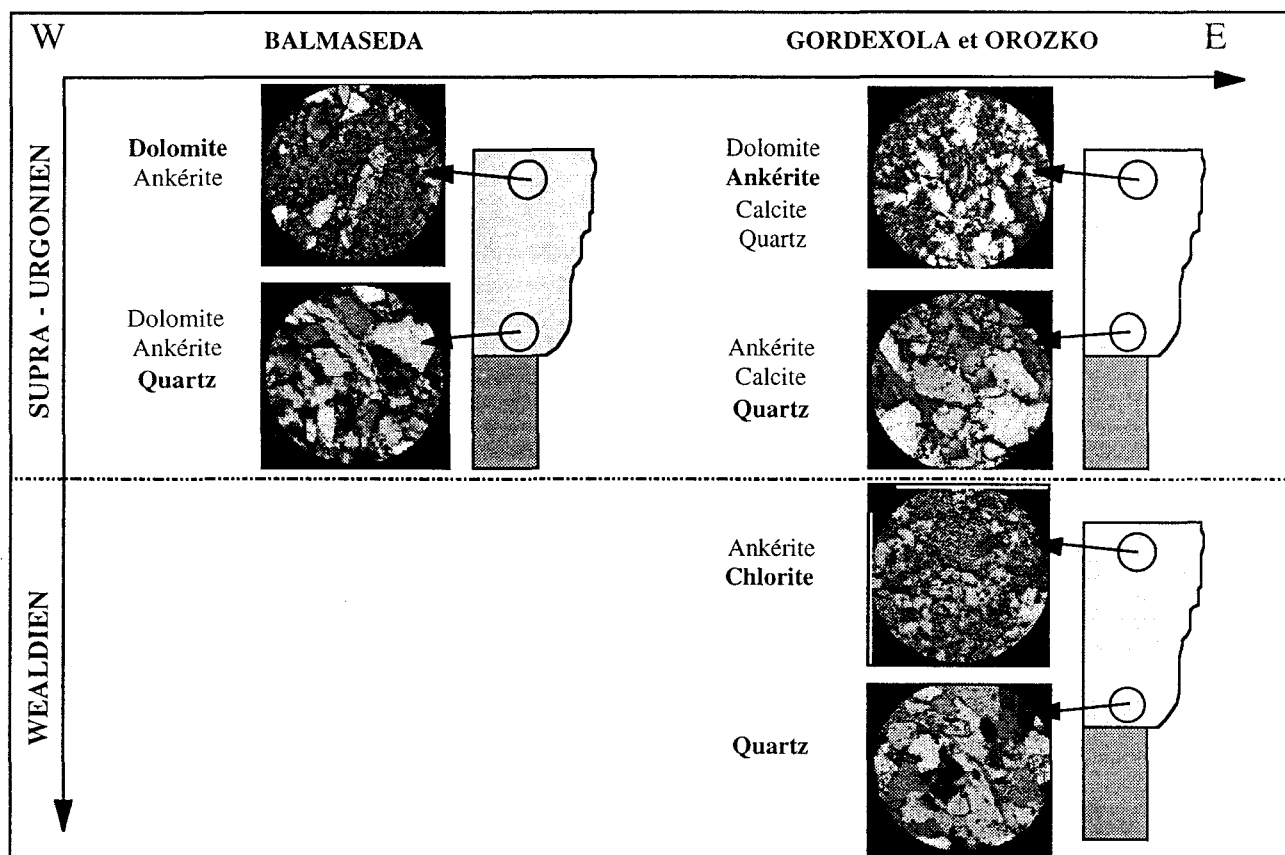


Figure 35 a : Schéma récapitulatif des phases de cimentations suivant la position à la base ou au sommet des séquences gréseuses. Les coupes de Gordexola et d'Orozko sont représentés par une même séquence argilo-gréseuse. Les phases de cimentation exprimées en gras correspondent à la phase dominante.

Pour le Wealdien, les grès sont majoritairement cimentés par du quartz, à l'exception des grès situés au sommet des séquences argilo-gréseuses qui présentent eux une cimentation chloritique. Dans l'ensemble des grès du Wealdien, des reliques de cimentations carbonatées (principalement calcite et ankérinite) sont observables. Ceci laisse supposer que les grès du complexe Wealdien ont subi dans un premier temps la même évolution que les grès du complexe Supra-Urgonien (Fig. 35 a).

La chlorite est surtout présente dans les pores des grès les plus grossiers localisés au sommet des séquences grano-stratocroissantes (exemple des échantillons WOR15, WOR17, WGO21, WGO12).

L'ensemble des observations pétrographiques réalisées au MO et au MEB permet d'établir une séquence diagénétique (Fig. 35 b). Cette séquence diagénétique correspond à l'ensemble des transformations survenues durant les phases successives de cimentation, dans les complexes Supra-Urgonien et Wealdien. L'ensemble des résultats conduit à considérer que les grès du complexe Supra-Urgonien représentent un stade diagénétique moins avancé que ceux du complexe Wealdien.

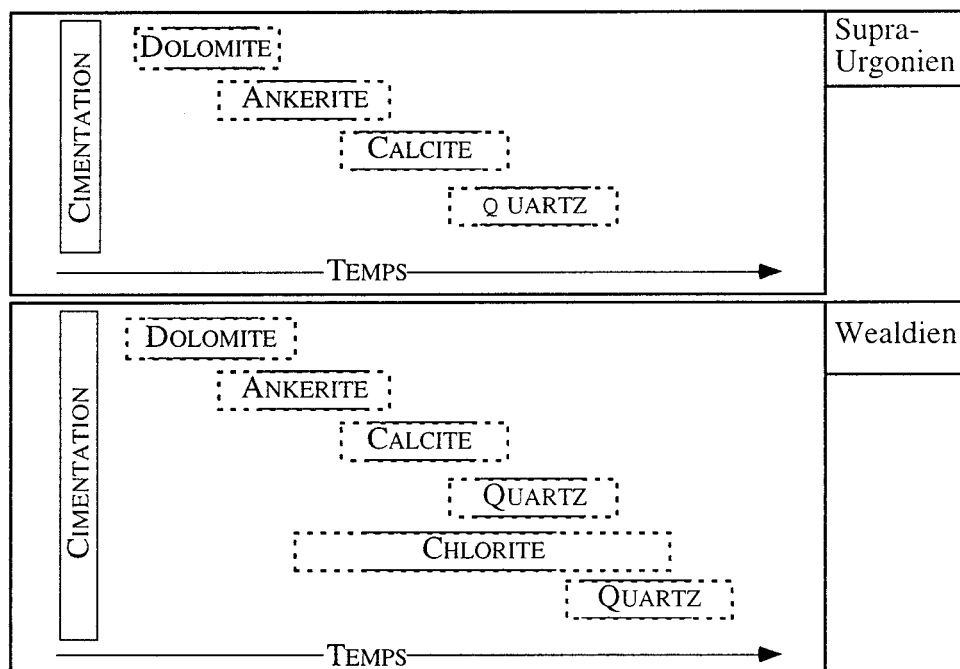


Figure 35 b : Chronologie relative des différentes phases de cimentation.

III.3 MINÉRALOGIE DE LA FRACTION INFÉRIEURE À 2 μm

La composition minéralogique de la fraction inférieure à 2 μm a été étudiée par diffraction des rayons X pour l'ensemble des échantillons de grès, de shales et des échantillons carbonatés. Les minéraux argileux identifiés dans l'ensemble des échantillons sont l'illite (réflexions 00l à 10 ; 5 et 3.33 Å), les interstratifiés illite/smectite R1 et R3 et la chlorite (réflexions 00l à 14.2, 7.1, 4.7 et 3.54 Å) (Brindley et Brown, 1980). La chlorite est caractérisée par des réflexions (00l) paires et impaires non symétriques, les réflexions des plans d(002) et d(004) sont plus intenses que celles des plans d(001) et d(003). Cette dissymétrie est couramment attribuée au caractère ferrifère des chlorites (Moore et Reynolds, 1989) qui, dans le cas des chlorites étudiées, a été établi par les analyses à la microsonde.

Les interstratifiés illite/smectite (IS) ont été caractérisés à partir de l'indice de Reichweite (R), qui représente l'indice d'interstratification, et a été calculé en utilisant le programme Newmod de Reynolds (1985). A partir de ce programme, des profils théoriques

d'interstratifiés illite/smectite ont été tracés en faisant varier le pourcentage de feuillets gonflants sur des préparations naturelles et glycolées.

Les spectres RX théoriques ainsi obtenus ont été comparés aux diffractogrammes relatifs aux échantillons. Deux types d'interstratifiés ont été détectés, des IS de type R1 (50% de feuillets d'illite et 50% de feuillets de smectite repartis de manière ordonnée, ISIS...) et des IS de type R3 (interstratifiés ordonnés avec environ 75% de feuillets d'illite et 25% de feuillets de smectite, IISIIS...).

Les spectres théoriques sont représentés sur la figure 36. On note que sur l'essai au naturel la distinction entre les deux types d'interstratifiés R1 et R3 est surtout possible par les petits angles par la présence d'une réflexion vers $24,5\text{\AA}$ pour le type R1. Par ailleurs, seul le type R3 montre une réflexion à $14,8\text{\AA}$. Sur les essais glycolés, la distinction est également possible surtout par les petits angles : seul le type R3 présente des réflexions à $11,65\text{\AA}$ et $15,5\text{\AA}$.

Sur les diffractogrammes expérimentaux, la présence d'interstratifiés illite/smectite se traduit par un pic à 10\AA très asymétrique du côté des petits angles, montrant des indentations nettes à $11,65$ et $15,5\text{\AA}$ lorsque des interstratifiés du type R3 sont présents.

Il faut toutefois noter que la distinction entre les deux types d'interstratifiés n'est pas toujours facile. Par exemple, la présence de chlorite dans la fraction argileuse rend leur identification difficile car ses réflexions viennent se superposer à celles des IS. Une large réflexion à 10\AA de l'illite engendrée par un mauvais état de cristallinité peut également masquer la présence d'interstratifiés. Enfin, un trop faible pourcentage de ces IS a pour conséquence de "noyer" les réflexions dans le bruit de fond du diffractogramme.

L'évaluation semi-quantitative des minéraux argileux est fondée sur la mesure des hauteurs de pics par rapport au bruit de fond stabilisé de l'essai glycolé (Holtzappel, 1985). Des corrections peuvent être effectuées dans le but de tenir compte de la surface des pics, des recouvrements et de l'état de cristallinité. A cet effet, le pic de l'illite à 10\AA est pris comme référence; les pics étroits sont multipliés par un facteur 0,5 ou 0,7 selon la cristallinité; les pics larges sont affectés d'un facteur 1,5 à 2 (Cf. annexe I). Les pourcentages présentés dans cette étude correspondent à des pourcentages relatifs. De plus, il n'a pas été possible de déterminer le pourcentage respectif des deux types d'interstratifiés IS.

Le pourcentage d'erreur sur le calcul étant estimé entre 5 et 10% (Holtzappel, 1985), il a semblé plus prudent de regrouper les deux IS.

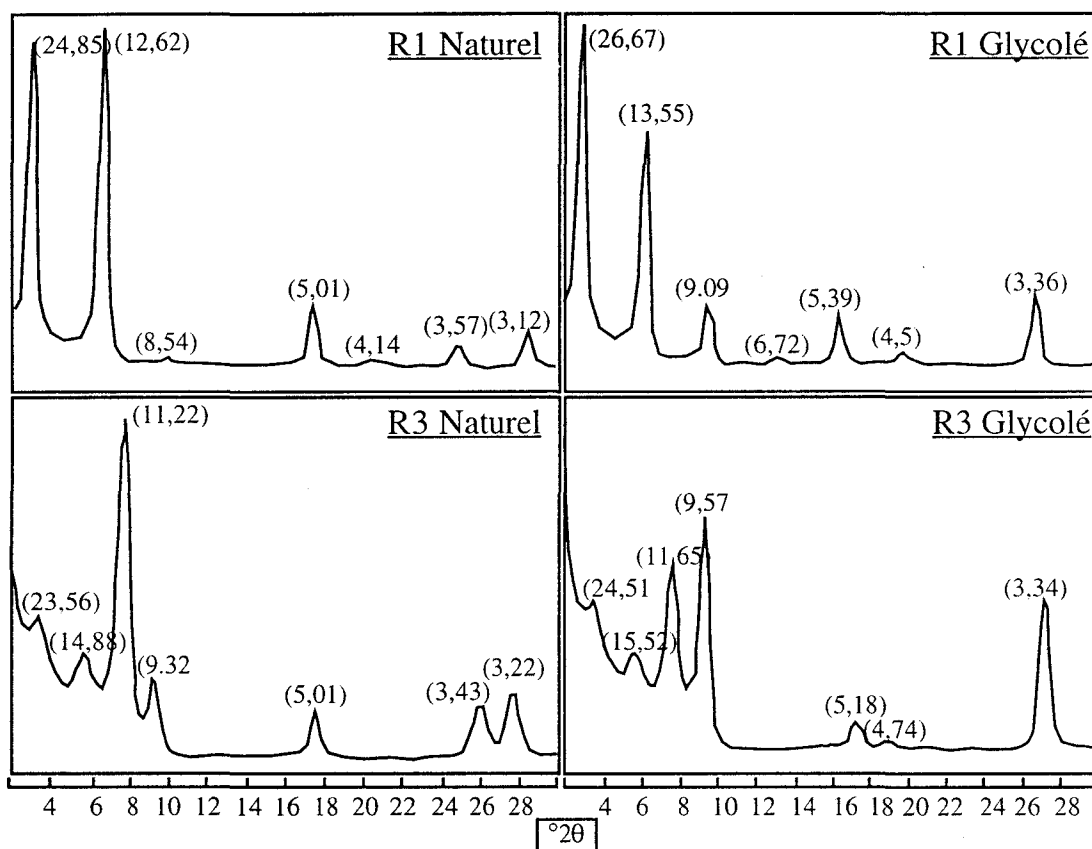


Figure 36 : Spectres théoriques calculés par le programme Newmod de Reynolds (1985). Les valeurs en Å sont données entre parenthèses

III.3.1 Assemblages argileux des coupes du Supra-Urgonien

a) Coupe de Balmaseda (SUBA)

18 échantillons provenant la coupe de Balmaseda ont été étudiés par diffraction des rayons X. Un exemple de diffractogramme argileux est présenté sur la figure 37 a et les cortèges argileux des grès, shales et d'un nodule carbonaté sont présentés sur la figure 37 b.

Les pourcentages en chlorite ne varient pas de manière significative le long de la coupe. Les illites et les interstratifiés illite/smectite montrent des pourcentages relatifs variés, surtout dans les lithologies gréseuses (Fig. 37 b).

Les interstratifiés IS de type R3 sont présents dans tous les échantillons. Par contre les interstratifiés illite/smectite de type R1, n'apparaissent que dans les échantillons positionnés dans le bas de la colonne lithologique.

Dans les shales, l'illite constitue 70 à 85%, de la fraction argileuse, les interstratifiés IS 0 à 20% et la chlorite 5 à 15%.

Dans les grès, la fraction argileuse est composée de 30 à 80% d'illite, 20 à 60% d'IS et 0 à 35% de chlorite. Le seul échantillon carbonaté (SUBA14) analysé présente une fraction argileuse composée de 55% d'illite, 10% d'IS et de 35% de chlorite.

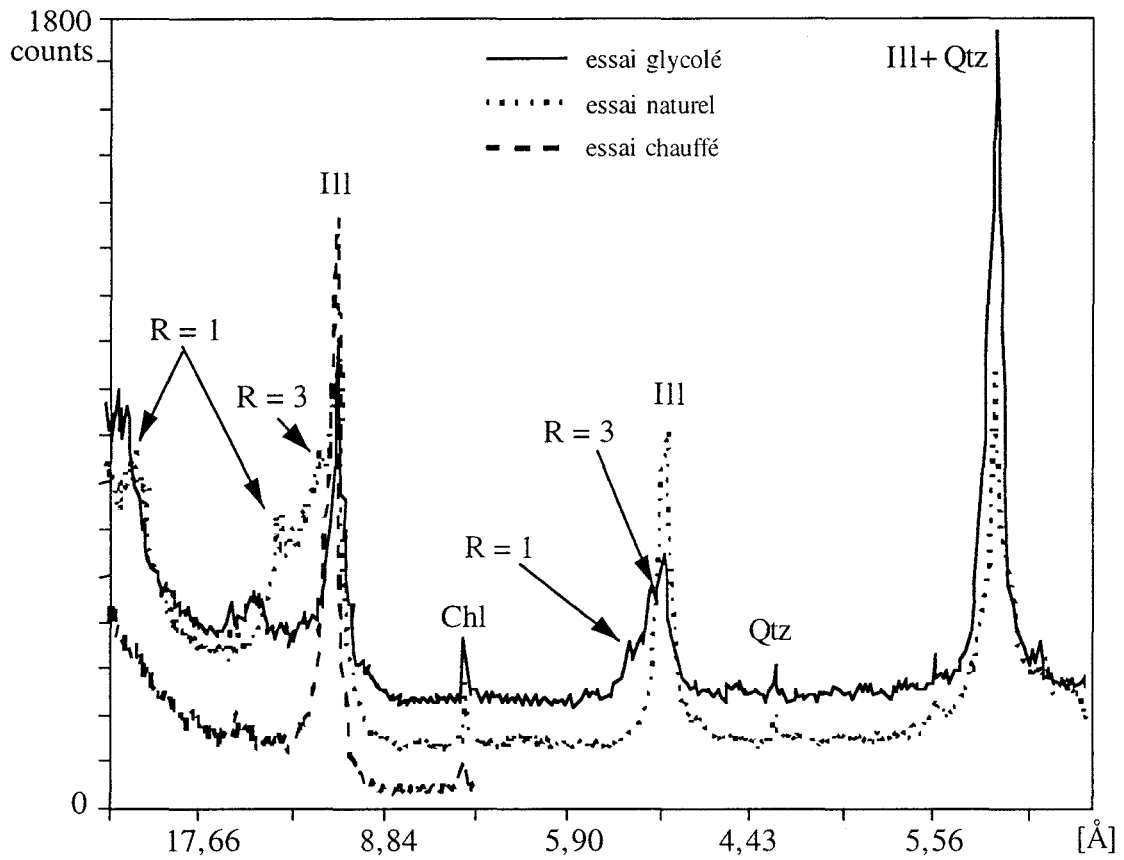


Figure 37 a : Exemple d'un diffractogramme obtenu pour l'échantillon SUBA11. Ill : illite ; Chl : chlorite ; Qtz : quartz ; R=1 : IS de type R1 ; R=3 : IS de type R3.

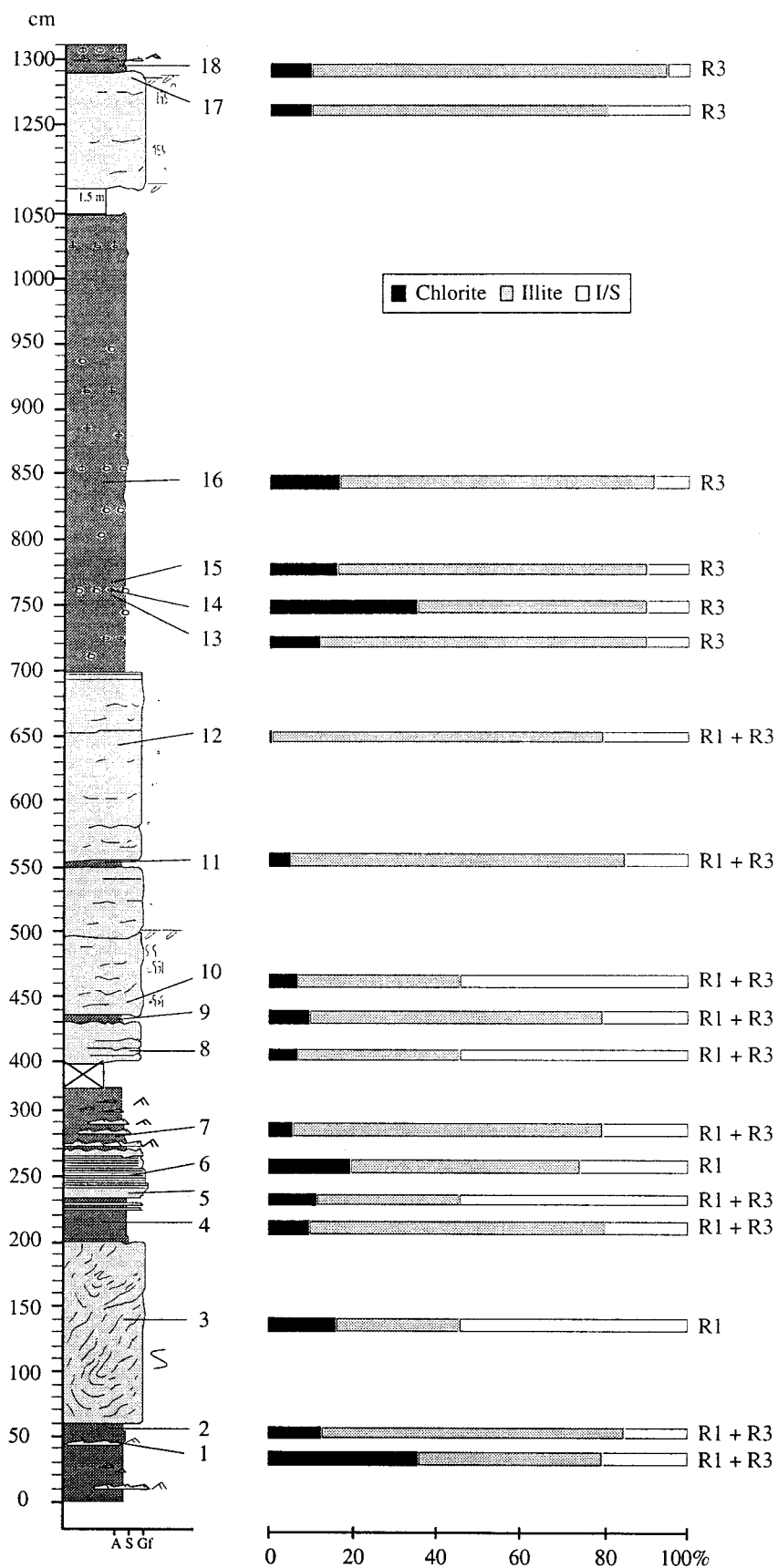


Figure 37 b : Coupe de Balmaseda, complexe Supra-Urgonien (SUBA). Lithologie et minéralogie des argiles

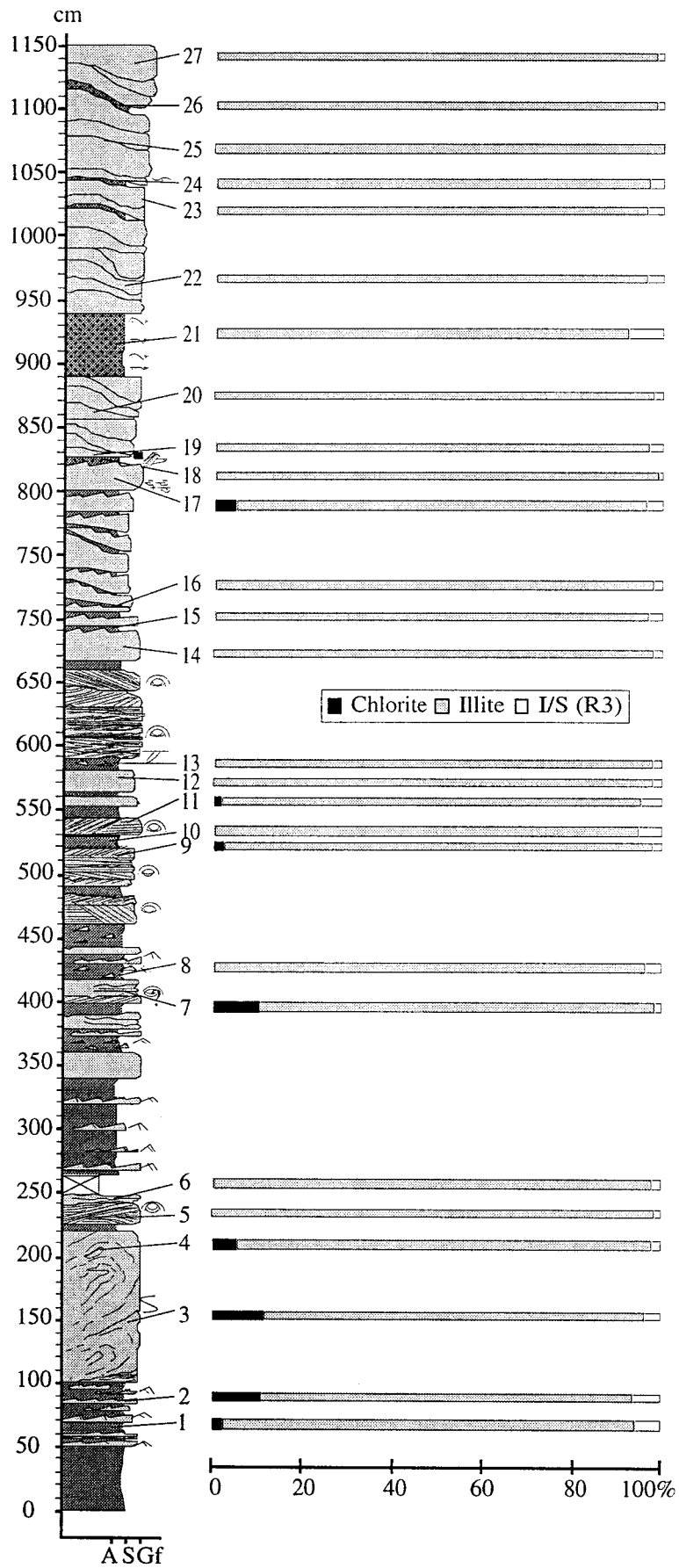


Figure 38 : Coupe de Gordexola, complexe Supra-Urgonien (SUGO). Lithologie et minéralogie des argiles.

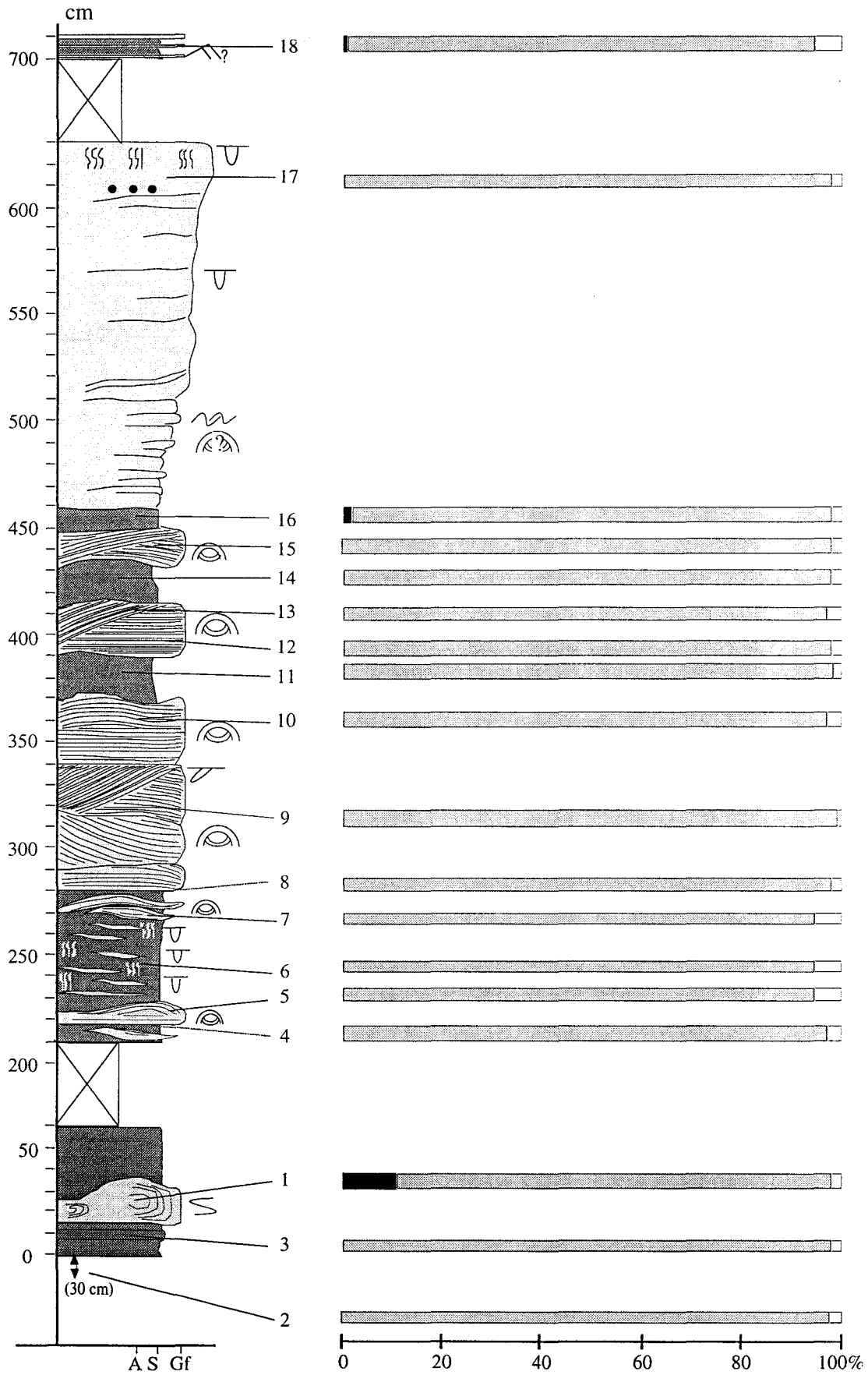


Figure 39 : Coupe d'Orozko, complexe Supra-Urgonien (SUOR). Lithologie et minéralogie des argiles.

b) Coupe de Gordexola (SUGO)

Les diagrammes de diffraction RX réalisés sur la fraction argileuse décarbonatée de 27 échantillons (18 grès et 9 shales) de Gordexola montrent la présence d'illite, d'interstratifiés illite/smectite (R3) et de manière très locale de chlorite (Fig. 38). Les résultats témoignent de l'homogénéité du cortège argileux le long de la coupe. L'illite représente 80 à 100% de la fraction argileuse, la chlorite 0 à 10% et les IS 0 à 10%.

Les échantillons de cette coupe présentent donc un cortège argileux très homogène. Aucune variation significative n'est à noter vis à vis de la lithologie ni du faciès sédimentaire.

c) Coupe d'Orozko (SUOR)

Dans les 18 échantillons (6 shales, 4 grès silteux et 8 grès) prélevés sur la coupe d'Orosko des illites, chlorites et interstratifiés illite/smectite de type R3 sont présents au sein de la fraction décarbonatée < 2 μm (Fig. 39). La chlorite est présente très localement en faible proportion. La composition de la fraction argileuse se caractérise par 80 à 90% d'illite, 5 à 10% d'IS R3 et 0 à 10% de chlorite. Aucune variation ne paraît liée au type de lithologie ou au faciès sédimentaire.

d) Comparaison des trois coupes

Les coupes du Supra-Urgonien levées à Orozko et Gordexola présentent un cortège argileux globalement homogène. Il y a peu de différences entre les grès et les shales. Le cortège argileux est majoritairement composé d'illite, et d'interstratifiés IS de type R3 peu abondants. On peut noter la présence sporadique de chlorite dans certains grès, principalement dans les échantillons de la coupe de Gordexola. La coupe de Balmaseda se différencie nettement de ses équivalentes latérales : on y observe les deux types d'interstratifiés illite/smectite R1 et R3, et un plus fort pourcentage de chlorite, qui est présente dans l'ensemble des échantillons. Le pourcentage de la chlorite paraît indépendant de la lithologie.

III.3.2 Wealdien

a) Coupe de Gordexola

L'étude concerne l'ensemble la coupe (Fig. 40) ainsi que le détail des deux parties A et B (Figs. 41 et 42). Au total, ont été analysés 32 shales, 45 grès et 1 échantillon calcaire.

Le cortège argileux se compose d'illite, d'interstratifiés illite/smectite de type R3 et de chlorite.

Les figures 40, 41 et 42 montrent que le pourcentage en chlorite est plus élevé dans les grès que dans les shales. Il atteint jusqu'à 90% de la fraction argileuse dans les grès alors que dans les shales il n'excède jamais 20%. Les échantillons argileux qui correspondent aux numéros 25 et 27 (fig. 40) ne sont pas pris en compte en raison de leur particularité, ils correspondent à des zones de cisaillement.

La proportion de chlorite augmente avec la granularité des grès et l'épaisseur des bancs gréseux. Cela est net sur la coupe générale, ainsi que sur les coupes détaillées. Cette variation est particulièrement nette sur la section détaillée entre 140 et 210 cm (Fig. 41); l'échantillon 17 correspond au sommet de cette séquence grano- et strato-croissante et présente dans sa fraction inférieure à 2 μ m 90% de chlorite. Au sein d'une succession de lobes progradants (fig. 42), entre 55 et 105 cm, la même constatation s'impose : le pourcentage de chlorite croît de façon parallèle à la taille du grain et est le plus élevé au sommet de la séquence.

On note par ailleurs la très faible proportion d'interstratifiés illite/smectite. Le pourcentage de ces interstratifiés atteint au maximum 10 à 15%. Le reste du cortège argileux se compose d'illite.

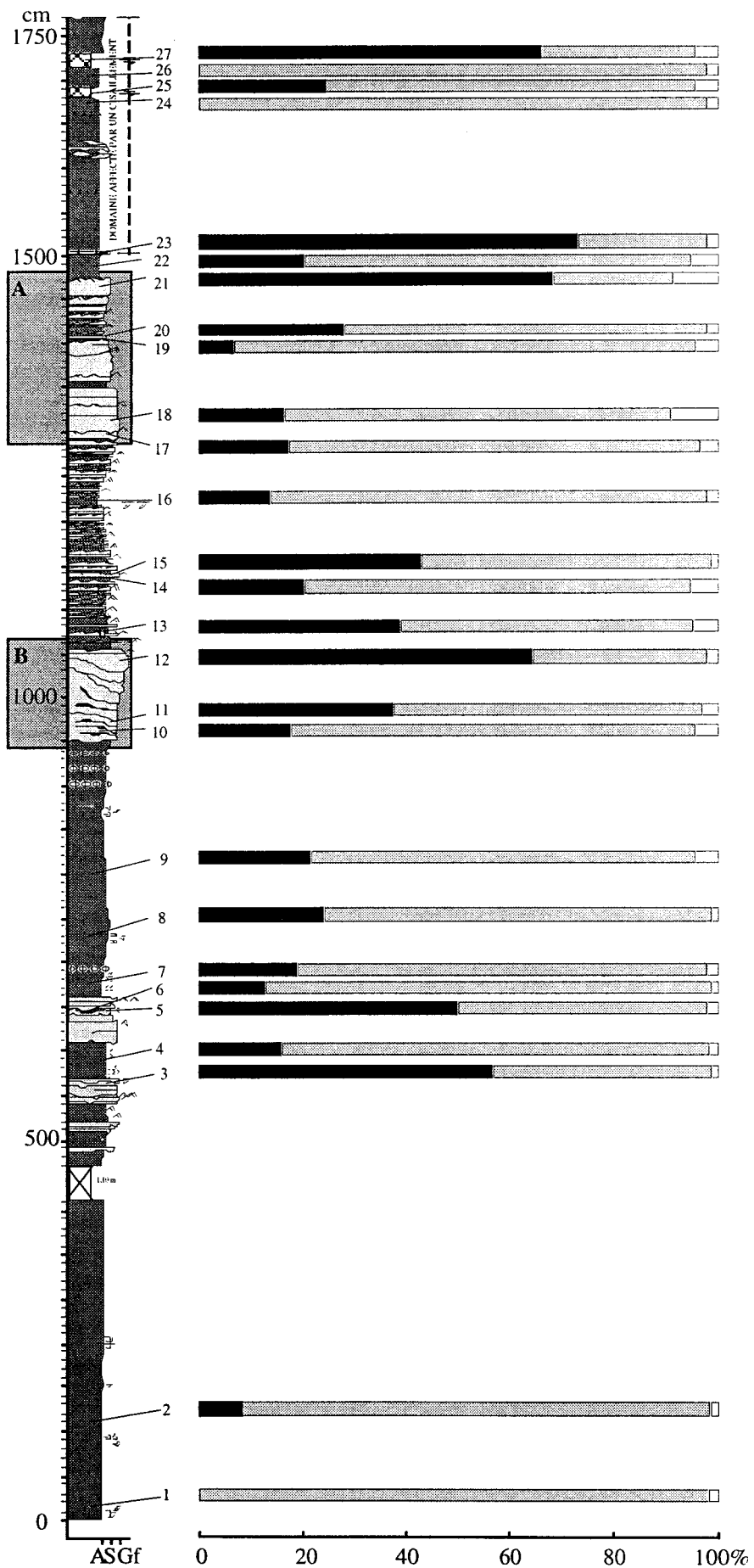


Figure 40 : Coupe de Gordexola, complexe Wealdien (WGO). Lithologie et minéralogie des argiles.

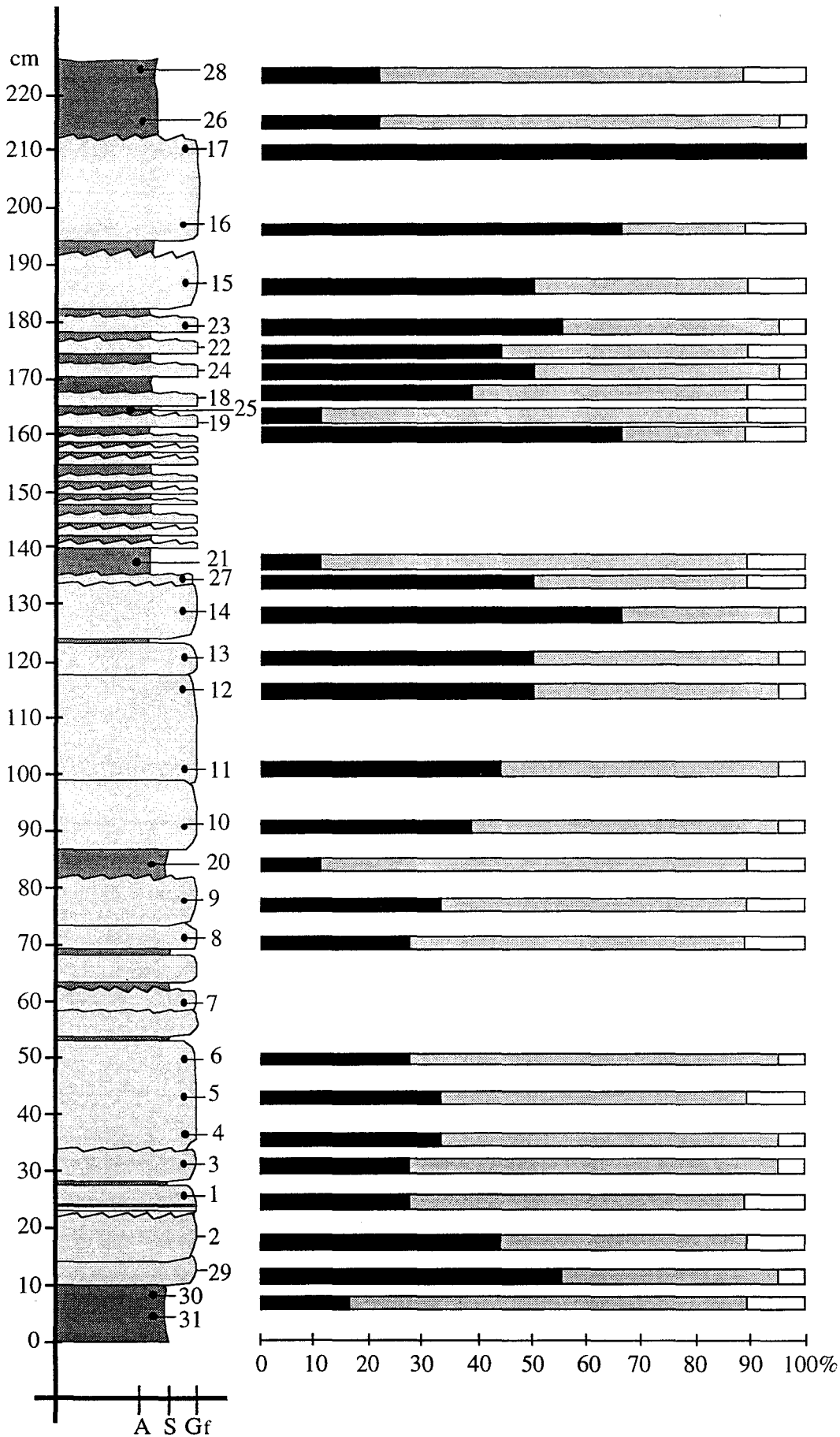


Figure 41 : Coupe détaillée A de Gordexola, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles. (Localisation voir Fig. 40)

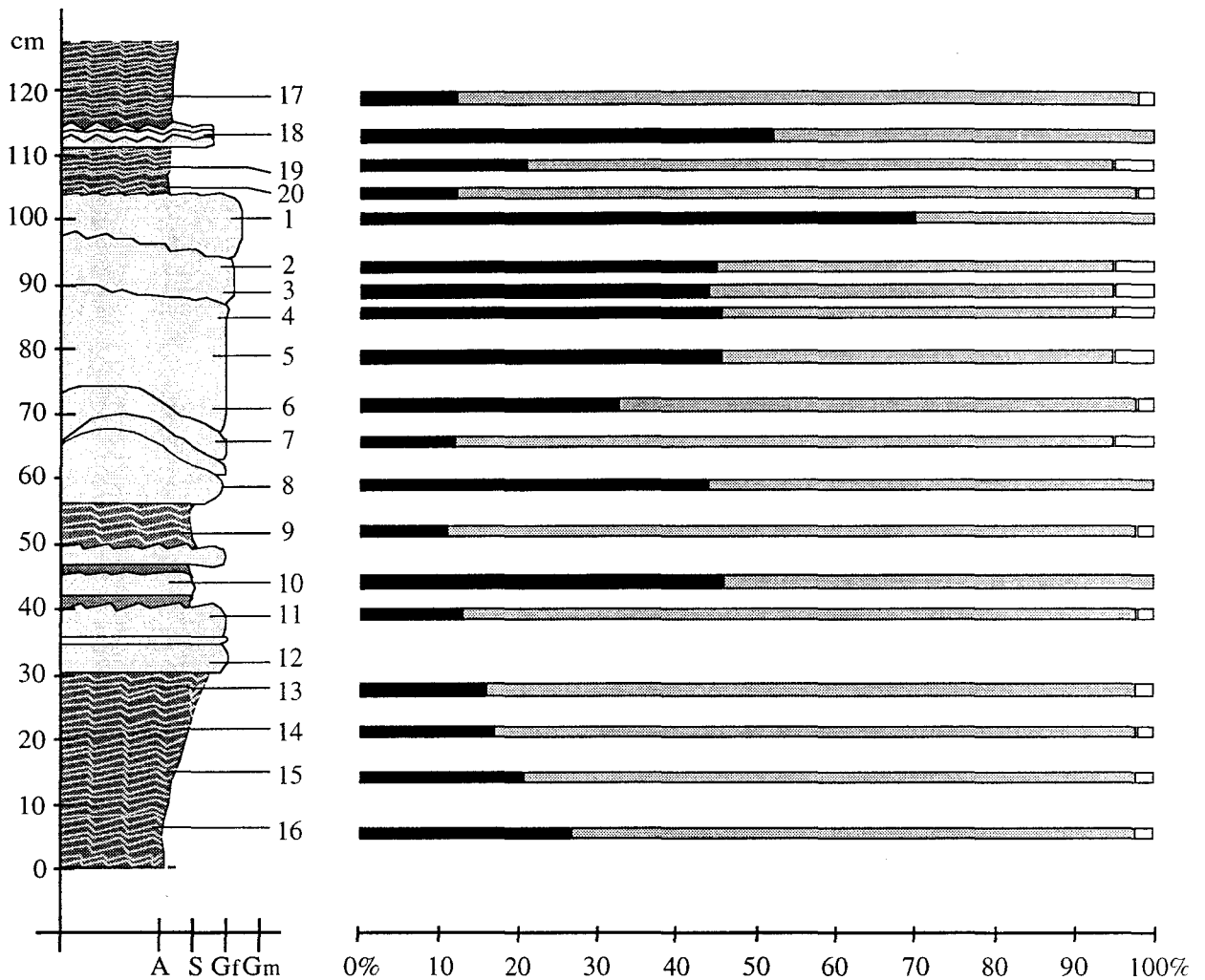


Figure 42 : Coupe détaillée B de Gordexola, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles. (Localisation voir Fig. 40).

b) Coupe d'Orozko

Comme à Gordexola, la fraction argileuse étudiée concerne la coupe générale (Fig. 43 a) ainsi que la portion détaillée (Fig. 44). Au total 15 shales, 36 grès et 3 calcaires ont été analysés. Le cortège argileux se compose d'illite, d'interstratifiés illite/smectite de type R3 et de chlorite et présente des variations similaires à celles observées à Gordexola (Fig. 40). Le pourcentage en IS est très faible voir nul. Le pourcentage en chlorite est plus élevé dans les grès que dans les shales (Fig. 43 b). Une corrélation positive entre l'abondance de chlorite et la grano- strato-croissance des bancs gréseux est observée. Les calcaires présentent également une forte proportion de chlorite.

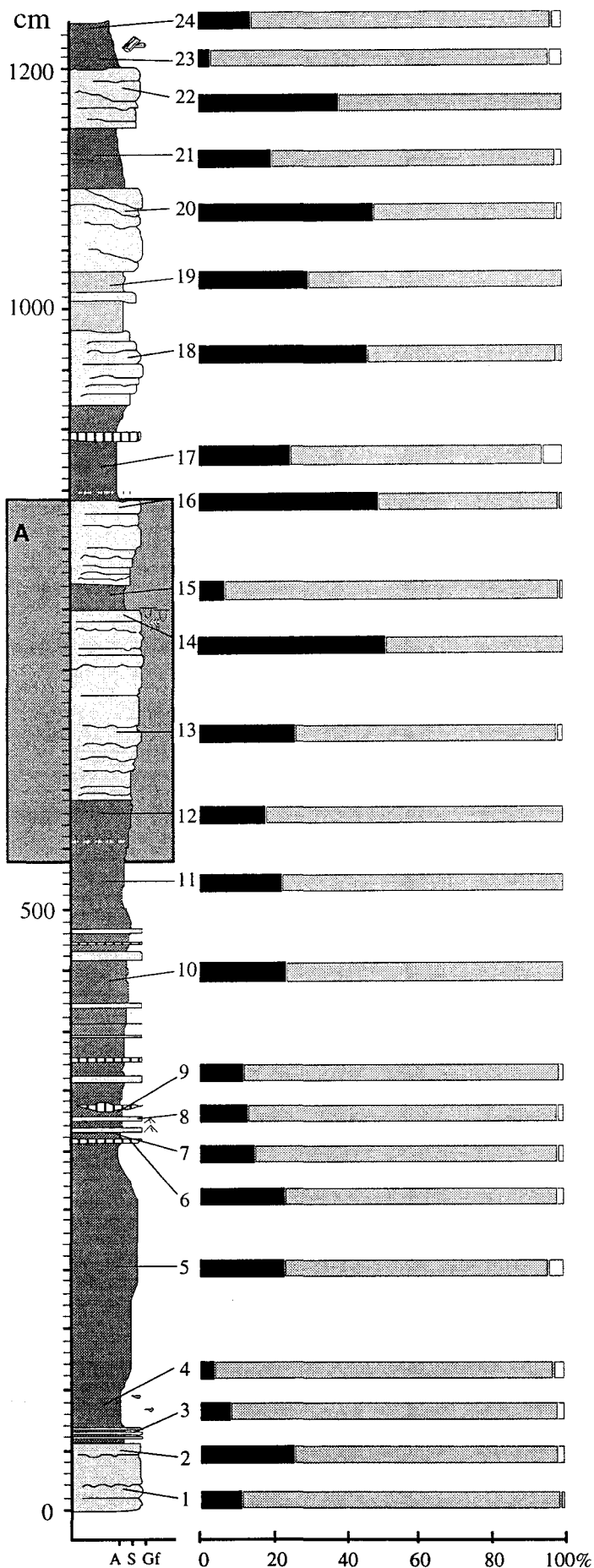


Figure 43 a : Coupe d'Orozko, complexe Wealdien (WOR). Lithologie et minéralogie des argiles.

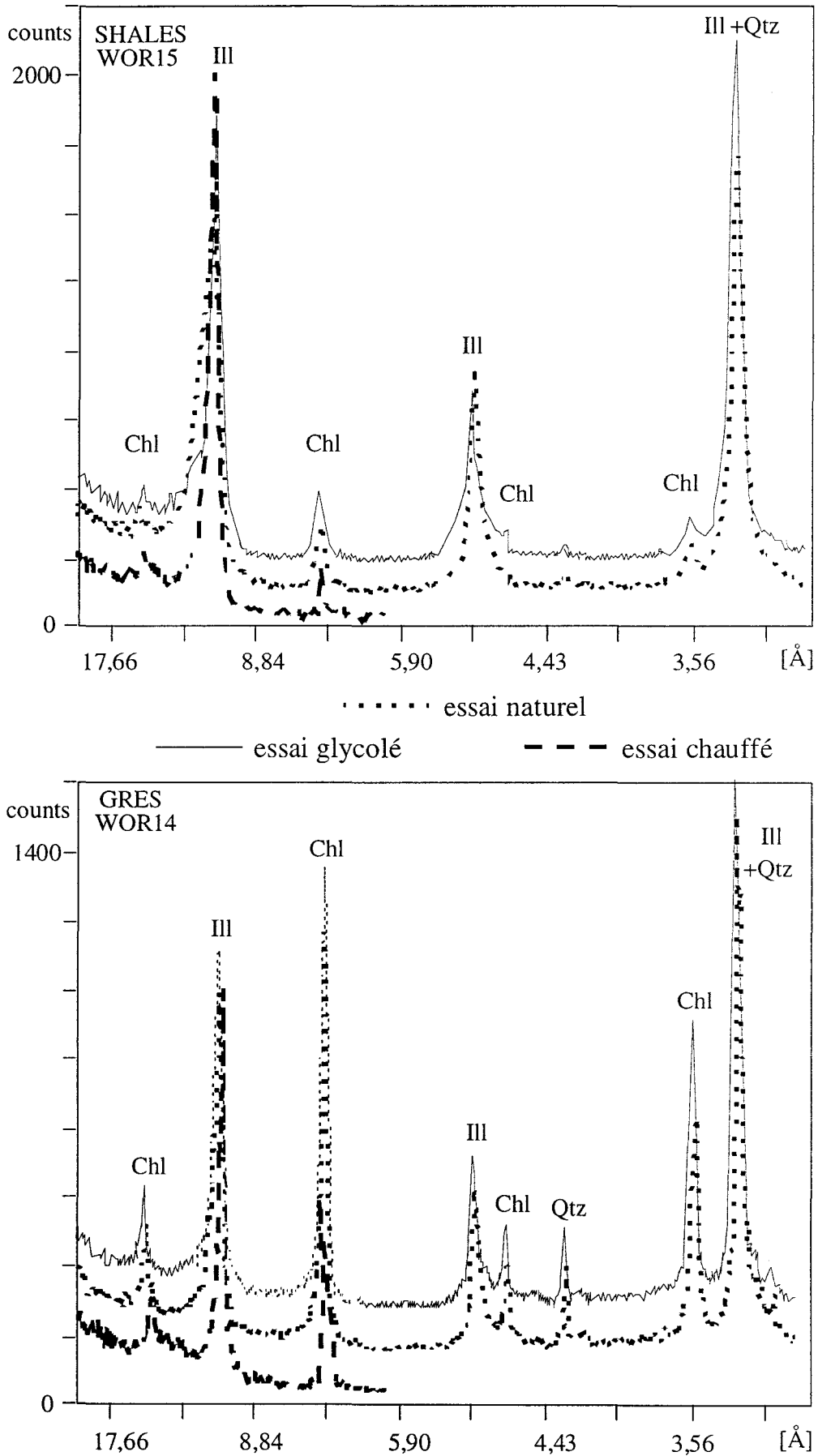


Figure 43 b : Exemple de deux diffractogrammes obtenus l'un pour un échantillon de shales WOR15 (en haut) et pour l'autre pour un échantillon de grès WOR14 (en bas). Ill : illite ; Chl : chlorite ; Qtz : quartz.

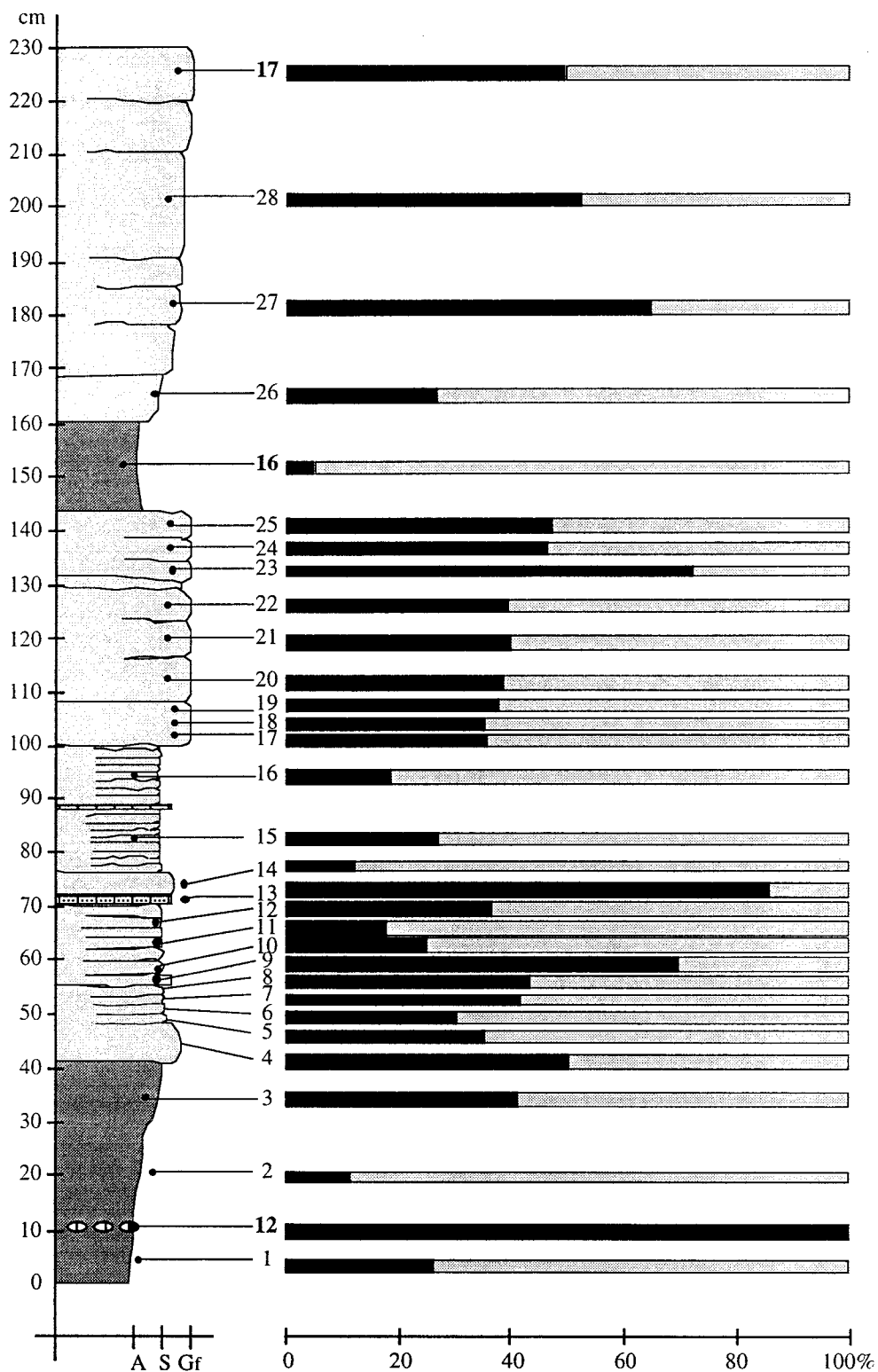


Figure 44 : Coupe détaillée A d'Orozko, complexe Wealdien. Lithologie et minéralogie des argiles. (Localisation voir Fig. 43)

c) Comparaison des deux coupes

L'analyse des deux coupes levées dans le complexe Wealdien révèle des résultats très similaires d'un point de vue de la minéralogie des argiles. Les interstratifiés IS de type R3 et

l'illite représentent environ 85% de la fraction argileuse des shales, et varient entre 50% et 65% dans la fraction argileuse des grès. La chlorite domine le cortège argileux des grès, et augmente vers le sommet des séquences où le grain est plus grossier.

III.3.3 Résumé

La proportion d'interstratifiés IS est plus élevée dans les échantillons du complexe Supra-Urgonien que dans ceux du complexe Wealdien. Elle atteint 20% dans les premiers et ne dépasse pas 10% dans les seconds. De plus, des IS de type R1 n'ont été mis en évidence qu'à Balmaseda dans le Supra-Urgonien.

Si on compare la minéralogie des argiles des trois coupes du Supra-Urgonien et des deux coupes du complexe Wealdien, on note un gradient Ouest-Est depuis la bordure occidentale du bassin vers sa partie centrale. Dans le complexe Supra-Urgonien, le gradient est exprimé par la présence combinée et en proportion significative de R3 et R1 à l'Ouest, alors qu'au centre à Orozko, seuls sont présents les IS de type R1 avec un pourcentage très faible. Dans le complexe Wealdien, les IS existent en très faible proportion à Gordexola et sont quasi-absents à Orozko.

Dans le Supra-Urgonien, la chlorite n'est présente de manière significative que dans les grès et shales de Balmaseda. Dans le complexe Wealdien, la chlorite est le minéral qui domine dans les échantillons gréseux des deux coupes étudiées, et ce principalement au sommet des séquences grano- strato-croissante.

III.4 COMPOSITION CHIMIQUE DE LA ROCHE TOTALE

Les analyses chimiques par ICP-MS ont été réalisées sur la roche totale et correspondent à la mesure des éléments majeurs et traces. L'ensemble des résultats est présenté en annexe IV.

III.4.1 But de l'étude.

Les variations de composition chimique des roches étudiées sont directement liées à des variations de composition minéralogique. Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, les échantillons étudiés ont une composition minéralogique qui varie d'une part avec la lithologie, d'autre part avec la présence de minéraux d'origine diagénétique.

Dans le but de mieux comprendre l'influence diagénétique sur la composition chimique des roches étudiées, il a paru utile dans un premier temps d'effectuer des calculs de corrélation entre éléments ainsi que des analyses en composantes principales sur l'ensemble des analyses. Ces deux approches devraient permettre de distinguer les différentes phases, notamment argileuses, pouvant expliquer les variations de compositions chimiques.

La plupart des minéraux argileux ne contiennent que très peu de Ca et de Na. Pour Ataman (1967), ces éléments, même dosés dans la fraction inférieure à 2 μ m, ne seraient pas liés aux argiles mais proviendraient respectivement des carbonates (Ca) et des feldspaths (Na) résiduels dans la fraction fine. Si, Al, Fe, Mg et K sont donc les principaux éléments constitutifs des minéraux argileux.

L'attribution des éléments traces aux différentes phases minérales est plus complexe. Toutefois, de nombreux auteurs ont pu montrer que certains éléments traces peuvent être associés à un type de minéral argileux précis, soit en fonction de la nature des roches mères, soit du milieu de genèse sédimentaire. En effet, l'illite peut souvent contenir du chrome (Decarreau, 1974), du lithium (Mosser, 1979), du cobalt, cuivre, nickel, plomb (Hirst, 1962) : la chlorite quant à elle peut incorporer Mn²⁺, Ni²⁺, et Cr³⁺ (Caillière *et al.*, 1982). Les principaux éléments traces liés aux smectites sont quant à eux, Mn²⁺, Cr²⁺ (Caillière *et al.*, 1982), Li²⁺ (Tardy *et al.*, 1972), Co, Ni, Cu, Pb (Hirst, 1962). D'autre part il est bien établi que Mn et Sr sont préférentiellement associés aux carbonates (dans Tucker, 1982).

a) Calcul des coefficients de corrélation

Les coefficients de corrélation entre éléments, calculés pour l'ensemble des échantillons du Supra-Urgonien et du Wealdien, sont présentées dans le tableau 1 ; 15 analyses de roches totales proviennent de la coupe de Balmaseda, 17 de Gordexola et enfin 13 d'Orozko.

Certains éléments montrent de bonnes corrélations :

- SiO₂ est corrélé négativement à MgO, Fe₂O₃, et Ni pour les échantillons du Supra-Urgonien et ceux du Wealdien. Dans ce dernier cas, SiO₂ est également anti-corrélé à Al₂O₃, K₂O, BaO, P₂O₅ et à un certain nombre d'éléments traces.

Cette anticorrélation de SiO₂ par rapport aux éléments qui constituent les argiles est liée à la présence en grande quantité de quartz dans les grès alors que les phyllosilicates sont plus abondants dans les lithologies argilo-silteuses.

- Al₂O₃, TiO₂, K₂O et BaO apparaissent tous être positivement corrélés aux éléments

traces, V, Cr, Sc, Y, Mn.

Le comportement identique de Al₂O₃ et de K₂O peut s'expliquer par leur présence au sein de la structure des illites et des muscovites. Le titane et baryum ne sont pas des constituants majeurs de la charpente silicatée des illites mais peuvent se substitués (Ti avec Al et Ba avec K).

- les teneurs en CaO ont de bons coefficients de corrélations avec celles en Sr, Co et Mn pour les échantillons du Supra-Urgonien. L'association de ces éléments est à rattacher à la fraction carbonatée du sédiment, qui est significative dans les grès du Supra-Urgonien.

Cette bonne corrélation entre Sr et CaO n'est pas observée pour les échantillons du Wealdien probablement parce que la fraction carbonatée y est négligeable.

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	TiO2	BaO	P2O5	Na2O	K2O	Sr	Ba	V	Ni	Co	Cr	Zn	Cu	Sc	Y	Zr	Mn	
SiO2	1																						
Al2O3	-0,43	1																					
MgO	-0,67	-0,07	1																				
CaO	-0,42	-0,33	0,12	1																			
Fe2O3	-0,67	-0,11	0,94	0,12	1																		
											SUPRA-URGONIEN												
TiO2	-0,21	0,83	-0,17	-0,41	-0,19	1																	
BaO	-0,43	0,97	-0,08	-0,30	-0,11	0,78	1																
P2O5	-0,50	0,34	0,23	0,22	0,22	0,14	0,36	1															
Na2O	0,50	-0,22	-0,42	-0,10	-0,45	-0,20	-0,23	0,23	1														
K2O	-0,35	0,97	-0,13	-0,33	-0,15	0,78	0,98	0,28	-0,22	1													
Sr	-0,52	-0,06	0,04	0,94	0,05	-0,15	-0,03	0,31	-0,09	-0,07	1												
Ba	-0,44	0,98	-0,06	-0,31	-0,09	0,78	0,99	0,31	-0,28	0,98	-0,05	1											
V	-0,54	0,96	0,06	-0,26	0,03	0,76	0,95	0,28	-0,42	0,94	-0,02	0,97	1										
Ni	-0,75	0,01	0,72	0,44	0,75	-0,13	0,02	0,50	-0,44	-0,06	0,40	0,02	0,15	1									
Co	0,08	-0,12	-0,05	0,03	-0,03	-0,17	-0,13	0,26	0,31	-0,12	0,00	-0,11	-0,14	0,02	1								
Cr	-0,49	0,94	0,04	-0,27	-0,02	0,78	0,93	0,32	-0,36	0,92	-0,04	0,95	0,97	0,15	-0,05	1							
Zn	-0,20	0,14	0,27	-0,14	0,33	0,19	0,16	0,02	-0,59	0,11	-0,15	0,13	0,27	0,46	-0,14	0,27	1						
Cu	-0,42	0,57	0,26	-0,20	0,24	0,43	0,56	0,13	-0,60	0,52	-0,09	0,59	0,69	0,42	-0,12	0,69	0,63	1					
Sc	-0,51	0,92	0,07	-0,27	0,05	0,72	0,92	0,39	-0,31	0,90	-0,03	0,94	0,94	0,17	0,16	0,95	0,25	0,64	1				
Y	-0,33	0,77	-0,03	-0,31	-0,02	0,90	0,78	0,14	-0,44	0,74	-0,09	0,79	0,80	0,09	-0,19	0,81	0,41	0,59	0,77	1			
Zr	-0,04	0,37	-0,11	-0,31	-0,05	0,78	0,37	-0,06	-0,31	0,34	-0,17	0,35	0,36	-0,09	-0,20	0,36	0,30	0,24	0,33	0,77	1		
Mn	-0,25	-0,39	0,24	0,54	0,33	-0,33	-0,33	0,09	-0,39	-0,39	0,39	-0,36	-0,26	0,53	0,00	-0,28	0,32	-0,07	-0,25	-0,09	0,35	1	

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	K2O	TiO2	BaO	P2O5	Na2O	Sr	Ba	V	Ni	Co	Cr	Zn	Cu	Sc	Y	Zr	Mn	
SiO2	1																						
Al2O3	-0,90	1																					
MgO	-0,71	0,39	1																				
CaO	-0,10	-0,14	0,14	1																			
Fe2O3	-0,50	0,14	0,94	0,04	1																		
											WEALDIEN												
K2O	-0,76	0,94	0,15	-0,12	-0,14	1																	
TiO2	-0,53	0,77	-0,12	-0,10	-0,35	0,87	1																
BaO	-0,74	0,89	0,20	-0,09	-0,10	0,96	0,82	1															
P2O5	-0,83	0,66	0,79	0,12	0,60	0,51	0,30	0,53	1														
Na2O	0,06	0,26	-0,52	-0,34	-0,62	0,40	0,61	0,35	-0,19	1													
Sr	-0,73	0,78	0,20	0,37	-0,10	0,84	0,78	0,84	0,53	0,28	1												
Ba	-0,72	0,88	0,20	-0,09	-0,10	0,95	0,80	0,99	0,52	0,34	0,84	1											
V	-0,93	0,98	0,49	-0,11	0,24	0,92	0,71	0,89	0,72	0,16	0,77	0,87	1										
Ni	-0,03	-0,06	0,19	-0,02	0,21	-0,14	-0,17	-0,12	0,10	-0,09	-0,12	-0,10	-0,03	1									
Co	-0,41	0,08	0,77	0,24	0,78	-0,10	-0,24	0,01	0,48	-0,47	0,04	0,00	0,18	0,38	1								
Cr	-0,75	0,93	0,17	-0,16	-0,06	0,94	0,82	0,91	0,47	0,29	0,77	0,90	0,91	-0,12	-0,07	1							
Zn	-0,20	0,01	0,47	-0,04	0,54	-0,16	-0,35	-0,15	0,25	-0,19	-0,15	0,08	0,51	0,46	-0,11	1							
Cu	-0,68	0,71	0,35	-0,10	0,14	0,69	0,64	0,71	0,61	0,32	0,61	0,68	0,75	0,17	0,28	0,65	0,10	1					
Sc	-0,80	0,94	0,25	-0,12	-0,03	0,97	0,83	0,95	0,60	0,30	0,82	0,94	0,94	-0,08	-0,01	0,93	-0,07	0,76	1				
Y	-0,69	0,78	0,17	0,07	-0,10	0,83	0,90	0,81	0,56	0,36	0,83	0,79	0,78	-0,07	-0,03	0,80	-0,18	0,72	0,85	1			
Zr	0,17	-0,07	-0,35	0,07	-0,33	-0,01	0,36	-0,02	-0,26	0,27	0,09	-0,06	-0,11	-0,18	-0,22	0,14	-0,41	-0,05	-0,02	0,31	1		
Mn	0,05	-0,16	0,08	0,31	0,10	-0,10	-0,13	0,07	-0,10	-0,36	0,10	0,13	-0,11	-0,07	0,30	-0,07	-0,08	-0,14	-0,10	-0,13	-0,09	1	

Tableau 1 : Coefficients de corrélation obtenus par analyses en composantes principales sur l'ensemble des échantillons du Supra-Urgonien et sur l'ensemble des échantillons du Wealdien.

b) Analyses en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est basée sur les corrélations linéaires qui existent entre les variables. Dans notre cas, cette méthode permet de remplacer les pourcentages en poids d'oxyde et en ppm d'un ensemble de données chimiques par de nouveaux paramètres. Généralement, les deux premiers paramètres dénommés F1 et F2, expliquent l'essentiel des variations de composition au sein du groupe de variables d'analyses. Les projections correspondant aux éléments chimiques et aux roches totales sont représentées graphiquement par l'association du facteur F1 et F2. Sur ces diagrammes est reportée la contribution de chaque élément (ou roche) dans le paramètre F1 et F2. On observe ainsi le poids de chaque élément (ou roche) sur la variabilité du groupe d'analyses.

- Le Supra-Urgonien

La première projection (Fig. 45) différencie bien les grès des shales. F1 et F2 contribuent conjointement à cette différenciation. Sur la deuxième projection où les éléments chimiques sont présentés, trois ensembles peuvent être déterminés :

- Al_2O_3 , BaO et K_2O
- SiO_2 , Na_2O
- Fe_2O_3 , MgO, SrO, CaO

En considérant toutes les données (pétrographiques et minéralogiques) recueillies, il est possible d'interpréter les regroupements obtenus sur cette projection. En effet, le premier ensemble d'éléments (Al_2O_3 , BaO et K_2O) correspond aux minéraux illitiques (les feldspaths potassiques ne représentant qu'une faible fraction de la roche totale ; $\ll 10\%$), SiO_2 et Na_2O aux minéraux silicatés détritiques, quartz et feldspaths sodiques, et Fe_2O_3 , MgO, SrO, CaO aux minéraux carbonatés (dolomite, ankérite, calcite) ainsi qu'aux oxydes de fer associés.

La combinaison des facteurs F1 et F2 permet donc de distinguer les rôles de la lithologie et de la cimentation (Fig. 46) dans l'acquisition des compositions chimiques totales.

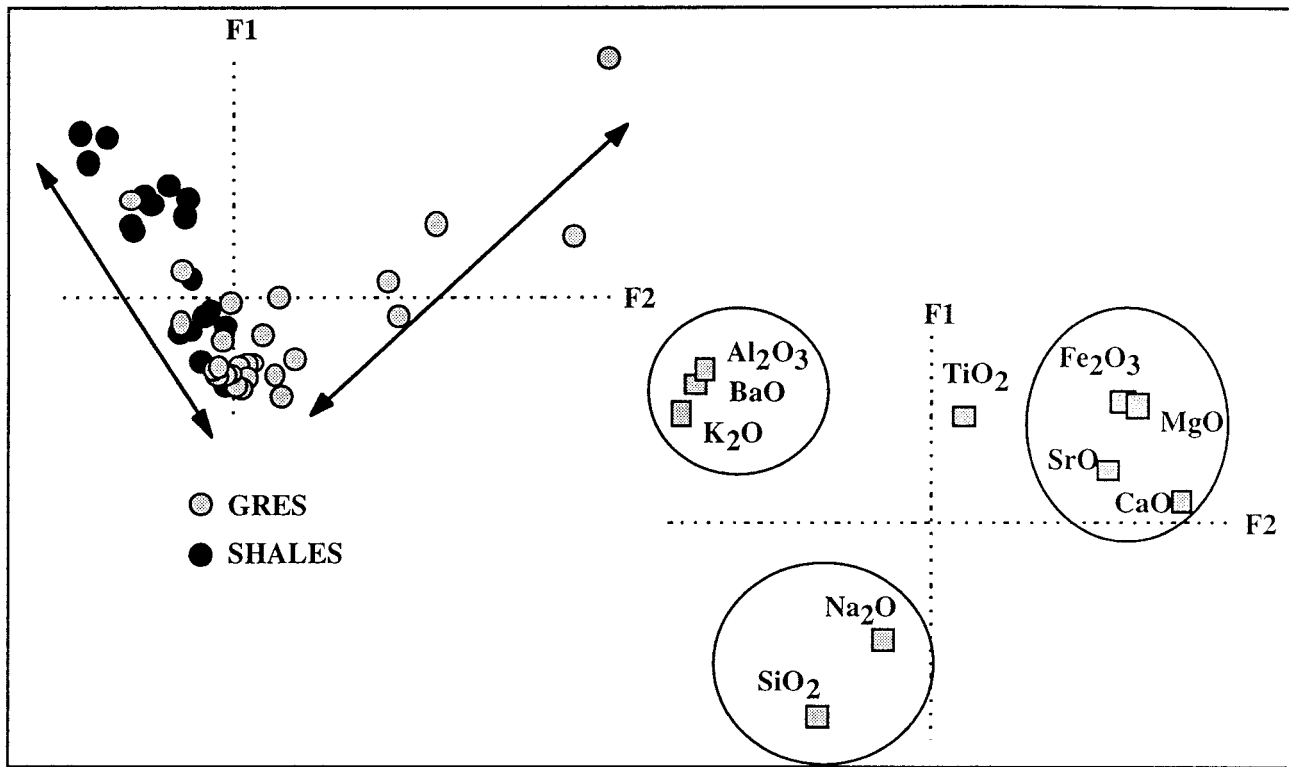


Figure 45 : Projections factorielles F1-F2 correspondant à une ACP effectuée sur les échantillons du Supra-Urgonien (haut) et sur les éléments analysés dans ces échantillons (bas).

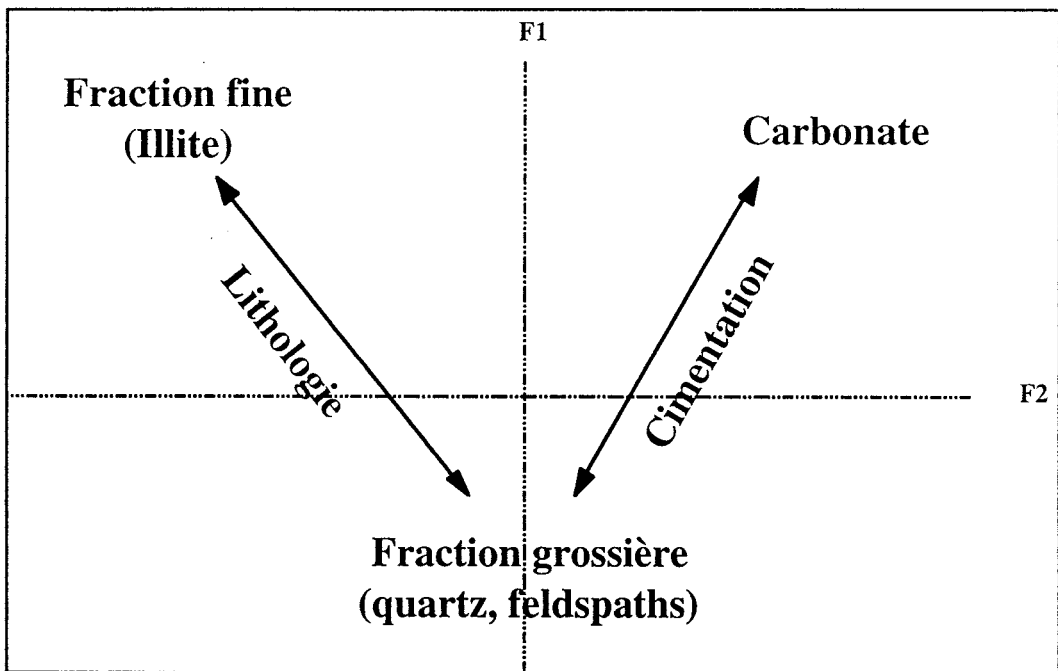


Figure 46 : Diagramme interprétatif des résultats obtenus en ACP pour le Supra-Urgonien.

- Le Wealdien

Une étude comparable a été réalisée sur les échantillons prélevés dans le complexe Wealdien (Fig. 47). La première des projections permet de bien différencier les grès et les shales. Trois ensembles peuvent être déterminés :

- Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 et BaO
- Fe_2O_3 , MgO et Mn_3O_4
- SiO_2

Si on compare les deux projections en utilisant les données pétrographiques et minéralogiques il est possible d'interpréter les regroupements observés de la manière suivante. Les éléments Al_2O_3 , BaO , TiO_2 et K_2O correspondent probablement aux minéraux illitiques et aux minéraux lourds, et SiO_2 au quartz. La différence par rapport aux résultats du complexe Supra-Urgonien, concerne le groupe d'éléments constitué par Fe_2O_3 , MgO , (SrO), CaO , Na_2O et Mn_3O_4 . En effet, ces éléments sont ici beaucoup plus dispersés. Ceci peut être lié au fait que Fe_2O_3 et MgO ne sont plus entièrement rattachés à la fraction carbonatée de la roche mais à la fraction chloritique secondaire.

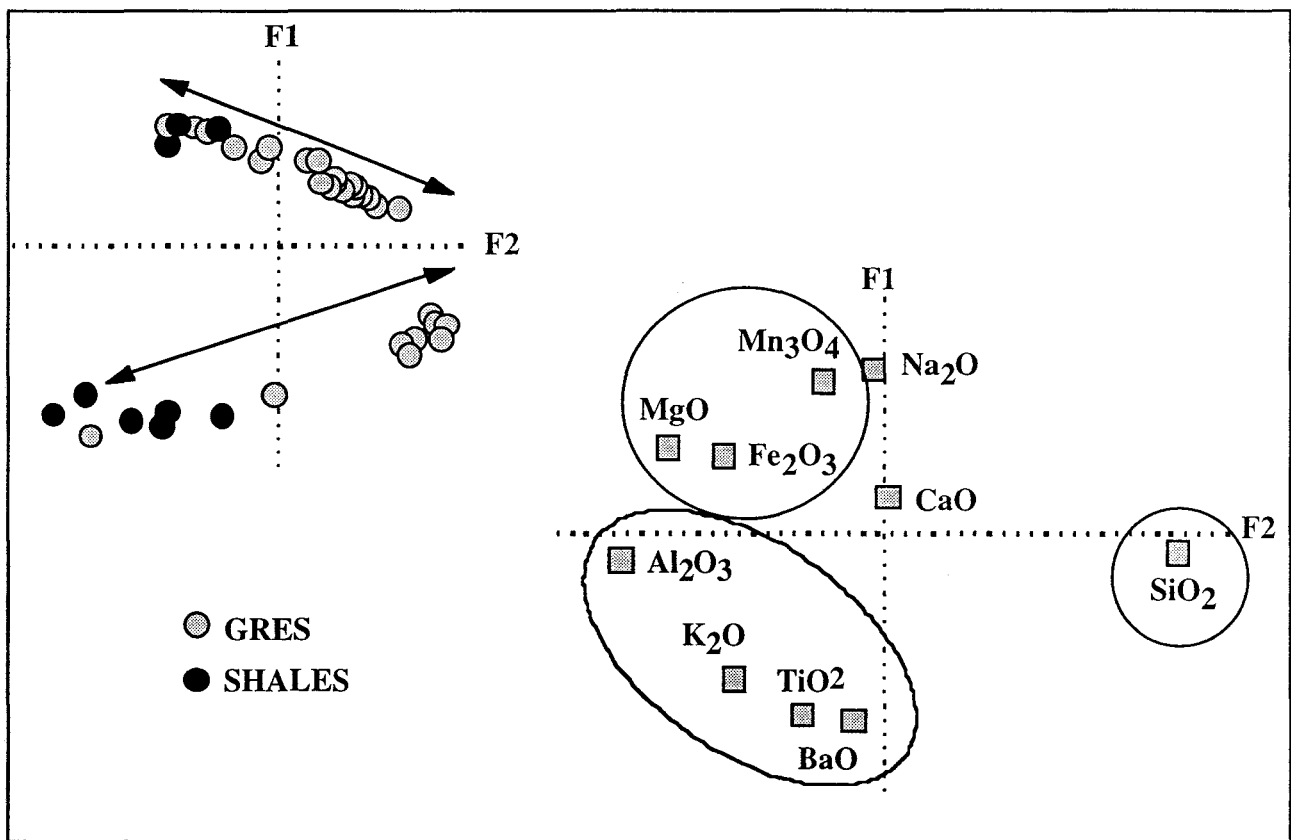


Figure 47 : Projections factorielles F1F2 correspondantes à une ACP faite sur les échantillons du Wealdien (haut) et sur les éléments analysés dans ces échantillons (bas).

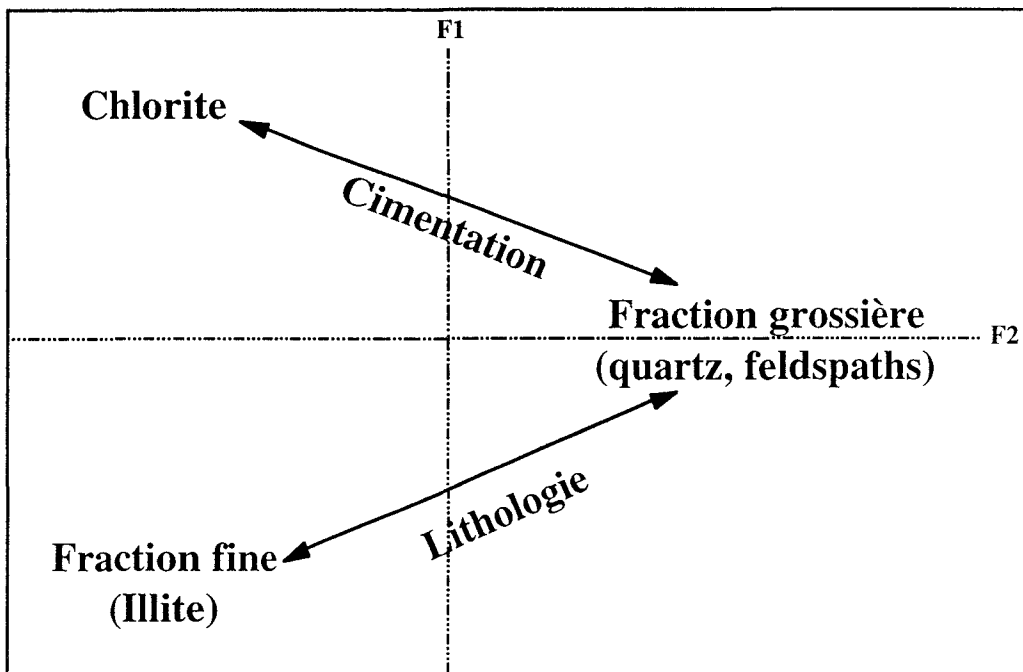


Figure 48: Diagramme interprétatif des résultats obtenus à partir des ACP sur les échantillons du Wealdien.

Ainsi, en regroupant l'ensemble des données dont nous disposons, nous pouvons établir que la conjonction des facteurs F1 et F2 permet de différencier dans un premier temps le facteur lithologie et dans un deuxième temps le facteur cimentation (Fig. 48).

Les résultats obtenus par ACP attestent donc d'une très forte similitude entre les échantillons des deux complexes en ce qui concerne la fraction silicatée primaire et illitique. Les différences observées correspondent aux différentes générations de cimentation (carbonatées ou chloritiques).

c) Evolution de la composition chimique de la roche totale le long des coupes étudiées

Les études en ACP ont montré que trois ensembles d'éléments géochimiques se distinguent. Le premier comprend Al_2O_3 et K_2O , le deuxième SiO_2 et Na_2O , et le troisième CaO , MgO et Fe_2O_3 . Afin de mieux comprendre l'évolution de ces éléments en fonction de la lithologie et du faciès sédimentaire, les variations de chaque élément ont été représentées le long des séquences sédimentaires sélectionnées (Figs. 49, 50, 51, 52 et 53).

Ces représentations ont été effectuées sur les trois coupes du Supra-Urgonien et sur deux coupes détaillées du Wealdien. Les variations de teneur de chaque élément n'étant pas de même ampleur, celles-ci ont été normalisées pour obtenir une échelle de 0 à 1.

Si on compare l'ensemble de ces représentations, plusieurs points communs peuvent être solignés:

- Al_2O_3 et K_2O évoluent similairement le long des coupes; ce sont les shales qui ont les teneurs plus importantes en Al_2O_3 et K_2O

- Fe_2O_3 et MgO et CaO présentent également des variations comparables dans les coupes du Supra-Urgonien ; dans le Wealdien CaO montre une évolution un peu différente de Fe_2O_3 et MgO .

- les grès sont plus riches en MgO , SiO_2 , CaO et Fe_2O_3 .

Les répartitions des groupes d'éléments sont la parfaite illustration des compositions minéralogiques des principaux faciès des deux complexes. En effet, ils marquent à la fois la prédominance des phases silicatées (SiO_2) primaires dans les grès, et la prédominance de la signature illitique (Al_2O_3 et K_2O) dans les shales. Par ailleurs, ceci permet également de souligner les évolutions diagénétiques dominantes telles que les cimentations carbonatées (CaO , Fe_2O_3 et MgO).

Le pas d'échantillonnage utilisé dans le Supra-Urgonien n'est pas véritablement assez dense pour observer une évolution au sein même des ensembles gréseux. Toutefois, les échantillons positionnés près et au sommet des séquences (ex : SUBA17-12, SUGO17, SUOR17) présentent les teneurs les plus élevées en CaO , Fe_2O_3 et MgO .

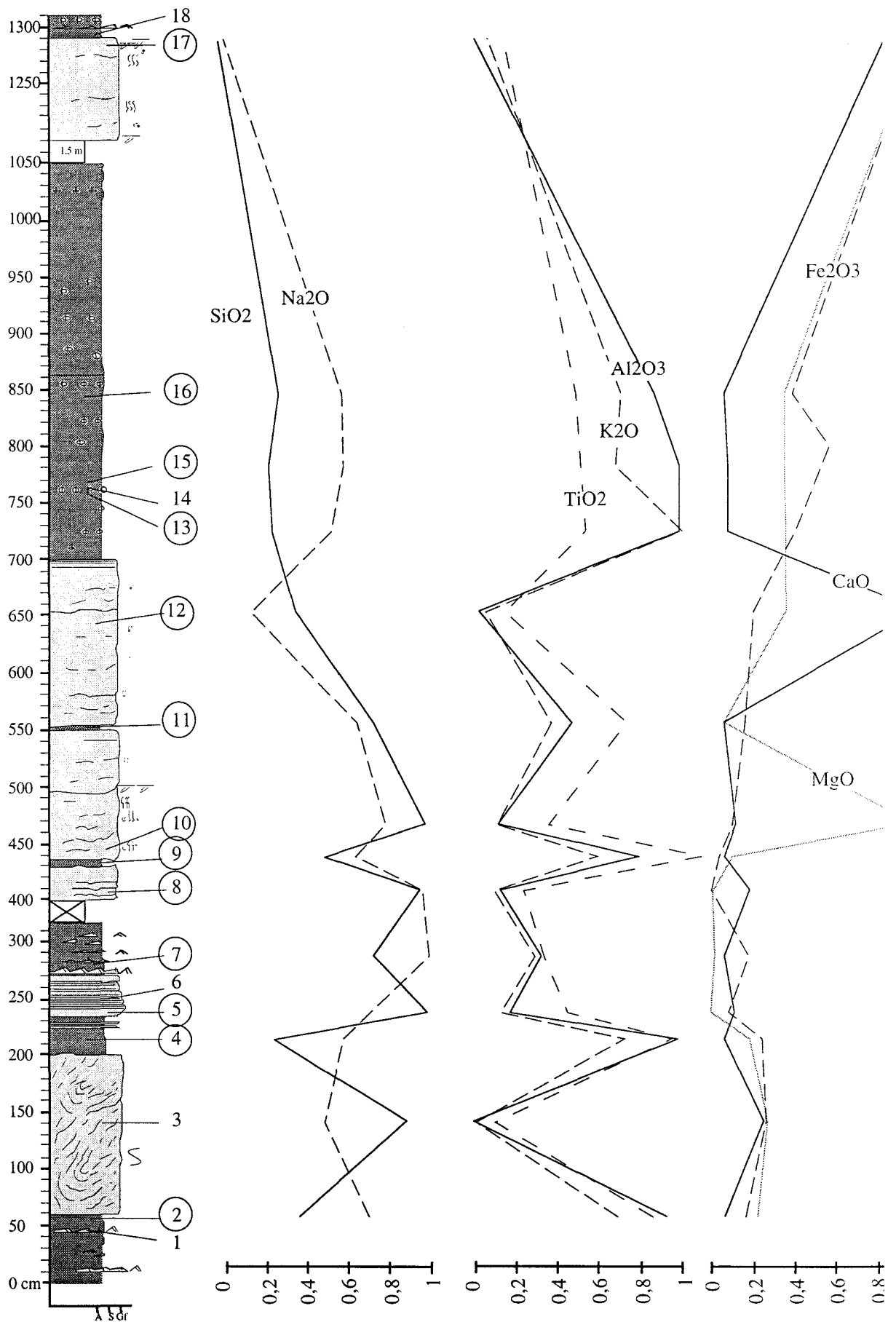


Figure 49 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe de Balmadesa (Supra-Urgonien). Les nombres entourés correspondent aux échantillons analysés.

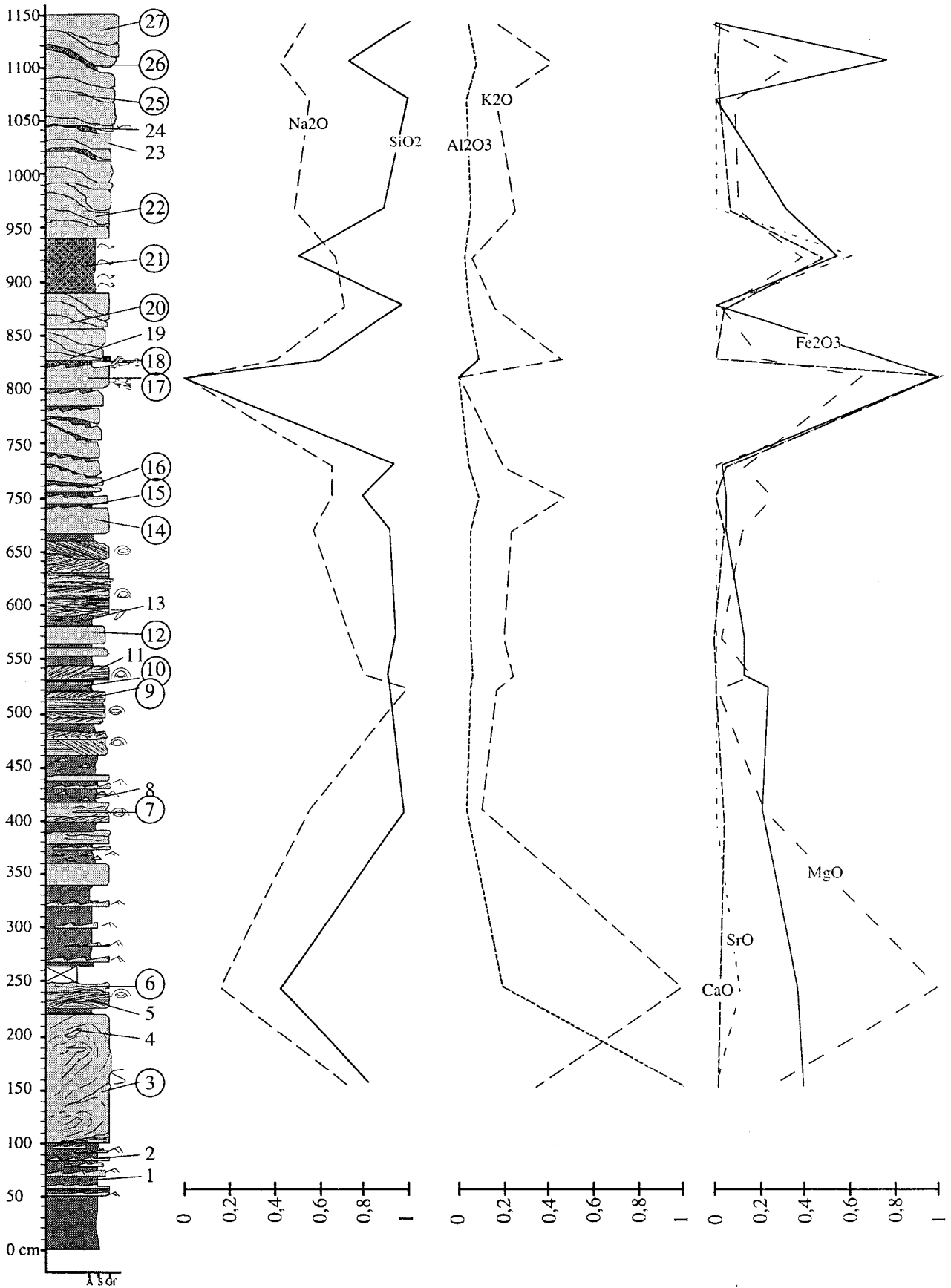


Figure 50 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe de Gordexola (Supra-Urgonien). Les nombres entourés correspondent aux échantillons analysés.

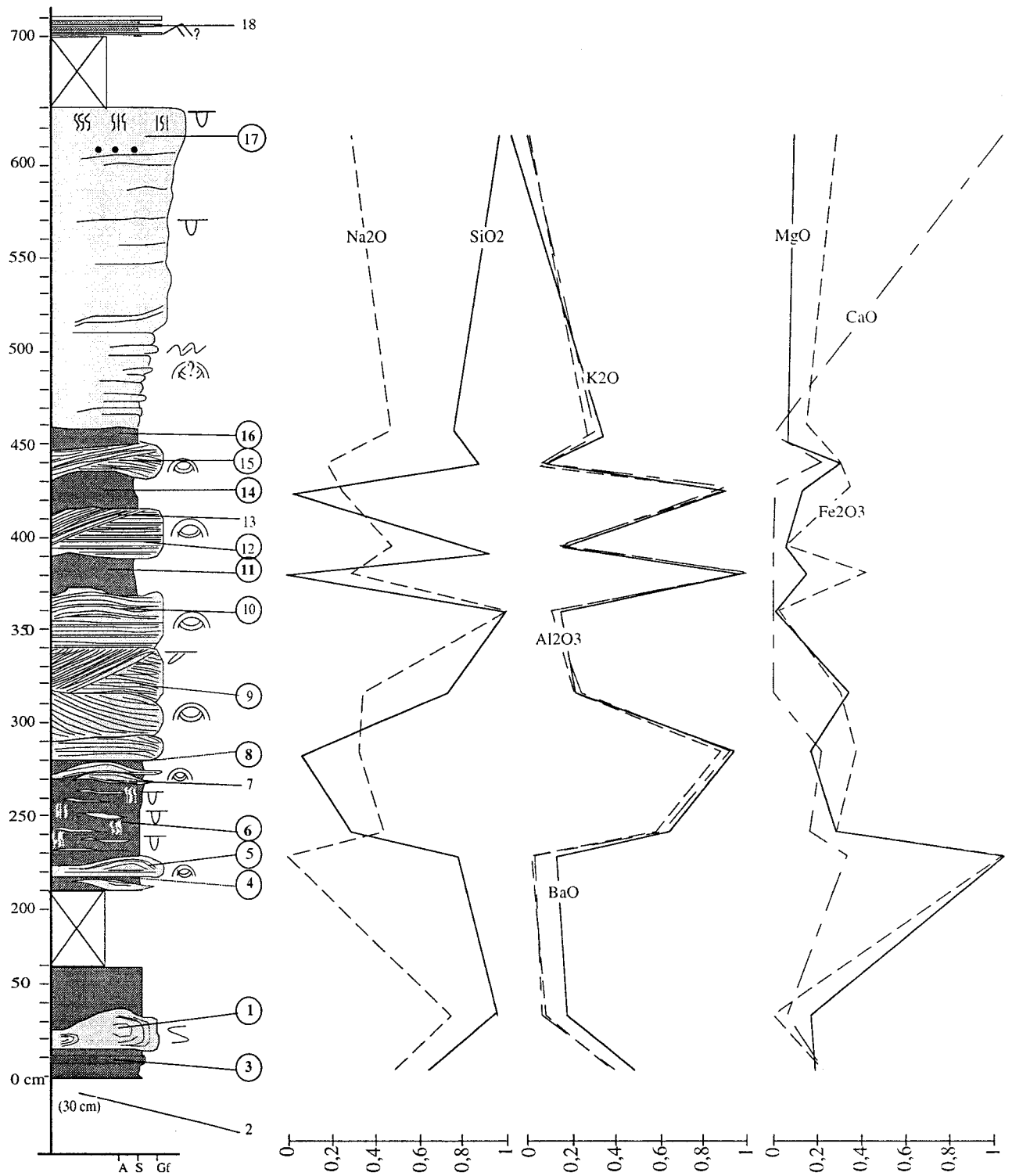


Figure 51 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe d'Orozko (Supra-Urgonien). Les nombres entourés correspondent aux échantillons analysés.

Dans le Wealdien, les mêmes types de répartition des groupes d'éléments peuvent être établis. Les shales sont les plus riches en Al_2O_3 , et K_2O , alors que les grès sont enrichis en SiO_2 , Fe_2O_3 et MgO . On note de plus une évolution sensiblement identique des teneurs en Fe_2O_3 et MgO en relation avec le pourcentage de chlorite calculé à partir des données de DRX.

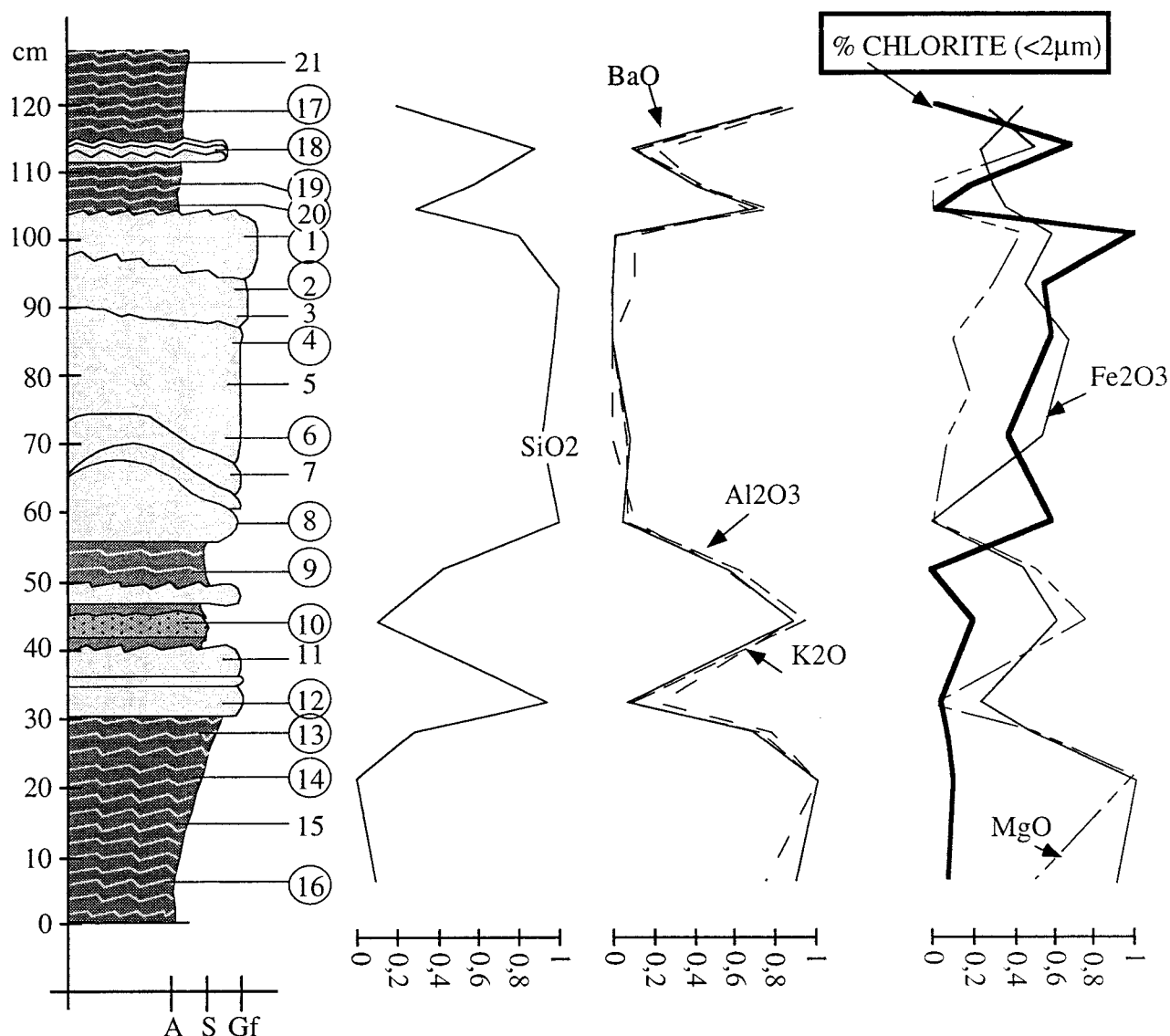


Figure 52 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe détaillée B de Gordexola (Wealdien).

La variation des teneurs en Al_2O_3 et K_2O apparaît reliée à celle des paléop profondeurs définie par notre étude sédimentologique (chapitre II). Les plus fortes teneurs en Al_2O_3 et K_2O correspondent aux échantillons de shales situés à la base des séquences de progradation, c'est à dire les niveaux les plus profonds. Les travaux de reconstitution paléobathymétrique fondés sur la distribution des minéraux argileux (par exemple Chamley, 1987) montrent que les plus fortes teneurs en smectites sont trouvées généralement dans des sédiments souvent plus profonds. Les critères sédimentologiques des complexes étudiés suggèrent que les illites sont, pour leur plus grande part, issues de la transformation de smectite initialement déposée en milieu distal. Il est ainsi possible de corréliser les teneurs actuelles en Al_2O_3 et K_2O avec les teneurs originelles de smectites détritiques. Ces smectites au cours du temps et de l'enfouissement ont donné lieu à des interstratifiés illite-smectite puis aux illites actuellement présentes. Nous avons donc ici une lecture indirecte du détritisme argileux, et ce à partir d'une étude comparée de la minéralogie actuelle des argiles et de la géochimie de la roche totale.

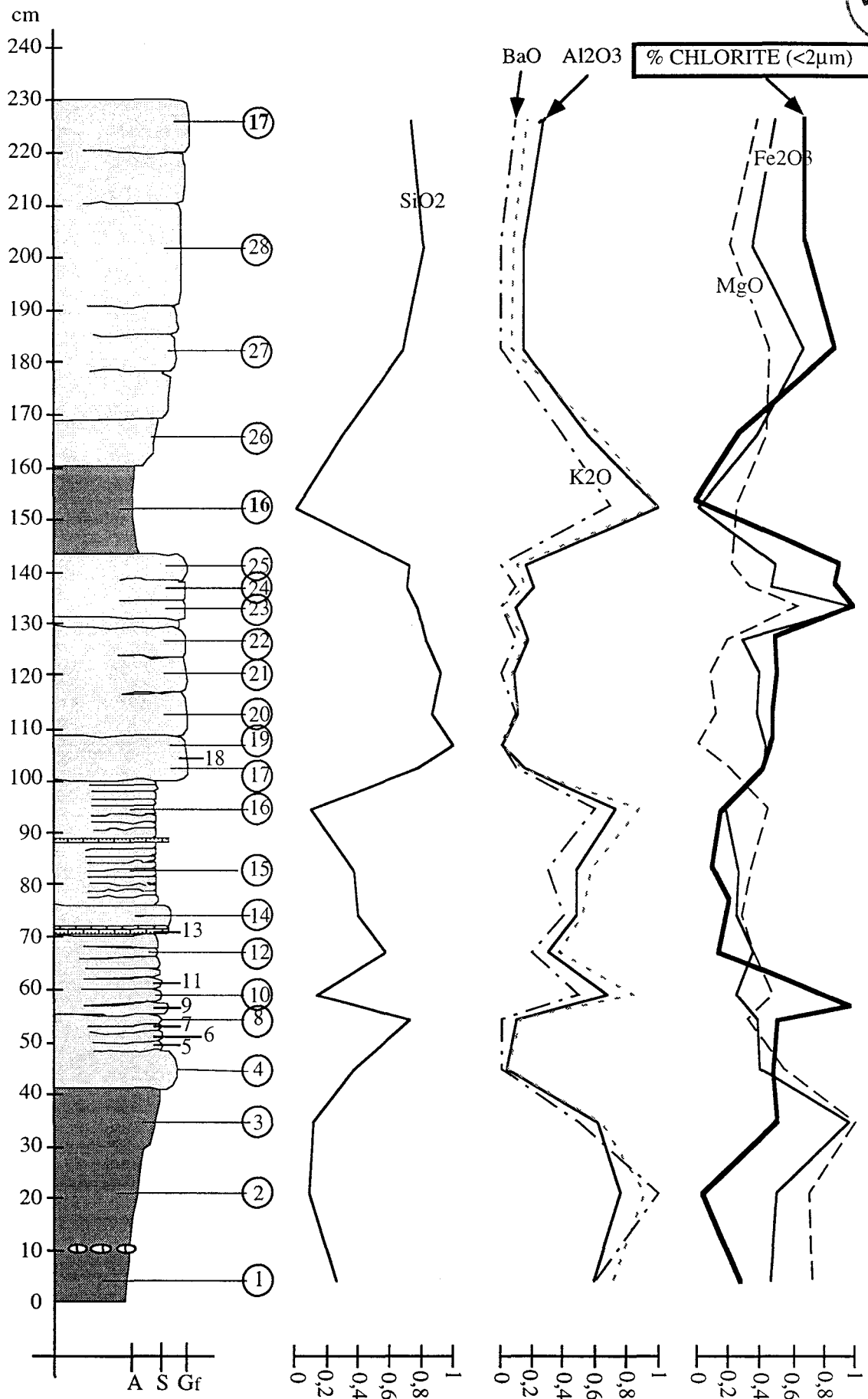


Figure 53 : Évolution des éléments majeurs le long de la coupe détaillée A d'Orozko (Wealdien).

III.5 RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Les grès des deux complexes sédimentaires se différencient par leur phase de cimentation. Le complexe Supra-Urgonien est caractérisé par une cimentation carbonatée et siliceuse. Les sommets de séquences sont assez souvent cimentés par de l'ankérite. Le complexe Wealdien possède en outre une cimentation chloritique supplémentaire, principalement localisée au sommet des séquences granocroissantes. La chronologie relative des différentes phases de cimentation des deux complexes, établie à partir de l'étude pétrographique, montre que les grès du Supra-Urgonien ont atteint un stade diagénétique moins avancé que les grés du Wealdien.

Ceci est confirmé par les données de DRX sur la fraction argileuse des échantillons étudiés. Celle-ci se compose d'illite, d'interstratifiés illite/smectite de type R1 et R3, et de chlorite ; les interstratifiés IS sont en proportion plus élevée dans le complexe Supra-Urgonien que dans le complexe Wealdien (respectivement 20% et 10%). Il existe également un gradient minéralogique Ouest-Est (depuis la bordure occidentale du bassin vers sa partie centrale) marqué par le pourcentage en feuillets gonflants des IS et leur pourcentage dans la fraction argileuse. Dans le complexe Supra-Urgonien, on note la présence des types IS R3 et R1 à l'Ouest, alors qu'au centre à Orozko, seul le type R1 existe en très faible proportion. Dans le complexe Wealdien, les IS existent en très faible proportion ou sont quasiment absents. La chlorite n'est présente dans le complexe Supra-Urgonien de manière significative qu'à Balmaseda. Dans le complexe Wealdien, la chlorite, d'origine diagénétique, domine le cortège argileux des grès positionnés au sommet des séquences granocroissantes.

Les données géochimiques confirment les observations pétrographiques et les données minéralogiques. Les shales ont des teneurs plus importantes en Al_2O_3 et K_2O , alors que les grès sont plus riches en SiO_2 , Fe_2O_3 et MgO (et CaO). Dans le Supra-Urgonien, les teneurs en Al_2O_3 et K_2O sont liées à l'importance de la fraction illitique. Les teneurs en SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 et MgO reflètent quant à elles l'abondance des ciments siliceux et carbonatés. Les plus fortes teneurs en (CaO), Fe_2O_3 et MgO se trouvent dans les échantillons du sommet des séquences granocroissantes, aussi bien dans les séquences du Supra-Urgonien que dans celles du Wealdien. On remarque une bonne corrélation entre l'évolution de Fe_2O_3 , MgO et la proportion de chlorite, dans la fraction $< 2\mu\text{m}$ des séquences sédimentaires du Wealdien. La composition chimique de la roche totale des sédiments étudiés reflète d'une part la lithologie et l'environnement de dépôt, d'autre part les variations diagénétiques le long des séquences sélectionnées.

Le chapitre suivant présente les variations paléogéographiques et diagénétiques enregistrées par les sédiments du Supra-Urgonien et du Wealdien, et plus précisément établit les mécanismes de formation de la chlorite dans les grès du complexe Wealdien.

CHAPITRE IV

**ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE
DES SÉQUENCES SÉDIMENTAIRES
ÉTUDIÉES**

CHAPITRE IV : ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE DES SÉQUENCES SÉDIMENTAIRES ÉTUDIÉES

L'un des objectifs de ce travail est de comprendre l'évolution du cortège argileux des séquences argilo-gréseuses existantes dans le bassin Basco-Cantabrique au cours de la diagenèse. Les cinq coupes étudiées offrent des séquences sédimentaires déposées dans un environnement comparable, mais dont l'âge de mise en place et la position dans le bassin diffèrent. Il importe donc d'essayer d'établir la nature des minéraux détritiques argileux primaires, pour analyser ensuite leurs modifications au cours de l'évolution diagénétique.

IV.1. INFORMATIONS PALÉOGÉOGRAPHIQUES

Les études réalisées antérieurement par Arostegui (1989) et Arostegui *et al.* (1991) sur la répartition des minéraux argileux dans le bassin Basco-Cantabrique conduisent à proposer l'existence d'une aire d'alimentation détritique unique. Les quelques différences observées dans les coupes levées dans ce bassin, paraissent résulter de l'existence de sources spécifiques, très restreintes (Arostegui, 1989). De même, les données relatives aux paléocourants obtenues à partir d'études sédimentologiques par différents auteurs (Pascal, 1985; Fernandez-Mendiola, 1986 ; Garcia-Garmilla, 1987) suggèrent l'existence d'une source sédimentaire détritique principale située au Sud-Sud-Ouest du bassin.

En admettant que l'héritage soit un facteur dominant et la persistance d'une source unique détritique soient à l'origine des variations minéralogiques tant latérales que verticales, celles-ci peuvent être imputées à des modifications paléogéographiques et climatiques. Arostegui (1989) émet l'hypothèse d'une position plus proximale de la coupe de Balmaseda par rapport aux coupes de Gordexola et Orozko, qui se situeraient donc en position plus distale dans le bassin. Cette hypothèse est basée sur la présence de kaolinite dans la fraction argileuse des shales de Balmaseda, quel que soit l'enfouissement. La kaolinite serait d'origine détritique et proviendrait de l'érosion de sols riches en kaolinite développés à l'Albien moyen et supérieur (Garcia-Mondejar, 1982 ; Pascal 1985). Or, la kaolinite abonde généralement dans les faciès de faible profondeur et en proximité d'une zone émergée (Chamley, 1989).

La présence de kaolinite à Balmaseda serait l'expression d'une position plus proximale de ce domaine au moment des dépôts. Bien qu'aucune kaolinite n'ait été détectée dans la fraction argileuse des échantillons étudiés, l'analyse sédimentologique des différentes coupes sélectionnées au cours cette étude a permis de confirmer l'origine proximale de Balmaseda. En effet, l'existence d'orbitolinidés et de terriers verticaux témoignent d'un milieu de sédimentation peu profond de type intertidal (Reineck et Singh, 1980).

Par ailleurs, les analyses minéralogiques de la fraction argileuse semblent confirmer l'influence de l'enfouissement. Celui-ci aurait été moins important pour les sédiments de la coupe de Balmaseda vis à vis des deux autres coupes du Supra-Urgonien situées plus à l'Est. La présence d'interstratifiés IS de type R1 uniquement à Balmaseda ainsi que les plus fortes proportions de ces derniers par rapport à l'illite, suggèrent une diagenèse moins poussée, donc un enfouissement moins important des sédiments. Ce résultat est en accord avec les données d'Arostegui (1989) et Arostegui et al. (1993), et confirme une position plus latérale du secteur de Balmaseda par rapport à la position plus centrale des deux autres domaines dans le bassin.

Dans la plupart des séries soumises à une forte diagenèse, celle-ci provoque l'effacement de l'empreinte détritique ou s'y surimpose. Les séquences sédimentaires d'ordre métrique qui ont été étudiées ici ont subi les transformations attribuées aux domaines de la diagenèse moyenne à l'anchizone (Arostegui, 1989). Toutefois, les variations géochimiques observées le long des séquences semblent refléter la paléoprofondeur de dépôt déterminée indépendamment à partir de critères sédimentologiques. Cela est particulièrement visible sur les coupes détaillées du Wealdien où les variations de Al_2O_3 et de K_2O suivent celles de la paléoprofondeur (cf Chap. III). Ces caractéristiques permettent une "lecture" indirecte des apports détritiques primaires et du paléoenvironnement de dépôt.

IV.2 ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE DES MINÉRAUX ARGILEUX

IV.2.1 Les minéraux illitiques

Dans ce travail, sous le terme "illite" ont été regroupés les minéraux qui présentent une réflexion principale $d(001)$ à 10\AA . Une relation forte existant entre les illites et les interstratifiés illite/smectite, le terme de "minéraux illitiques" regroupe les illites (au sens granulométrique), les micas (au sens cristallographique) et les interstratifiés I/S.

a) *Évolution diagénétique*

Dans la plupart des bassins sédimentaires on observe une augmentation du gradient diagénétique avec l'augmentation de la profondeur d'enfouissement (Perry et Hower, 1970; Kisch, 1983, Chamley, 1989 ; Peacor, 1992). Sous l'effet de la pression et de la température, les transformations minéralogiques s'accroissent et des produits de néoformation se développent. L'augmentation relative des illites aux dépens des interstratifiés, observée à profondeur croissante dans les sédiments de la zone Basco-Cantabrique, peut être rapportée à la transformation smectite/illite liée à l'enfouissement (Dunoyer de Segonzac, 1969).

Dans les sédiments étudiés la smectite n'a pas été identifiée. Les études sédimentologiques réalisées dans la zone Basco-Cantabrique suggèrent que l'anticlinal de Bilbao comprenait, au Crétacé inférieur, une série sédimentaire pouvant atteindre 8000 m d'épaisseur. L'érosion aurait décapé durant le Crétacé supérieur et le Tertiaire une épaisseur sédimentaire pouvant atteindre 2000 m (Arostegui et al., 1991). Les échantillons situés dans la partie haute des séries étudiées ont donc probablement subi une diagenèse d'enfouissement suffisamment intense pour provoquer la disparition des smectites et des interstratifiés I/S irréguliers. L'absence de smectites et d'interstratifiés irréguliers dans les dépôts crétacés du flanc sud de l'anticlinal de Bilbao pourrait également être le reflet d'un non dépôt de ces minéraux dans la sédimentation. Cependant, de nombreux travaux ont mis en évidence l'existence de smectite dans les séries du Crétacé en Europe ou dans l'océan Atlantique (Chamley, 1989; Deconinck et Bernoulli, 1991). Il n'y a donc pas d'argument permettant de supposer l'absence de smectite et d'interstratifiés irréguliers IS dans les sédiments originels de la zone Basco-Cantabrique.

Les interstratifiés illite/smectite sont souvent considérés comme des phases intermédiaires entre la smectite et l'illite; ils se forment notamment sous l'effet de l'altération (Millot, 1964; Chamley, 1989) et de la diagenèse d'enfouissement (Dunoyer de Segonzac, 1970). Dans les sédiments de Gulf Coast aux États Unis par exemple, les interstratifiés sont de plusieurs types, avec apparition successive de R0, R1 et R3 (Perry et Hower, 1970). Dans les grès et shales de la zone Basco-Cantabrique, seuls les interstratifiés réguliers des types R1 et R3 sont présents. Ces résultats s'accordent bien avec ceux de Arostegui (1989) qui concernent uniquement des échantillons de shales. Comme les sédiments ont subi un enfouissement important, les minéraux identifiés représentent le stade ultime de la transition smectite-illite, expliquant ainsi l'absence de smectite et de R0 dans les fractions argileuses. La faible abondance des I/S, voir leur absence à Orozko dans le complexe Wealdien, ainsi que la persistance du type R1 à Balmaseda dans le complexe Supra-Urgonien, permettent, en accord avec les données de Arostegui (1989), d'établir un schéma interprétatif (Fig. 54). Les pointillés reportés sur la ligne représentative de coupe de Gordexola correspondent à une zone de diagenèse moyenne définie par Arostegui (1989).

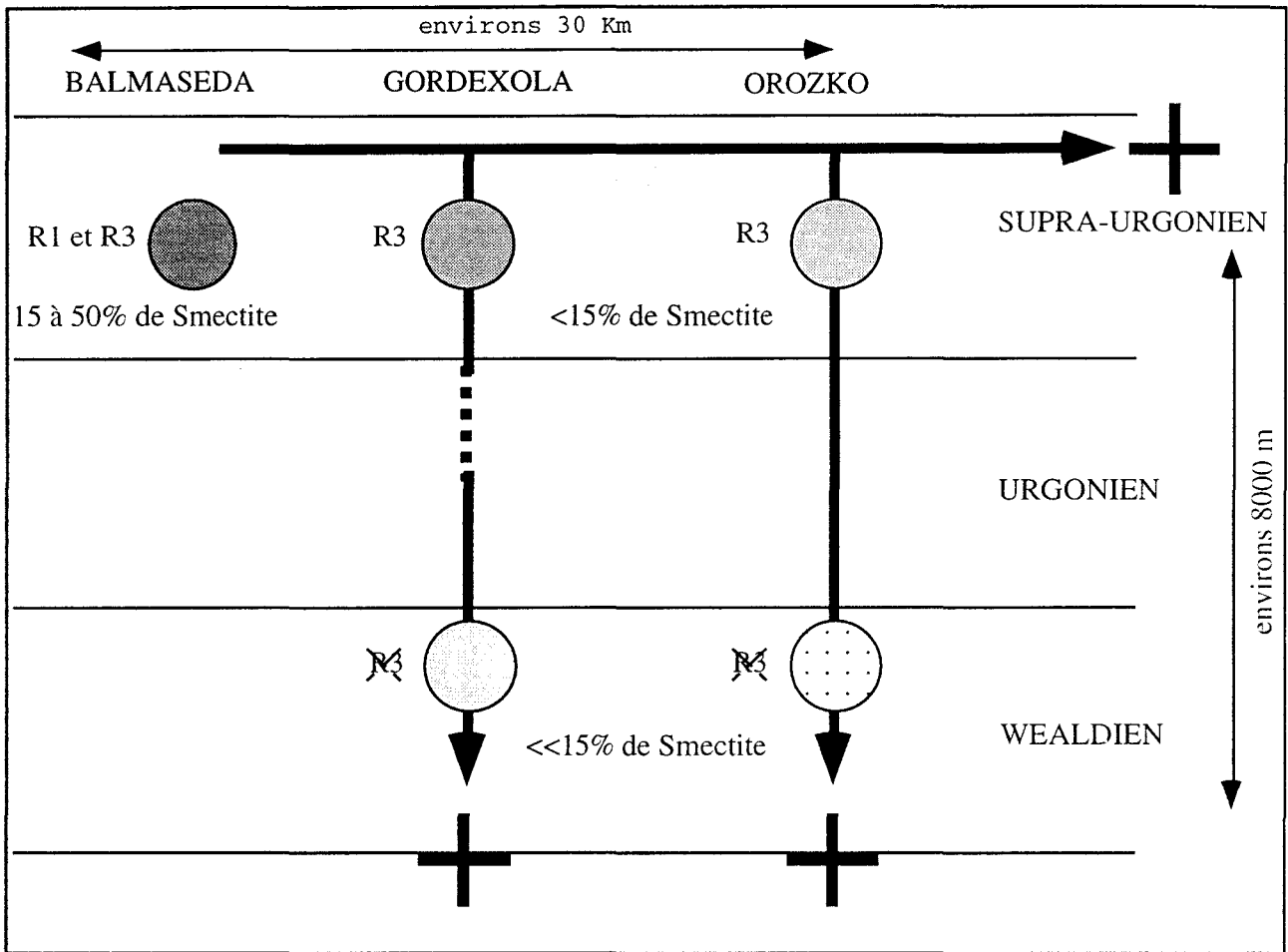


Figure 54 : Schéma interprétatif d'ensemble. Les dégradés de gris dans les trames reflètent les proportions des IS dans la fraction $< 2\mu\text{m}</math>; plus le gris est intense plus la proportion en IS est importante. Les flèches en gras correspondent aux gradients diagénétiques croissants noté par les signes +.$

b) Évolution chimique des illites

Des illites ont été analysées dans deux types d'échantillons : des échantillons dont la cimentation comporte une phase siliceuse et carbonatée (échantillons du Supra-Urgonien et du Wealdien) et des échantillons à cimentation chloritique (échantillons du Wealdien). Les analyses sont données en annexe. En raison de la petite taille des illites analysées vis-à-vis du rayon du faisceau électronique, on ne peut pas exclure des possibilités de contamination des analyses du fait de la présence de quartz, carbonates, feldspaths ou chlorite dans la préparation. Aussi, l'interprétation de ces analyses doit être faite avec précaution.

Les formules structurales (calculées sur la base de 22 oxygènes) n'ont pas été moyennées en raison des contaminations possibles. En effet ces analyses ne peuvent pas être considérées comme représentant des phases pures. En particulier le rapport $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$ peut être influencé par une contamination par des particules chloritiques (Beaufort, 1986).

Globalement les illites des grès à cimentation silico-carbonatée du Wealdien (illites-W.1) sont plus riches en K et moins riches en Al octaédrique que celles des grès à cimentation

chloritique (illites-W.2) ; ceci est aussi observés sur les illites du Supra-Urgonien (illites-SU). De plus le rapport Fe/Fe+Mg semble être plus élevé dans les illites-W.2.

Les analyses peuvent être représentées sur un diagramme triangulaire $M^+R^3-3R^2-2R^3$ avec $M^+R^3=Na+K+2Ca$; $2R^3=[(Al+Fe^{3+})-M^+R^3]/2$; $3R^2=(Mg+Fe^{2+})/3$ (Fig. 55) qui permet de visualiser les différences de composition des trois grands groupes d'illites (Velde, 1985). Les illites-W.2 (avec chlorite) se situent sur la ligne théorique de la solution solide muscovite ($K_2Al_4[(Si_6Al_2)O_{20}](OH)_4$) - cèladonite ($K_2(AlFeMg)_4[(Si_8O_{20}](OH)_4$). Les illites-W.1 et SU sont quant à elles plus proches du point muscovite et présentent à la fois des substitutions muscovite-cèladonite des substitutions muscovite-pyrophyllite et sont donc situées davantage dans le domaine des illites défini par Velde (1985).

Cette différence de composition peut être attribuée à la présence de feuillets de smectite au sein des particules illitiques ou à la présence d'interstratifiés I/S. La présence d'interstratifiés illite/smectite au sein de la fraction illitique peut en effet entraîner une déviation des analyses vers le pôle $2R^3$. Ainsi plus la fraction illitique comprend de feuillets smectitiques plus les points représentatifs sont déplacés soit vers le pôle beidellite soit vers le pôle montmorillonite. Par ailleurs, on remarque qu'une partie des illites-W.2 est située sur une autre droite dont une extrémité correspond à la moyenne des analyses de chlorite; ceci peut résulter d'une contamination par des particules chloritiques (Fig. 55).

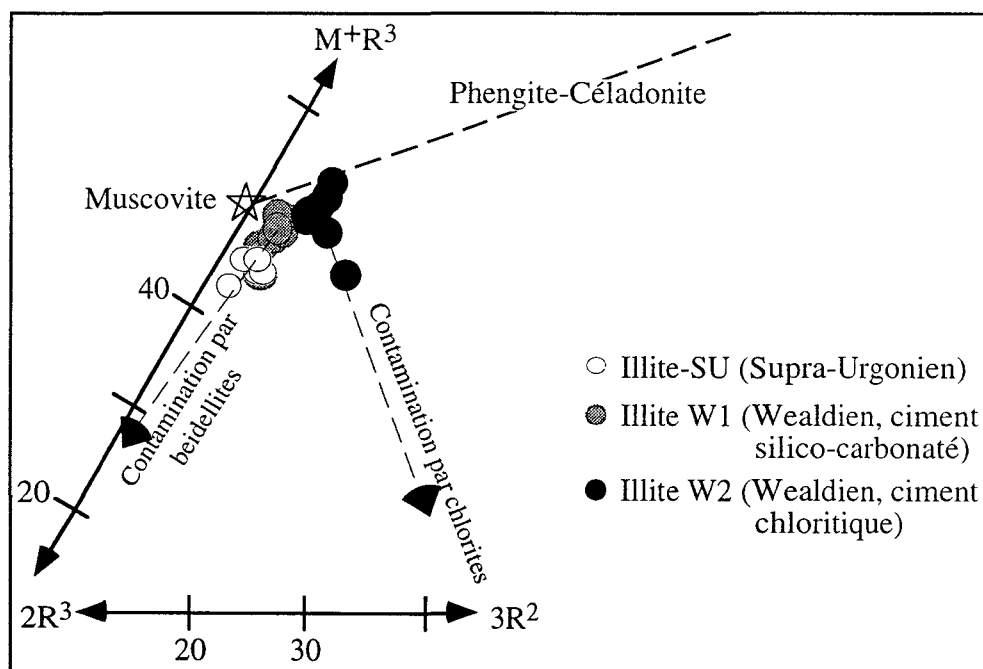


Figure 55 : Projection triangulaire des différents types d'illites dans le diagramme de Velde (1985).

$$M^+R^3=Na+K+2Ca; 2R^3=[(Al+Fe^{3+})-M^+R^3]/2; 3R^2=(Mg+Fe^{2+})/3.$$

Si on compare les teneurs en K des trois ensembles d'illites analysées, les plus fortes teneurs sont observées dans les illites-W.2, les plus faibles dans les illites-SU. Ceci peut être

mis en relation avec un état d'évolution moins avancée de la transition smectite-illite dans les grès du Supra-Urgonien. En effet, il est maintenant bien établi qu'il existe dans les phases interstratifiées une relation inverse entre le pourcentage de feuillets de smectites et le cation interfoliaire K : plus le pourcentage de feuillets gonflants diminue, plus les teneurs en K augmente (dans Srodón et Eberl, 1984). Les analyses présentées ici suggèrent donc que la transition smectite-illite est beaucoup plus avancée, voir proche de son stade ultime dans les grès du Wealdien. De plus, les différences observées entre les illites W1 et W2 pourraient suggérer qu'en présence de chlorite, le stade de la transition smectite-illite est encore plus poussé.

IV.2.2 La chlorite

Dans son étude des shales du flanc sud de l'anticlinal de Bilbao, Arostegui (1989) propose l'existence d'une fraction chloritique détritique. Par ailleurs, Nieto et al. (1996) ont montré la présence de chlorites diagénétiques et détritiques dans des shales créacés du bassin Basco-Cantabrique. Leur distinction a été réalisée en couplant des analyses de microscopie électronique à transmission à haute résolution et analytique. Ces auteurs montrent non seulement la présence des deux types de particules, mais aussi une plus grande richesse en fer des chlorites diagénétiques.

Dans cette étude, la présence de chlorite a pu être mise en évidence dans le complexe Supra-Urgonien et le complexe Wealdien (Bartier et al., sous-presse). Dans les échantillons du Supra-Urgonien, seuls ceux de la coupe de Balmaseda ont une fraction chloritique significative (jusqu'à 35% de la fraction argileuse) ; dans les coupes de Gordexola et d'Orozko, le pourcentage de chlorite n'est pas significatif. A Balmaseda, la teneur en chlorite ne varie ni selon la lithologie ni selon la position de l'échantillon dans la coupe. Par contre dans les échantillons du Wealdien, la chlorite apparaît en quantité importante dans les lithologies gréseuses et plus particulièrement au sommet des bancs gréseux où elle est présente sous forme de ciments.

a) Chlorite dans le complexe Supra-Urgonien

L'absence de chlorite dans le complexe Supra-Urgonien des coupes de Gordexola et Orozko, ainsi que sa teneur constante dans les sédiments de Balmaseda, amènent à réfuter l'hypothèse de l'origine diagénétique tardive de ces chlorites. En effet, l'ensemble de nos résultats, ainsi que ceux recueillis par Arostegui (1989), attestent d'une diagenèse plus importante à Gordexola et Orozko au niveau du Supra-Urgonien. Il serait surprenant de ne trouver de la chlorite diagénétique tardive que dans la coupe la moins diagénétisée du complexe Supra-Urgonien. De plus aucune cimentation chloritique n'a été mise en évidence dans les grès du Supra-Urgonien.

Deux hypothèses sont donc envisageables, soit une origine précoce de ces chlorites, soit une origine détritique. Dans le premier cas, il est nécessaire de supposer une zone source spécifique en chlorite, restreinte et qui approvisionnerait particulièrement le secteur de Balmaseda. Dans le second cas, pour expliquer l'absence significative de chlorite dans les secteurs de Gordexola et d'Orozko dans le Supra-Urgonien, il est nécessaire de supposer des conditions oxydo reductrices différentes dans le secteur de Balmaseda par rapport au centre du bassin. A ce stade de l'étude, les deux hypothèses sont autorisées et de plus amples données (pH, E supposés, études des sulfures et oxydes) devront être acquises pour permettre d'y répondre.

b) chlorite dans le complexe Wealdien

Il a été mis en évidence par les analyses pétrographiques que la chlorite secondaire se développe préférentiellement dans les grès du complexe Wealdien et plus particulièrement au sommet des séquences granocroissantes (Bartier et al., sous-presse) : elle forme des ciments secondaires (cf. fig. 30 et 31). Les données de l'analyse à la microsonde et les observations au MO ont permis de déterminer que la chlorite formée dans les grès wealdiens est riche en fer et qu'elle apparaît postérieurement à une phase carbonatée ankéritique.

La formation de chlorite dans des grès au cours de la diagenèse avoir de plusieurs processus:

- D'après Hower *et al.* (1976), dans les sédiments de la Gulf Coast (Texas) la chlorite authigène serait issue d'une précipitation à partir d'éléments (Fe, Mg) libérés lors de la transition smectite → illite. Cette hypothèse est envisageable dans le contexte du bassin Basco-Cantabrique mais ne peut cependant pas être considérée comme reflétant le mécanisme principal de la formation de la chlorite dans les grès du Wealdien. En effet, il est difficile d'expliquer à partir d'un tel mécanisme la présence sélective de chlorites principalement concentrées au sommet des séquences granocroissantes, et non pas dans les shales dont l'abondance en smectite primaire était probablement la plus élevée.

- Selon Tillman et Almon (1979), qui ont étudié une barre sableuse en offshore, la chlorite peut avoir précipité précocément au cours de l'histoire diagénétique des grès. Or, les données obtenues permettent d'attribuer à la chlorite une origine tardive, par la diagenèse d'enfouissement. Par ailleurs, la présence de chlorite dans les sédiments wealdiens confirme les observations d'Arostegui *et al.* (1991) qui suggèrent que ces roches ont atteint un stade diagénétique poussé correspondant à l'anchizone.

- Une autre hypothèse suppose à la formation de chlorite par transformation de smectite. Un tel mode de formation a fait l'objet de nombreux travaux, tels ceux de Dunoyer de Segonzac (1969) dans le bassin de Douala au Cameroun, de Chang (1986) dans le bassin offshore du Brésil, et de Rinckenbach (1988) sur le delta de la Mahakam. D'après ces auteurs, la transformation de smectite en chlorite se ferait par l'intermédiaire

d'interstratifiés chlorite/smectite irréguliers puis réguliers. Toutes les données obtenues au cours de notre étude par diffraction des rayons X n'ont jamais révélé la présence d'interstratifiés smectite-chlorite, que ce soit dans les échantillons du Supra-Urgonien ou dans ceux du Wealdien. De plus, un tel mécanisme ne permettrait pas d'expliquer la concentration sélective des chlorites au sommet des barres gréseuses par rapport aux shales supposés contenir à l'origine de plus fortes proportions de smectite.

- La formation de chlorite à partir de kaolinite dans les grès Wilcox dans le Sud-Ouest du Texas a été évoquée par Boles et Francks (1979). Les chlorites ainsi formées sont alumineuses et donc chimiquement très différentes des chlorites étudiées ici ; ce fait conduit à réfuter cette dernière hypothèse.

Les résultats minéralogiques, pétrographiques et géochimiques conduisent donc à proposer un autre mode de formation que ceux évoqués ci-dessus.

IV.3. MÉCANISME DE FORMATION DE LA CHLORITE ET INFLUENCE DE LA LITHOLOGIE

IV.3.1 La cimentation chloritique

Les observations pétrographiques suggèrent que la présence de chlorite dans les grès du complexe Wealdien est fortement liée : (1) au stade diagénétique d'enfouissement, (2) à la position des échantillons au sein des ensembles gréseux, et (3) à la nature des carbonates présents en phase de cimentation.

Afin d'établir plus précisément le lien entre la composition chimique du sédiment et les minéraux chloritiques authigènes, les analyses chimiques sur la roche totale et les analyses à la microsonde sur les différentes phases présentes sont ici détaillées.

Dans une représentation triangulaire [Al_2O_3 , K_2O et $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$] (Fig. 56) les points relatifs respectivement aux grès et aux shales sont alignés sur une même droite dont les extrémités correspondent à la composition chimique de la chlorite et à celle des minéraux illitiques. Autrement dit, bien que la chlorite n'existe que dans les échantillons du Wealdien, les tendances marquées par l' Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 et MgO est identique dans les deux complexes, les échantillons gréseux apparaissant très nettement plus riches en $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$, tandis que les échantillons argileux montrent un enrichissement en Al_2O_3 et K_2O . On note en outre, une homogénéité de composition chimique (et minéralogique) plus grande des échantillons argilo-silteux par rapport aux échantillons gréseux.

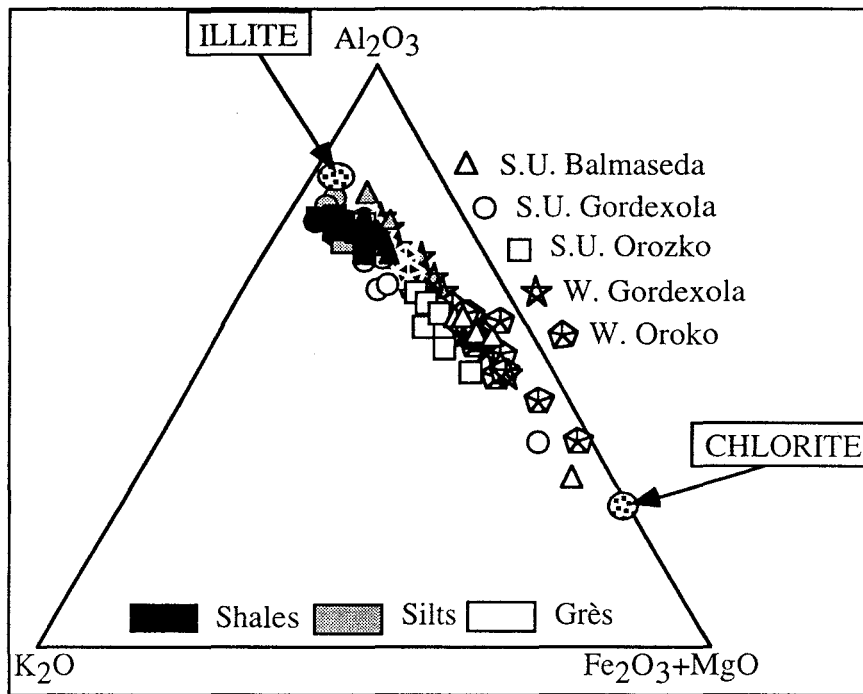
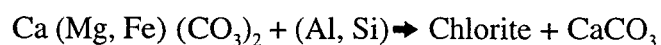


Figure 56 : Projection $[Al_2O_3, K_2O \text{ et } Fe_2O_3+MgO]$ des analyses de roche totale des complexes Supra-Urgonien et Wealdien. Les analyses des illites et des chlorites obtenues à la microsonde sont également représentées.

L'enrichissement en Al_2O_3 des sédiments à dominante argileuse est également établi par les données de la figure 57. Ce type de représentation permet de distinguer graphiquement les analyses provenant de grès, de silts et de shales. Les sédiments dont la fraction argileuse illitique est abondante (silts et shales) se distinguent des faciès gréseux par une teneur plus importante en Al_2O_3 . Le rapport K_2O/Al_2O_3 apparaît constant dans chaque coupe prise indépendamment l'une de l'autre; ceci implique que la composition des illites est similaire dans les grès et shales étudiés ou alors que les transformations sont isochimiques.

Par ailleurs, on note peu de différences dans les valeurs du rapport K_2O/Al_2O_3 entre les échantillons du Supra-Urgonien et du Wealdien. Ces résultats suggèrent que les grès du Wealdien et du Supra-Urgonien, bien que soumis à une intensité très différente de diagenèse, ont une composition chimique similaire. Cela indiquerait que la formation chlorite secondaire dans les grès wealdiens ne nécessite pas d'apport extérieur significatif de fer.

Les observations pétrographiques ont montré que la phase porteuse du fer dans les grès du Supra-Urgonien est l'ankérite; ce minéral est encore présent mais à l'état de traces dans les grès wealdiens où il semble s'être déstabilisé au profit de la formation des chlorites selon la réaction :



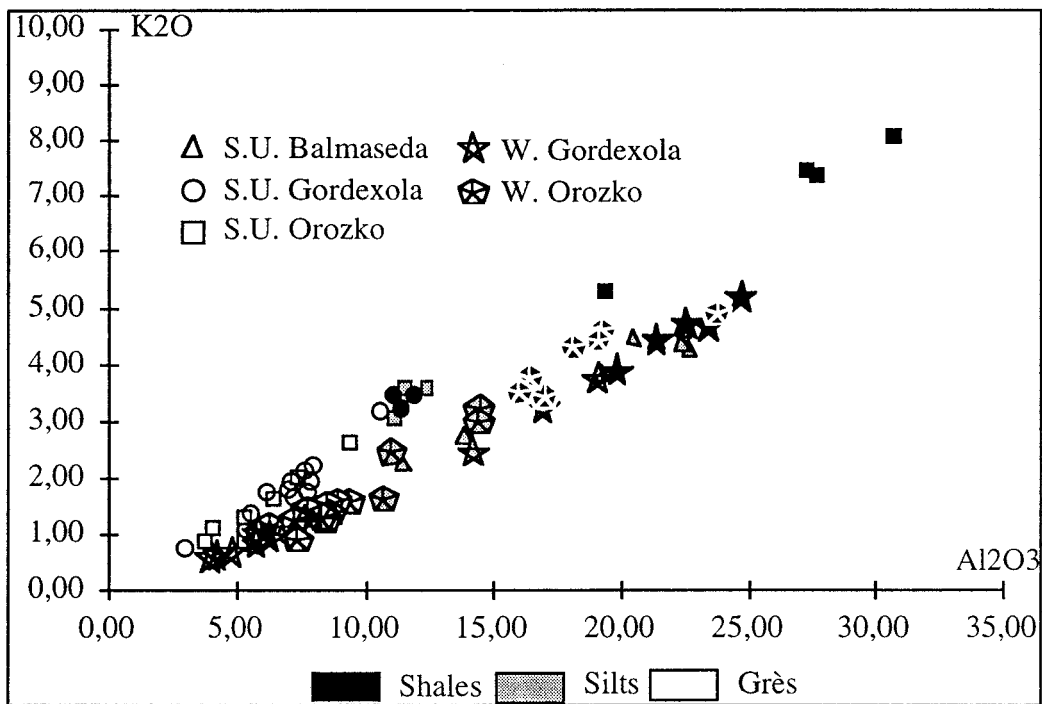


Figure 57 : Diagramme binaire [Al₂O₃-K₂O] sur les échantillons des coupes du Supra-Urgonien et du Wealdien.

La formation de chlorite diagénétique aux dépens de phases carbonatées à déjà été mise en évidence dans des travaux antérieurs :

- Muffler et White (1969) ont montré que les phases dolomitiques, ankéritiques et kaolinitiques des siltstones et des grès du champ géothermique de la mer de Salton en Californie sont remplacées par de la chlorite et de la calcite, à des profondeurs d'environ 365 m à 700 m.

- Hutcheon *et al.* (1980) proposent une réaction similaire dans les grès crétaqués de la formation *Kootenay* au Canada. Les phases primaires dolomitiques et illitiques évolueraient au cours de l'enfouissement pour former de la chlorite et de la calcite.

- Plus récemment, Hillier (1993) a décrit la néoformation de chlorite dans les mudstones lacustres du bassin Orcandian dans le Nord de l'Écosse. Elle se produirait par réaction entre un assemblage de minéraux argileux dioctaédriques détritiques et une phase dolomitique.

Toutes ces études décrivent la néoformation de chlorite magnésienne. Or les chlorites authigènes dans les grès Wealdiens du bassin Basco-Cantabrique sont ferrifères, leur composition moyenne est (Mg_{1,97} Al_{3,33} Fe_{6,37} Mn_{0,01}) [(Si_{5,21} Al_{2,79})O₂₀] (OH)₁₆. Pour expliquer cette différence de composition chimique, la phase génératrice de chlorite est supposée être l'ankérite et non pas la dolomite. L'ankérite tiendrait lieu de source principale d'éléments tels que le fer et le magnésium. Le silicium et l'aluminium seraient quant à eux issus de minéraux dioctaédriques tels que les illites et les muscovites détritiques. Globalement, le nombre d'atomes de Si est compris entre 5,02 et 5,64; les atomes de fer et magnésium sont en quantité variable et le rapport Fe/Fe+Mg varie entre 0,69 et 0,79; le nombre d'atomes d'Al varie entre 5,11 et 6,85. Les géothermomètres (exemple Cathelineau et Izquierdo, 1985 ; Cathelineau et

Nieva, 1988), basés sur la quantité de l'Al, montrent de très amples variations sur les températures obtenues pour les chlorites (entre 213 et 445°C) ; du fait de cette grande variabilité, ce critère n'a pas été utilisé.

La relation existant entre les phases carbonatées et les minéraux argileux peut être visualisée sur le diagramme triangulaire Ca-Al-Fe+Mg (Fig. 58). Celui-ci est comparé au diagramme triangulaire $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{+MgO}$ dans lequel sont rapportées les analyses des roches totales de l'ensemble des sédiments étudiés (Fig. 59). L'analyse de ces diagrammes permet d'établir les différentes paragenèses minérales:

- les grès du Supra-Urgonien sont caractérisés par un association biminérale d'illite et de carbonate; la phase carbonatée est en fait un mélange d'ankérite et de dolomite.

- les grès à ciment silico-carbonaté du complexe Wealdien sont décrits par un assemblage biminéral composé d'illite et de carbonate. Ces illites semblent un peu plus phengitiques que les illites analysées dans le Supra-Urgonien. La phase carbonatée ne présente pas de différence significative par rapport aux carbonates de Supra-Urgonien et correspond également à un mélange ankérite-dolomite. On note cependant un peu moins de fer et de magnésium, ces deux éléments pouvant avoir été incorporés dans les illites selon des substitutions phengitiques ($\text{Si}^{4+}, (\text{Fe}+\text{Mg})^{2+} = \text{Al}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{VI}}$).

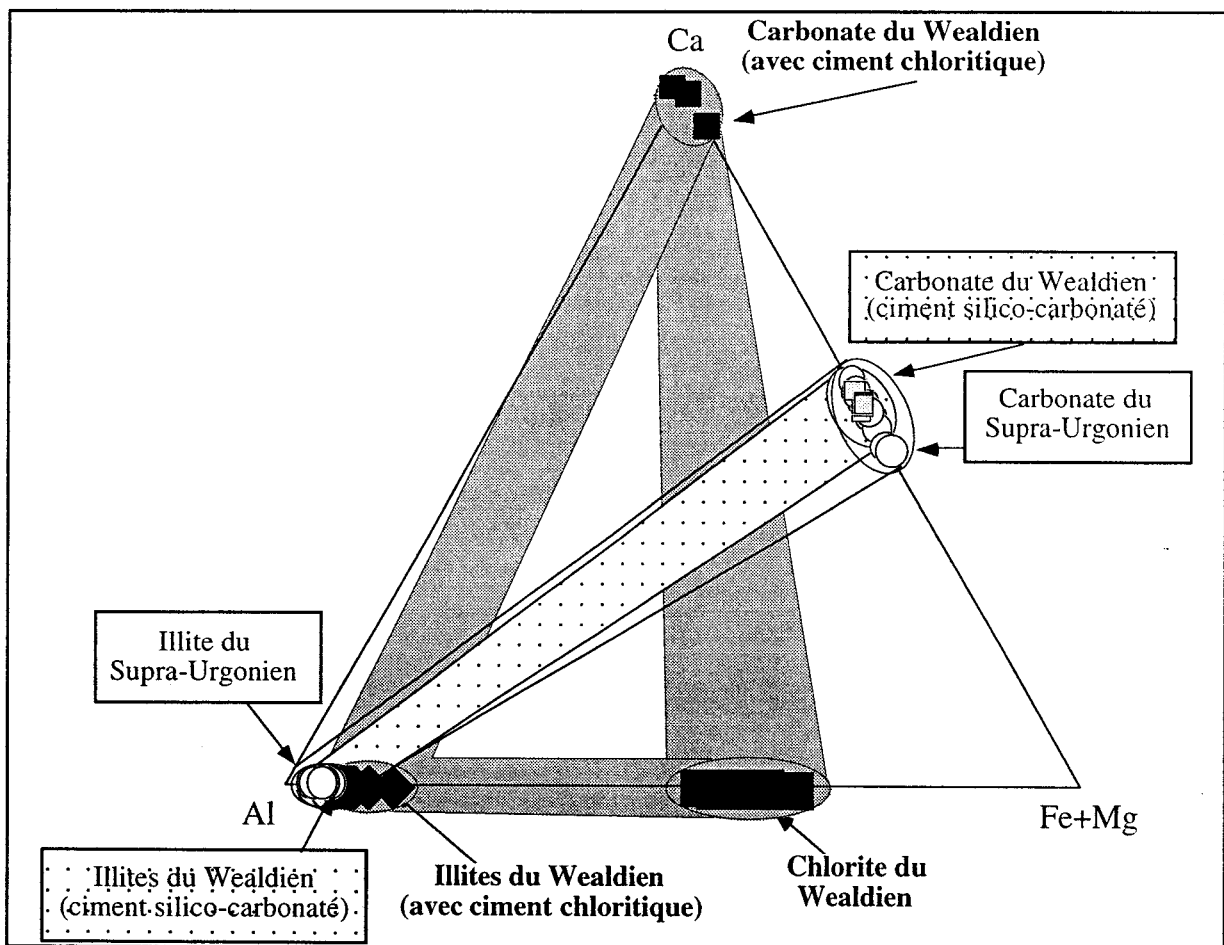


Figure 58 : Diagramme triangulaire Ca-Al-Fe+Mg traduisant l'évolution diagénétique des sédiments étudiée.

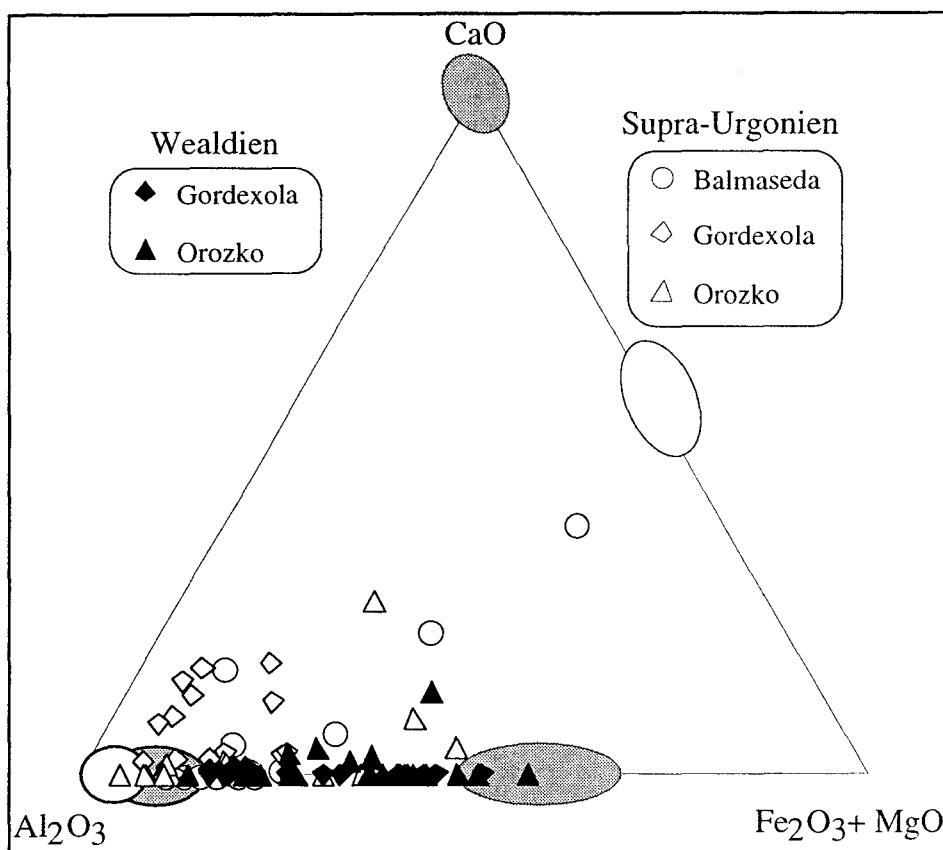


Figure 59 : Diagramme triangulaire CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃+MgO des analyses de roches totales. Sont reportés également les champs illitiques, carbonatés et chloritiques définis sur le diagramme 58.

Sur la figure 58 les grès à ciment chloritique sont représentés par un assemblage triminéral, composé d'illite, de carbonate et de chlorite. La phase carbonatée calcitique observée pétrographiquement ne contient ni fer ni magnésium. Les illites se distinguent également par de plus importantes substitutions phengitiques, les chlorites sont ferro-magnésiennes. Sur la figure 59 par contre, les analyses tendent à montrer que les échantillons du Wealdien se situent entre deux pôles, un pôle alumineux (les illites) et un pôle alumino-ferromagnésien (les chlorites).

Cela implique que si on considère l'assemblage du Supra-Urgonien comme représentant un des assemblages initiaux et l'assemblage du Wealdien avec chlorite comme un des assemblages finaux, cette évolution semble impliquer un départ de Ca. En effet, bien que la formation de chlorite semble se dérouler dans un système clos pour les éléments tels que Al₂O₃, K₂O, FeO, MgO, le système serait ouvert pour expliquer notamment le départ CaO.

En résumé donc il nous est possible d'établir un schéma d'ensemble selon lequel (1) la transition smectite-illite est beaucoup plus avancée dans les sédiments du Wealdien que dans ceux du Supra-Urgonien ; (2) dans le Wealdien, la formation de chlorite secondaire a pour base la déstabilisation d'une phase ankéritique. Cette formation s'accompagne d'une évolution de la fraction illitique qui tend vers une composition de phengites.

IV.3.2 Chlorite au sein des muscovites détritiques

a) *Quelques rappels*

La présence de chlorite au sein des muscovites détritiques est observée dans les grès et argilites wealdiens. Cette formation semble se produire dans l'ensemble des grès du complexe Wealdien. Les grès et argilites analysés dans le complexe Supra-Urgonien ne montrent pas une telle néoformation. Il nous a paru nécessaire de l'étudier afin d'établir si celle-ci a une origine commune avec celle des chlorites secondaires formant les ciments des grès grossiers.

La présence de minéraux composés d'un empilement de couches chloritiques et micacées ("chlorite-mica stacks") a déjà été décrite dans des métapélites et schistes ayant subi un métamorphisme de bas degré (Weber, 1981; Morad, 1983). Ces empilements se présentent habituellement sous la forme de paquets de chlorite et de micas blancs, généralement développés parallèlement ou subparallèlement aux plans (001), et pouvant atteindre plus de 150 μm de long (Li *et al.*, 1994 a et b). La plupart des travaux réalisés sur les empilements mica-chlorite évoque la présence de biotite volcanique comme étant à l'origine de telles intercroissances.

L'étude de ces structures a été ici réalisée dans un premier temps à partir d'observations en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage (MEB) et par des analyses à la microsonde électronique. Dans un deuxième temps, la microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) s'est révélée être un remarquable outil, permettant de connaître la taille, la forme, les relations texturales ainsi que la structure des deux phases présentes dans ces interstratifications. Ces observations ont été couplées à des analyses chimiques (AEM) en mode balayage (STEM) de chacune des phases identifiées.

b) *Observations au microscope optique (MO) et électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (MEB.ÉR)*

Au MO la chlorite apparaît sous la forme de bandes plus ou moins étroites alternant avec des feuilletts de mica (Fig. 60). Les empilements chlorite-mica ont généralement une longueur comprise entre 100 et 300 μm , et apparaissent donc plus grands que les phyllosilicates contenus dans la matrice et dans le ciment (entre 2 et 20 μm).

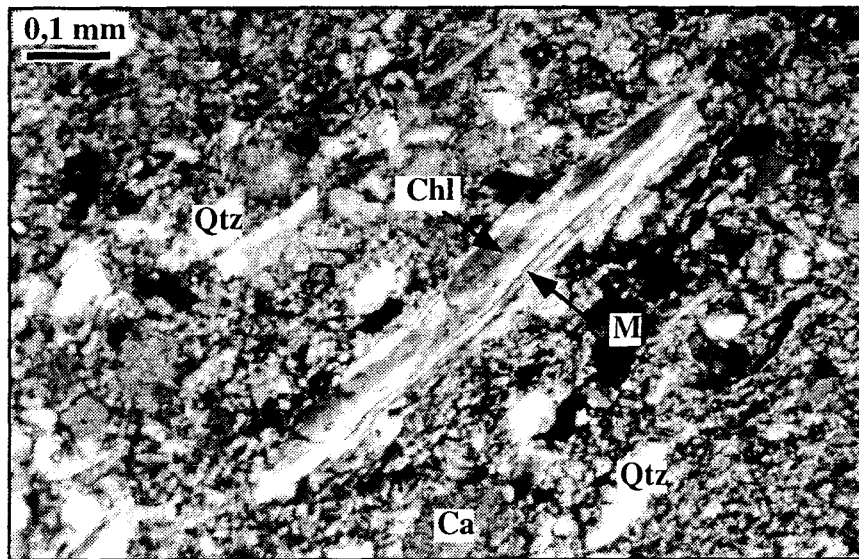


Figure 60 : Vue en MO en LPA de l'altération d'une muscovite en chlorite. Les zones chloritisées sont parallèles au clivage. Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite; Ca : carbonate.

La largeur des empilements est comprise entre 10 et 70 μm . La largeur des paquets de chlorite à l'intérieur des empilements est également variable. Certains cristaux présentent des bandes très fines de quelques μm d'épaisseur (Fig. 61), d'autres des bandes pouvant atteindre 10-15 μm de largeur (Fig. 62) attestant d'une chloritisation plus avancée.

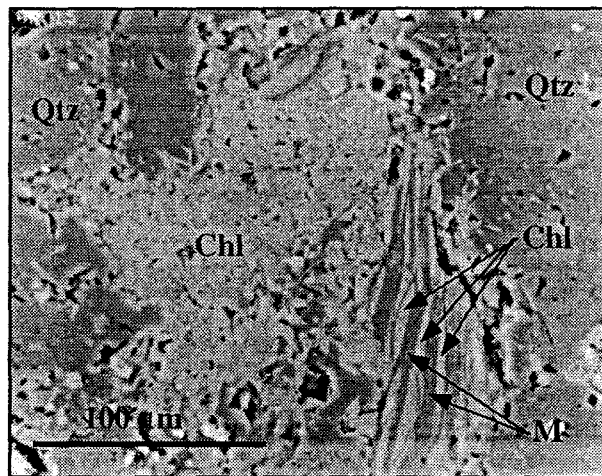


Figure 61 : Échantillon WGO21. Micrographie au MEB-éR d'un large empilement chlorite-mica qui présente de fines bandes de chlorite (en clair) entre les feuillets de mica (en sombre). La limite entre l'empilement et la cimentation chloritique ne correspond pas à une limite franche. Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.

Dans certains cas, la chlorite semble remplir les espaces entre les feuillets non jointifs des micas détritiques, impliquant une augmentation de la largeur des particules micacées au niveau des extrémités (Figs. 62 et 63).

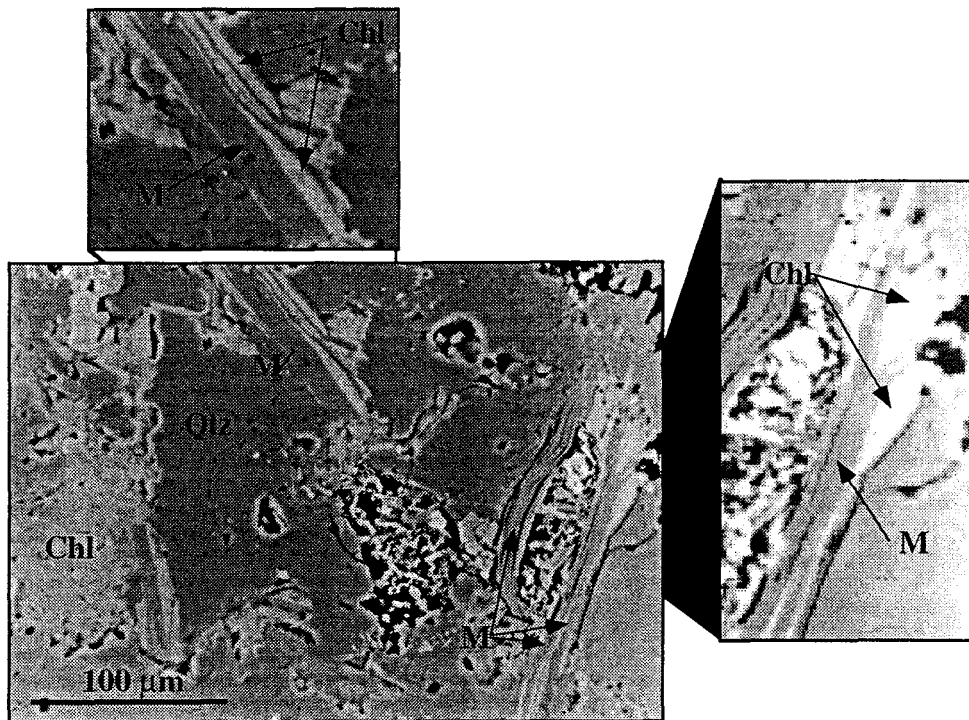


Figure 62 : Échantillon WOR15. Micrographie au MEB éR montrant la chloritisation de micas. Les zones détaillées présentent des paquets de chlorite (en clair) en forme de pointe entre les feuillets disjoints des micas (en sombre). Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.

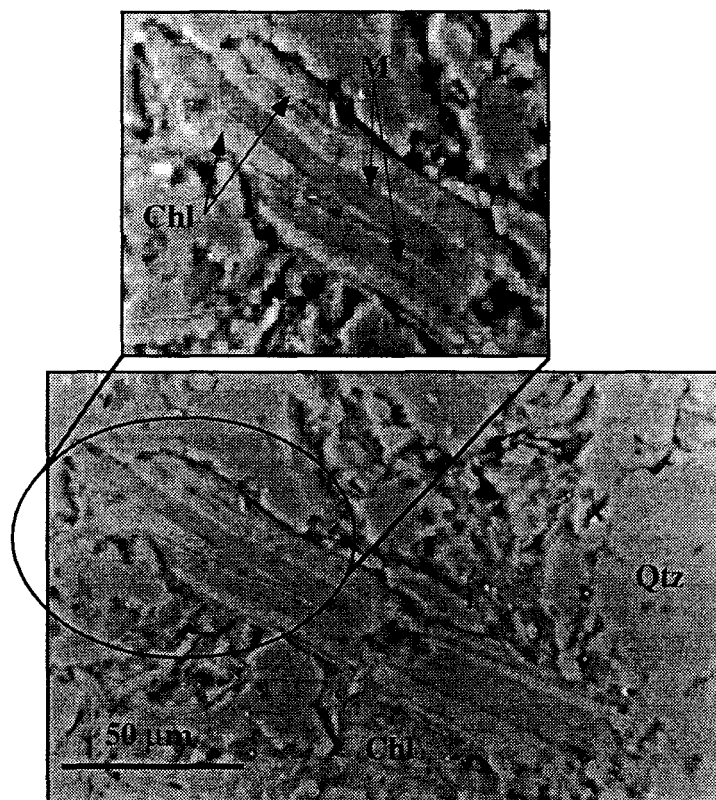


Figure 63 : Échantillon WOR17. Micrographie au MEB-éR de fines et larges bandes de chlorite. La muscovite présente des paquets de chlorite en forme de pointes laissant supposer une augmentation de volume. Qtz : quartz; Chl : chlorite; M : muscovite.

La précipitation de chlorite entre les feuillets de mica est également suggérée par la figure 63. Elle se présente ici sous forme de lamelles, parfois lenticulaires, qui semblent avoir provoqué un écartement des feuillets de mica au niveau des plans de clivage.

Dans certains échantillons, des empilements mica-chlorite de petite taille, et de forme moins allongée que les empilements de grande taille, remplissent également les pores (Fig. 64). La répartition de ces empilements chlorite-mica est fortement liée au type de faciès gréseux : les plus grandes particules sont rencontrées quasi exclusivement dans les grès les plus grossiers, et les plus fines dans les grès les plus fins. Lorsque ces particules sont nombreuses, les ensembles ainsi formés sont localisés soit en des alignements qui soulignent la stratification, soit en remplissage d'espaces poreux. Les empilements chlorite-mica sont alors de petites taille.

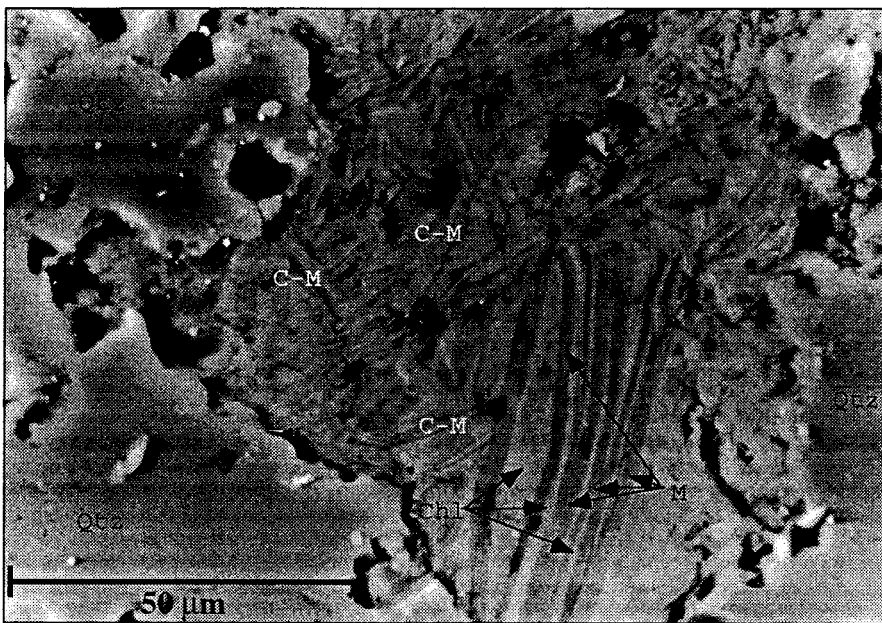


Figure 64 : Échantillon WGO21. Image au MEB.ÉR. Observation d'empilement chlorite-mica (C-M) en remplissage d'espace poreux. La limite entre la grande muscovite en cours de chloritisation et les empilements dans l'espace poreux n'est pas franche. Chl : chlorite; M : muscovite; Qtz : quartz.

c) Observations en microscopie électronique à transmission

Les observations effectuées au MET montrent que, au sein des empilements, les feuillets de chlorite forment des paquets de 50Å à 200Å d'épaisseur, cependant que les micas ont une épaisseur variant entre 100Å à 300Å. Les interstratifications apparaissent très complexes, on retrouve toutefois à faible grossissement des textures très proches de celles observées au MEB (Figs. 65, 66).

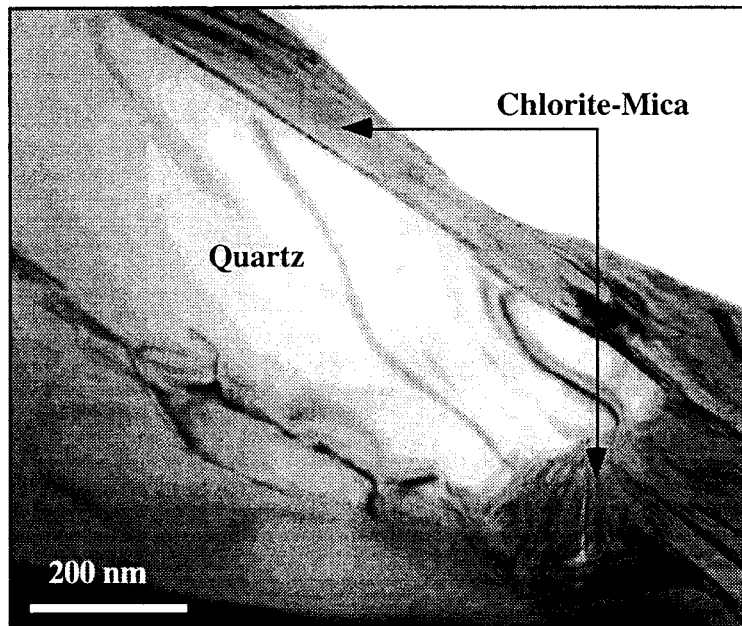


Figure 65 : Image au MET. Empilements chlorite-mica montrant un remplissage d'espace poreux en forme de triangle. Les paquets de chlorite sont de petites tailles.

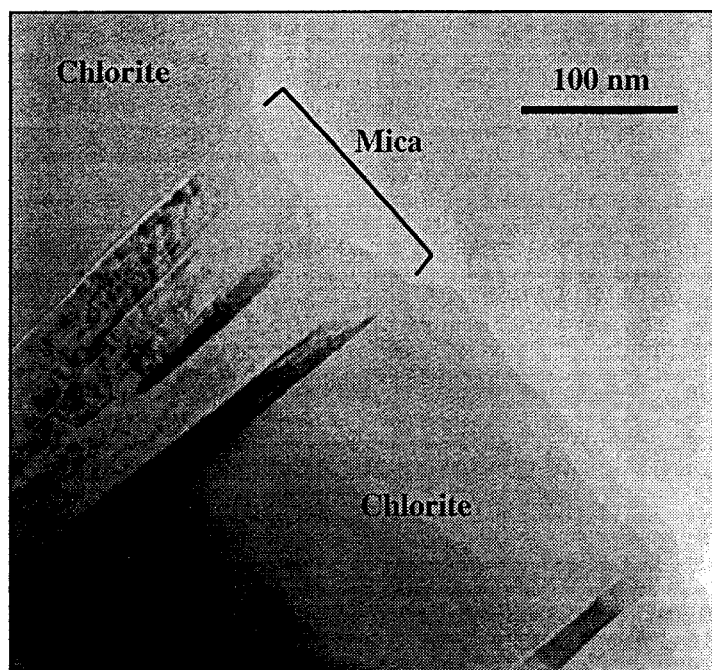


Figure 66 : Image au MET. Empilement chlorite-mica présentant de larges paquets de chlorite.

Les paquets de chlorite présentent parfois des terminaisons en biseaux qui s'intercalent entre les feuillets de micas (Fig. 67). La distinction entre les deux phases est relativement aisée, en raison de leur périodicité différente (mica = 10\AA , chlorite = 14\AA), de leur réaction au faisceau, et de la présence ou non de défauts au sein des particules.

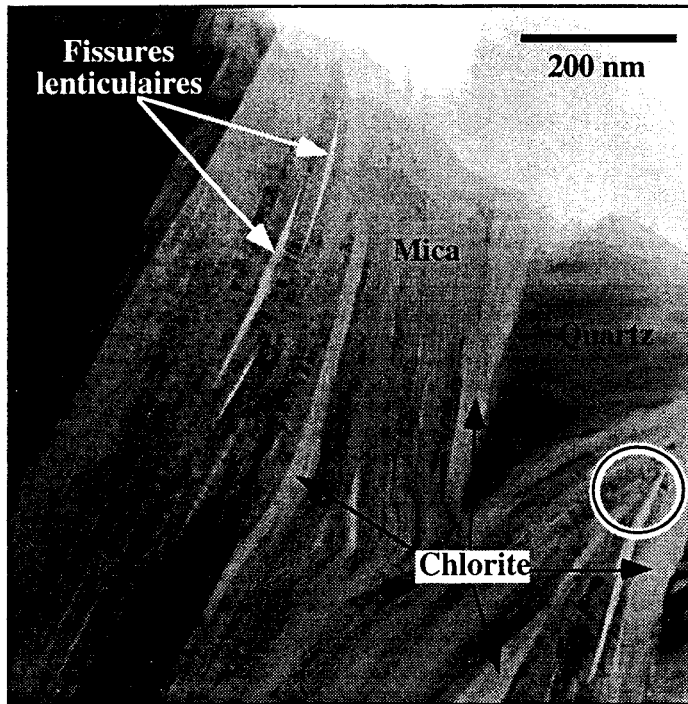


Figure 67 : Image au MET. Empilements chlorite-mica présentant des déformations au contact des quartz détritiques. Présence de fissures lenticulaires au sein des paquets de muscovites et de terminaisons de feuillets (zone cerclée).

- Les micas

Les paquets de mica présentent dans la plupart des cas un aspect moiré caractéristique. Ahn et Peacor (1985) ainsi que Van der Pluijm *et al.* (1988) ont montré que cet aspect moiré était dû à la diffusion des cations (K, Na, Ca), induite par le faisceau électronique lors de l'observation.

Les micas de petite taille forment des faisceaux parfois courbes, dont les feuillets sont séparés par des fissures lenticulaires (Fig. 67). Ces fissures sont probablement provoquées lors de l'amincissement ionique de l'échantillon ou par le bombardement du faisceau d'électrons lors de l'observation. Les micas de grande taille présentent une structure quasiment sans défaut apparent. Seules des fissures lenticulaires sont observables.

Les feuillets de mica présentent, au sein d'un même faisceau, des contrastes dans les franges (00 ℓ) dont la périodicité est de 10Å et de 20Å au sein d'un même cristal (Fig. 68).

Les diagrammes de diffraction permettent d'établir que ces micas sont bien cristallisés et présentent un double empilement c'est à dire une périodicité double tous les 20Å, correspondant probablement à un celui d'un polytype 2M (Fig. 69) (Bailey, 1984).

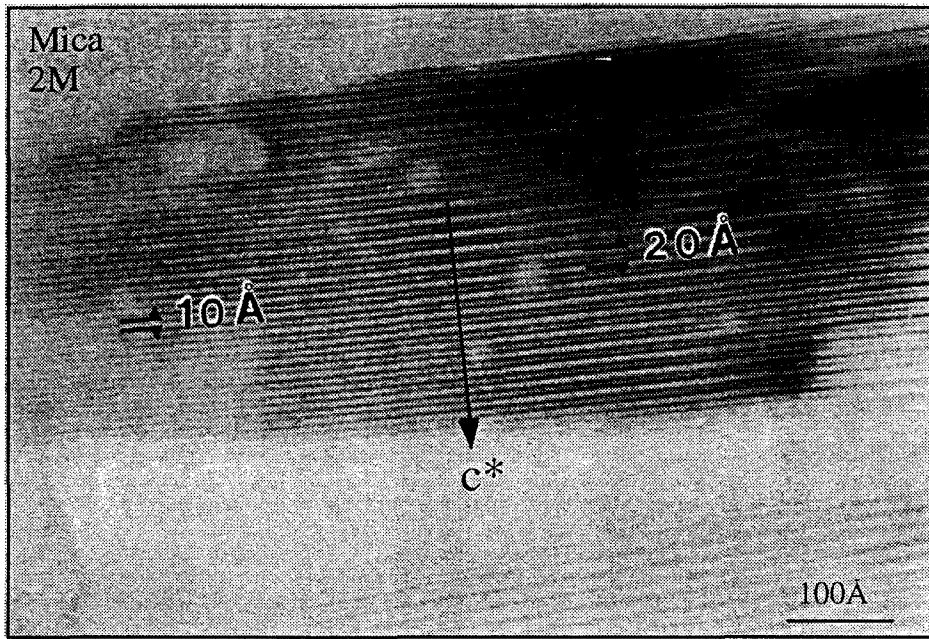


Figure 68 : Image au MET montrant une périodicité à 10 et 20Å sur des feuillets d'un mica détritique. le c^* correspond à l'axe cristallographique c du réseau réciproque

AXE DE ZONE (100)

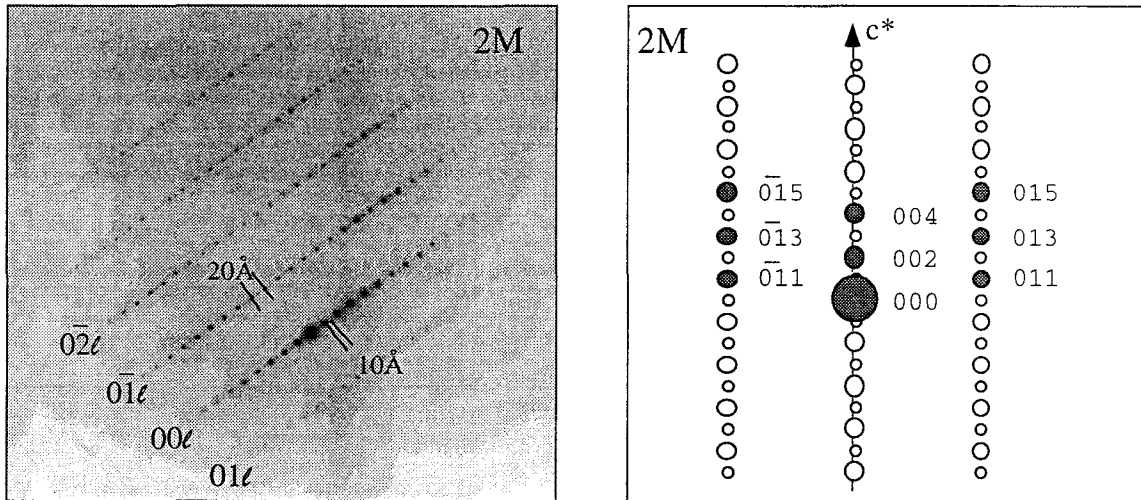


Figure 69 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de mica révélant une périodicité double de 20 Å, (polytype 2M).

Des micas présentant un empilement avec une périodicité triple (30Å) ont été localement observés. Il pourrait s'agir d'un polytypisme 3T (Fig. 70).

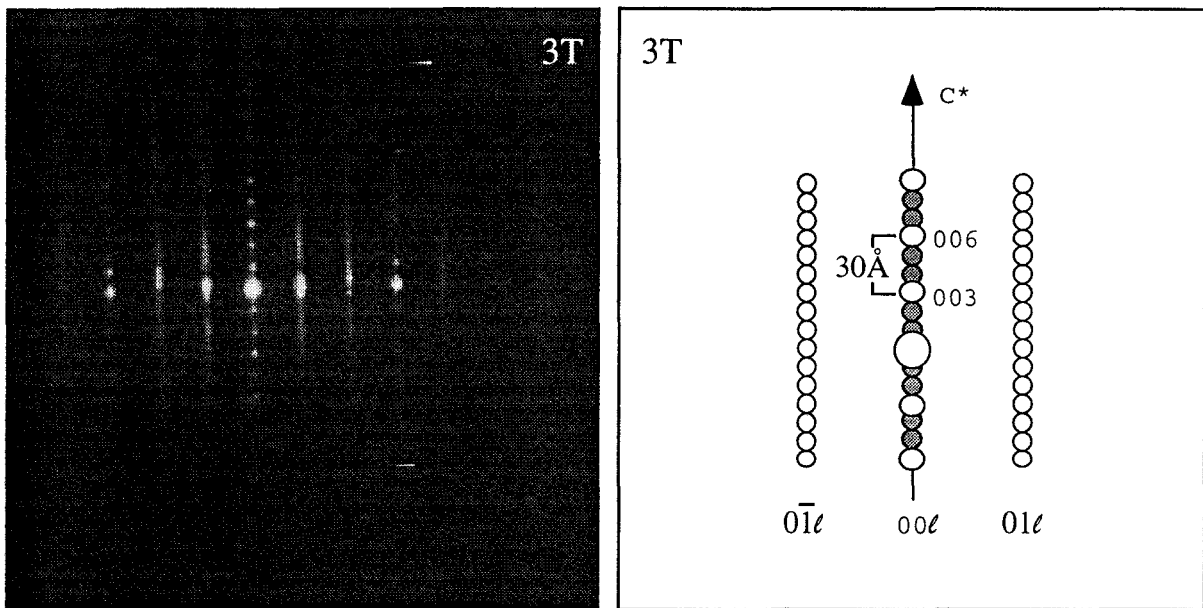


Figure 70 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de mica montrant un empilement ordonné à 3 feuillets (30Å), (polytype 3T).

- La chlorite

Les observations réalisées au MET montrent que les paquets de chlorite constituent un agrégat de feuillets parallèles avec une périodicité caractéristique de 14Å (Fig. 72 et 73). Les paquets de chlorite sont bien développés et ont une structure quasiment sans défaut ; quelques terminaisons de couches sont visibles lorsque le cristal est de grande taille (plusieurs centaines d'Å). Les diagrammes de diffraction permettent de visualiser les réflexions (00 l) ; les autres plans ne sont pas visibles sur ces diagrammes (Fig. 71).

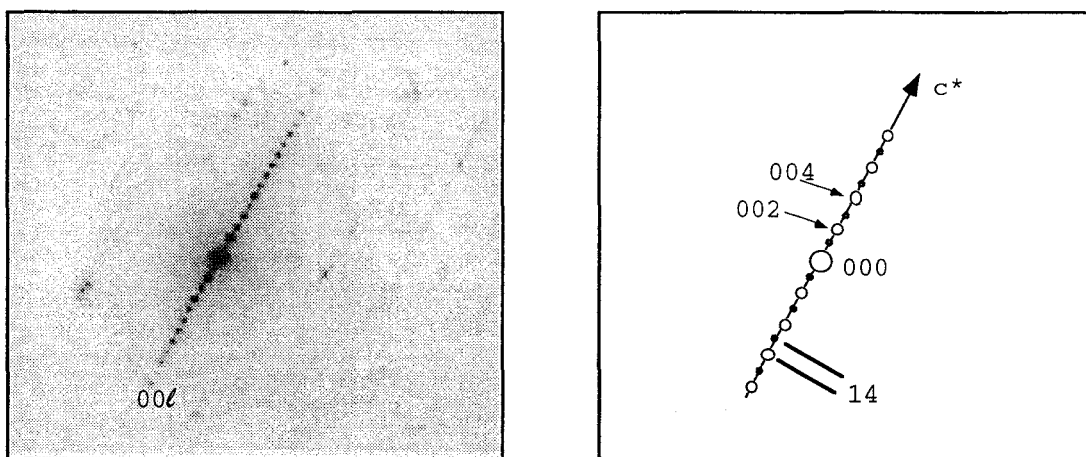


Figure 71 : Diagramme de diffraction réalisé sur un ensemble de feuillets de chlorite. Seul le plan (00 l) peut être mis en évidence.

- *Les contacts chlorite-mica au sein des empilements de grande taille*

Les empilements chlorite-mica sont constitués par la juxtaposition d'ensemble de feuillets de mica (10\AA) et d'ensemble de feuillets de chlorite (14\AA). Les paquets de chlorite au sein des empilements observés ont une taille supérieure à 50\AA ; aucune interstratification n'impliquant que quelques feuillets de chlorite a été observée. Au sein de ces empilements, deux types de contacts ont pu être observés :

- les feuillets de mica et les feuillets de chlorite sont parallèles suggérant un contact cohérent entre les deux minéraux. Le c^* de la partie chloritique est parallèle au c^* de la partie micassée adjacente (Fig. 72).

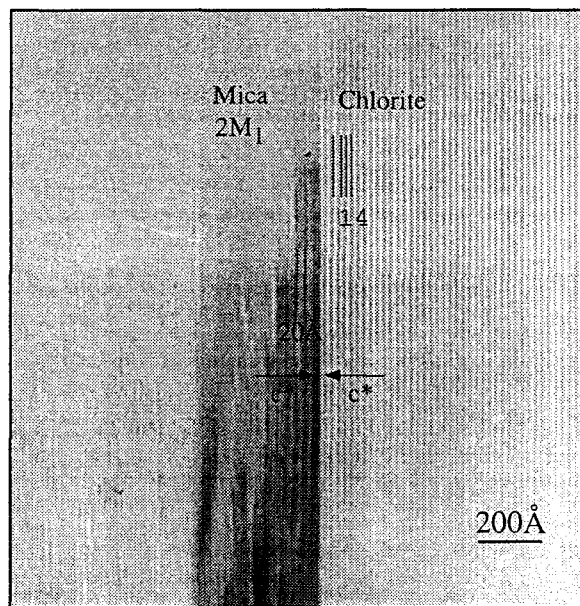


Figure 72: Image au MET présentant un contact cohérent entre la chlorite et le mica. La chlorite se présente sous la forme d'un ensemble de feuillets de plusieurs 100\AA d'épaisseur, quasiment sans défaut. Le mica présente un aspect moiré caractéristique.

- l'interface entre les deux minéraux est non cohérente : les feuillets chloritiques s'interrompent contre un feuillet continu de mica (Fig. 73). Il existe donc un petit angle entre les deux c^* des deux types de phases. Cela est également confirmé par le diagramme de diffraction réalisé sur cette même zone de contact, qui montre un angle entre les réflexions de la chlorite et celles du mica (Fig. 74).

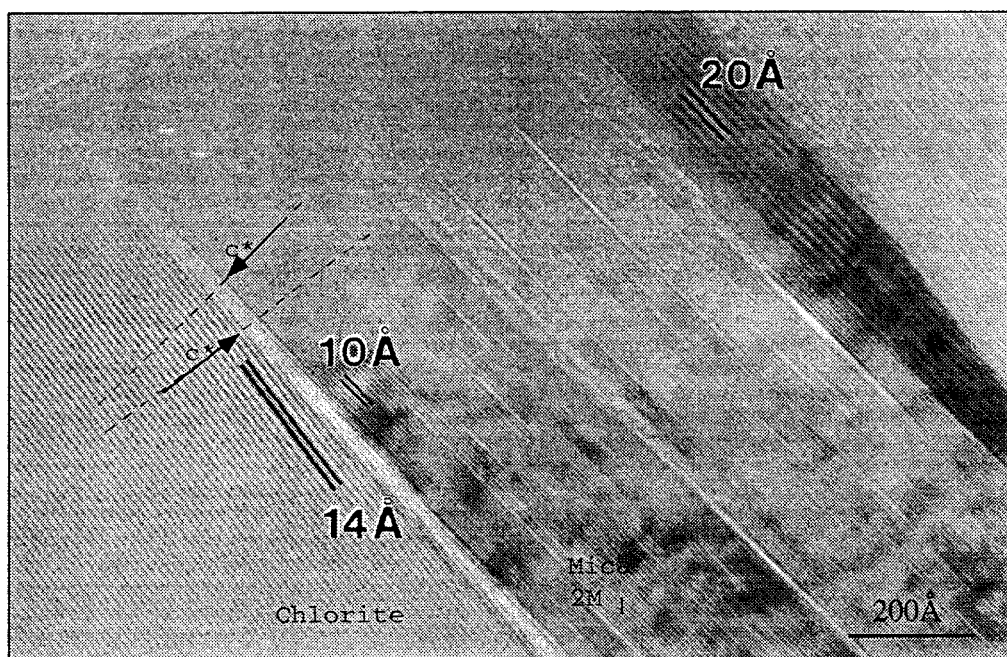


Figure 73: Image au MET d'un contact non-cohérent entre la chlorite et le mica. Le mica présente des fissures lenticulaires probablement engendrées par l'interaction avec le faisceau d'électrons durant l'observation.

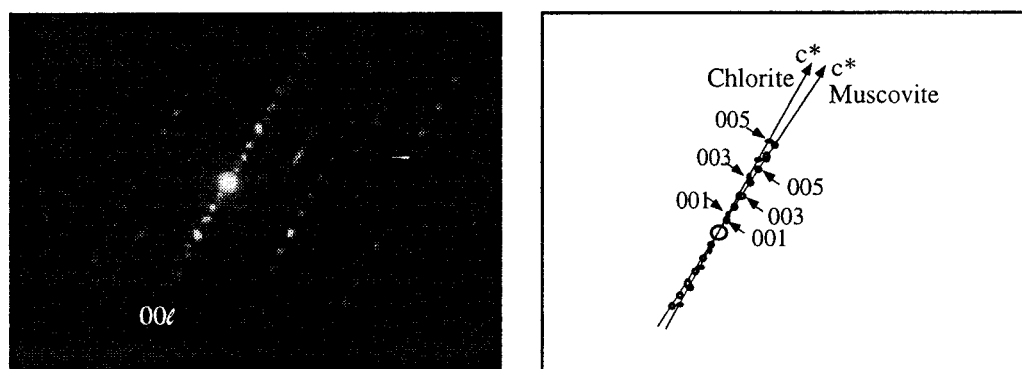


Figure 74 : Diagramme de diffraction réalisé à la limite entre la chlorite et le mica dans le cas d'un contact non-cohérent. Les c^* de chaque phase présentent un petit angle.

d) Analyses chimiques par dispersion d'énergie réalisées en microscopie électronique (AEM)

Des analyses chimiques préliminaires ont été réalisées grâce à un spectromètre à dispersion d'énergie couplé au MET. Les conditions d'analyse ainsi que les modes de calcul des formules structurales sont expliqués dans l'annexe I. Seuls les chlorites et micas présents dans les empilements de grande taille ont été analysés. Nous n'avons pu effectuer que peu d'analyses (14 analyses de mica et 6 analyses de chlorite). De ce fait, les dispersions observées doivent être prises avec beaucoup de précaution. En effet, ces variations peuvent soit refléter des variations chimiques au sein des deux populations, soit représenter des variations d'ordre analytique. Les formules structurales ont été calculées sur la base de 28 oxygènes pour les

chlorites après avoir tenu compte des corrections d'épaisseur (méthode de Van Cappelen et Doukhan (1994), expliquée en annexe). Les formules structurales des micas ont été calculées sur la base d'une somme de cations octaédriques et tétraédriques de 12 (Peacor, 1992; Buatier *et al.*, 1992; Li *et al.*, 1994 a et b, 1995).

Ces analyses présentées sur le tableau 2 montrent des teneurs en éléments alcalins (K et Na) très faibles. Ces faibles teneurs sont liées à une diffusion importante de ces éléments lors de l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon (Peacor, 1992). Ces données K et Na mises à part, les formules structurales des micas chloritisés sont très proches de celles des micas non altérés analysés à la microsonde (analyses données en annexe I). Les rapports Si/Al_{total} sont très similaires, ainsi que les teneurs en Fe et Mg dans l'octaèdre. Malgré un déficit élevé en cations interfoliaires lié à la perte en alcalins, on note que des micas sodi-potassiques (Na/K+Ca de 0,67 et 0,12) se distinguent des autres micas (Na/K+Ca de 0,18 et 0,04).

Micas MET	1	2	3	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15	16
Si	6,60	6,18	6,58	6,05	6,13	6,42	6,10	6,34	6,92	7,04	6,84	6,67	6,41	6,56
Al	1,40	1,82	1,42	1,95	1,87	1,58	1,90	1,66	1,08	0,96	1,16	1,33	1,59	1,44
Al	3,81	3,70	3,77	3,83	3,62	3,79	3,94	3,35	3,89	3,55	3,83	3,81	3,74	3,79
Fe	0,07	0,09	0,05	0,02	0,12	0,05	0,03	0,24	0,06	0,18	0,10	0,10	0,15	0,14
Mg	0,11	0,17	0,17	0,14	0,20	0,15	0,02	0,36	0,05	0,27	0,07	0,09	0,10	0,07
Ti	0,01	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	3,99	3,98	4,00	3,99	3,97	4,00	4,00	3,98	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
K	0,42	0,73	0,56	0,47	0,96	0,51	1,04	1,20	0,44	0,83	0,80	0,90	1,21	1,15
Na	0,04	0,16	0,10	0,31	0,10	0,16	0,12	0,15	0,29	0,08	0,06	0,08	0,06	0,05
Ca	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	0,46	0,89	0,68	0,78	1,07	0,67	1,16	1,36	0,73	0,91	0,85	0,99	1,27	1,19

Tableau 2 : Analyses en AEM des paquets de muscovites. Les formules structurales sont calculées pour une somme de 12 cations tétraédriques et octaédriques.

Les micas sodi-potassiques ont une très faible proportion de composant phengitique, $6,05 < Si < 6,18$, et une proportion faible mais significative de composant paragonitique avec $0,12 < Na < 0,47$. Les autres micas ont une plus forte proportion de composant phengitique, $6,3 < Si < 6,92$ et très peu de composant paragonitique avec $Na < 0,1$. Par ailleurs, même si quelques traces de Ti ont été détectées dans certains micas analysés, cet élément n'atteint que de très faibles teneurs. Ces données sont en accord avec les résultats de Nieto *et al.* (1996). En effet, ces auteurs montrent la présence, dans des shales prélevés à Balmaseda, Gordexola et Orozko, de deux types de micas dont les compositions chimiques évoluent entre deux groupes. Le premier groupe correspond à des micas de type muscovite, avec une composante phengitique faible ($Si=6,1$) et une composante paragonitique faible ($Na=0,2$). Le deuxième ensemble présente une composante phengitique notable ($Si=6,3$) et très peu de Na ($< 0,1$). D'après Nieto *et al.* (1996) le premier ensemble pourrait correspondre à des micas d'origine magmatique ou métamorphique de faible pression, le deuxième à des micas d'origine métamorphique de moyenne pression et faible température.

Les analyses de chlorites sont reportées dans le tableau 3 ; elles sont en nombre très restreint (6) et attestent pour certaines de contaminations par les micas par des proportions élevées en K, Na et Ca (Curtis *et al.*, 1985). Le rapport Fe/(Fe+Mg) est élevé, entre 0,57 et 0,70. Les formules structurales montrent également un large excès de Al^{VI} sur Al^{IV} (entre 0,14 et 1,14). Cet excès pourrait être caractéristique des chlorites d'origine métamorphique de bas degré dans des roches sédimentaires clastiques (Weaver, 1984; Morad, 1983).

	1	2	3	4	5	6
Si	4,77	4,90	5,85	6,70	6,67	6,63
Al ^{IV}	3,23	3,10	2,15	1,30	1,33	1,37
Al ^{VI}	3,36	3,40	3,30	4,22	3,88	4,00
Fe	5,37	5,56	5,30	4,14	4,62	4,67
Mg	3,08	2,72	2,75	2,05	2,15	1,95
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	11,82	11,68	11,35	10,41	10,65	10,62
K	0,02	0,02	0,11	0,07	0,16	0,14
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,24	0,31	0,03	0,08	0,00	0,00
Σ	0,27	0,33	0,15	0,14	0,16	0,15
Si/Al	0,72	0,75	1,07	1,21	1,28	1,23
Fe/Fe+Mg	0,63	0,67	0,66	0,67	0,68	0,75

Tableau 3 : Analyses en AEM de chlorite. Formules structurales calculées pour 28 oxygènes.

Ces analyses de chlorites sont comparées aux analyses réalisées à la microsonde électronique sur les chlorites issues de l'altération des micas. Les analyses à la microsonde révèlent également un rapport Fe/Fe+Mg élevé qui varie de 0,66 à 0,75. Elles démontrent un excès de Al^{VI} sur Al^{IV} (de 0,19 à 1,26; pour une moyenne de 0,51) et sont donc pour la plupart en accord avec les analyses réalisées au MET. Ces deux types d'analyses sont également très proches des analyses microsonde réalisées sur des chlorites constituant les ciments des grès (Fe/Fe+Mg= 0,78), un excès de Al^{VI} sur Al^{IV} de 0,15 à 1,1, pour une moyenne à 0,57).

L'ensemble des analyses AEM et à la microsonde sur les deux types de chlorite a été reporté sur un diagramme [Fe+Mg]^{VI} en fonction de Al^{VI} (Fig. 75). La plupart des points sont sensiblement alignés selon une droite (en tireté sur la figure 75), ce qui montre une très bonne corrélation négative de Fe+Mg vis-à-vis de Al^{IV}. La droite en trait plein qui est tracée correspond à la droite idéale de substitution $2Al^{VI} + \square = 3(Fe+Mg)$, où \square représente une lacune.

La plupart des analyses se répartissent au-dessus de cette ligne théorique de substitution. Cela peut être interprété par la présence de deux types de substitutions. En effet, le parallélisme entre les deux droites reflèterait la présence de substitutions importantes d'Al pour Fe et Mg en site octaédrique, mais on peut également supposer un autre type de substitution du type Al-Fe³⁺. Ce second type de substitution n'introduit pas de lacune et provoque donc un déplacement des points d'analyse au-dessus de la droite théorique (dans Beaufort, 1986). Ceci ne pourra bien sûr être vérifié qu'après dosage du Fe³⁺ en spectroscopie Mössbauer.

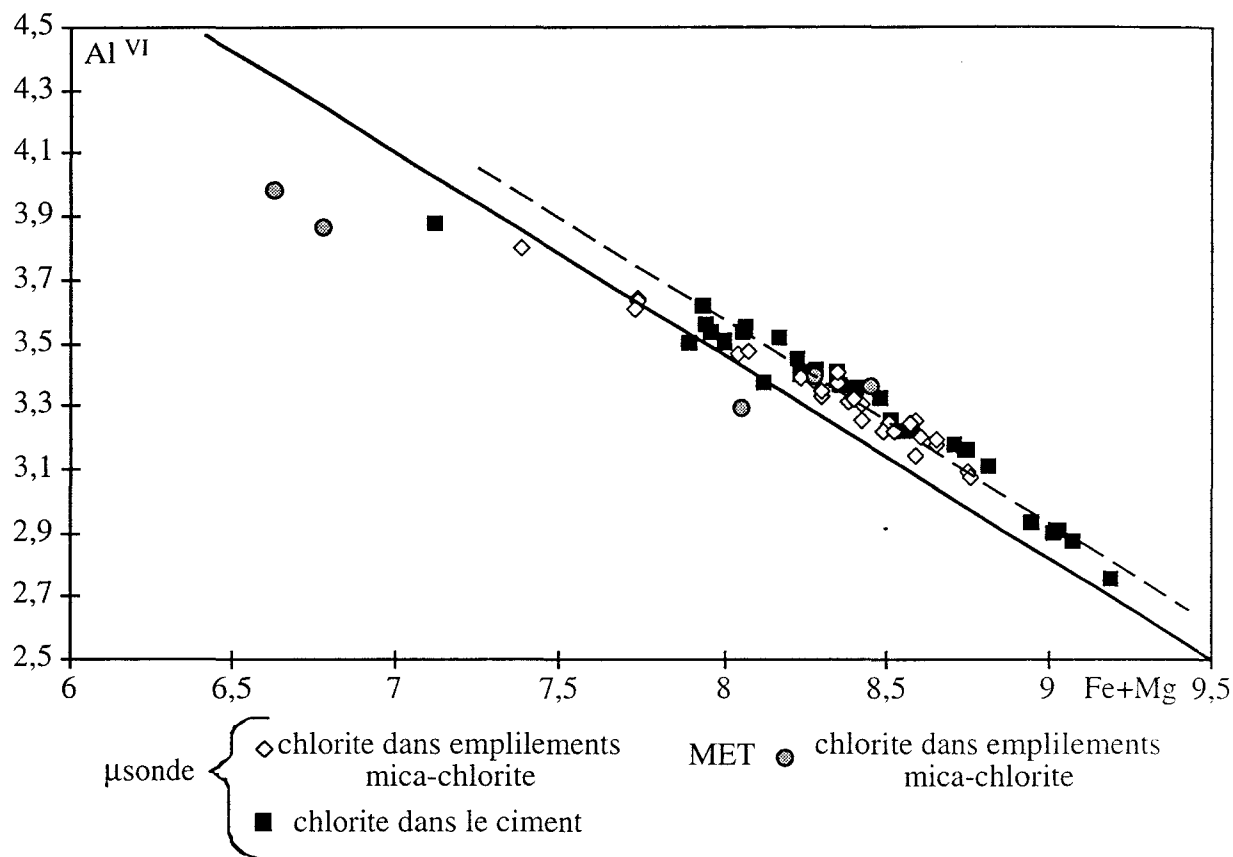


Figure 75 : Diagramme (Al^{VI} - Fe+Mg) pour les 2 types de chlorites secondaires dans les grès du complexe Wealdien. La droite en trait plein correspond à la droite idéale de substitution $2Al^{VI} + \square = 3(Fe+Mg)$, où \square représente une lacune.

La grande similitude entre les résultats obtenus par les trois types d'analyses peut être visualisée sur un diagramme ternaire Fe-Mg-Al (Velde, 1985), présenté sur la figure 76. Cette représentation montre d'une part une bonne correspondance entre les analyses microsonde et en AEM réalisées sur les chlorites issues de l'altération des micas.

D'autre part, on remarque graphiquement que les compositions chimiques des deux types de chlorites analysées sont similaires, la teneur en Al apparaît constante quel que soit le type de chlorite, seul le rapport Fe/Fe+Mg semble être légèrement plus élevé dans les chlorites présentes en phase de cimentation.

Cette représentation montre en outre que les chlorites se situent dans le champ des chlorites diagénétiques défini par Velde (1985).

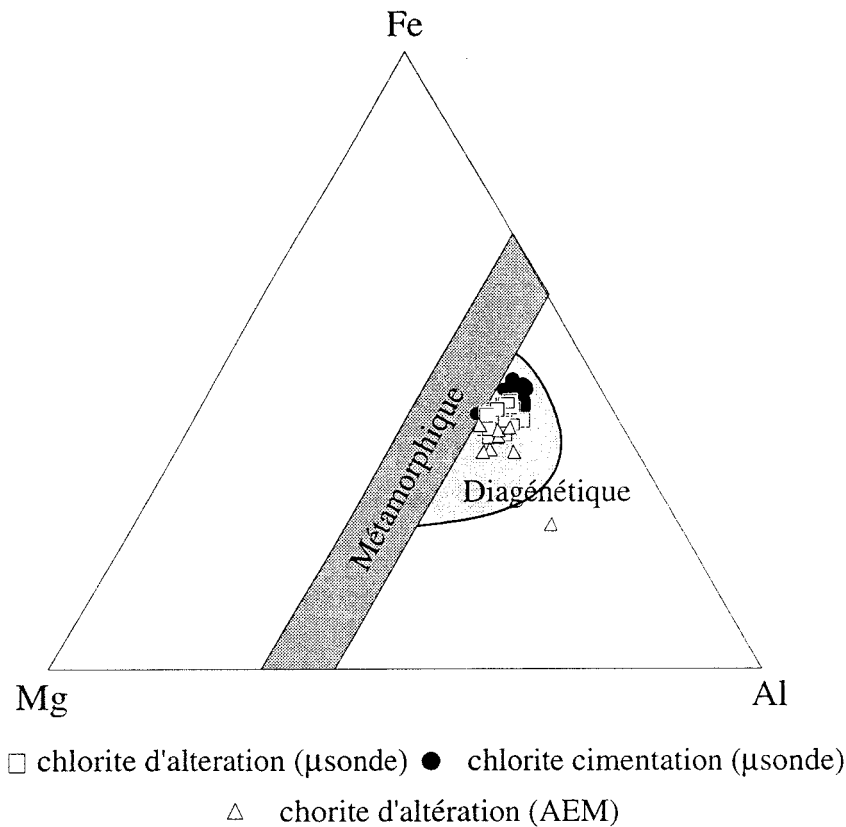


Figure 76 : Représentation des analyses de chlorites réalisées à la microsonde électronique et en AEM. Sont représentés les champs définis par Velde (1985) correspondant aux chlorites d'origine diagénétique et métamorphique.

e) Origine de la chlorite

L'ensemble des observations au MEB et au MET et des analyses chimiques réalisées à la microsonde et au MET permet de confirmer une origine diagénétique pour les deux types de chlorites (au sein des muscovites détritiques et précipitation dans les espaces poreux). Bien que les données MET et AEM ne soient que préliminaires, elles conduisent aux constatations suivantes :

- certains micas blancs contenus dans les empilements étudiés comportent une composante paragonitique non négligeable. Les autres ont une composition chimique assez semblable aux muscovites non altérées analysées à la microsonde. Ces données suggèrent que les micas ont des compositions chimiques intermédiaire entre deux pôles, un pôle muscovite-phengite et un pôle paragonitique; ils présentent un polytypisme 2M, voire 3T, qui caractérisent habituellement des micas matures contenus dans des roches métamorphiques (Sassi *et al.*, 1994). De telles observations ont déjà été présentées par Van der Pluijm et Kaars-Sijpesteijn (1984) sur des empilements chlorite-mica contenus dans des greywackes prélevés dans les Montagnes Cantabriques.

Dans le cas des grès Wealdien du Bassin Basco-Cantabrique, la chlorite dans les empilements est riche en fer et paraît avoir une composition assez homogène. Par ailleurs, ces empilements sont très souvent parallèles au litage, comme ont pu le montrer Milodowski et Zalasiewick (1990) dans des sédiments Llandvorien du Pays de Galles. De même, une bonne corrélation entre la taille des empilements et la taille du matériel détritique avoisinant (quartz et feldspaths) peut être observée; les plus grands se situent dans les grès les plus grossiers.

La plupart des études réalisées sur ce type d'empilements de phases dans des roches métamorphiques de bas degré, souvent déformées, suggèrent la présence d'un précurseur détritique identifié comme étant de la biotite (Dimberline, 1986 ; Aldahan et Morad, 1986 ; Morad, 1986 ; Jiang et Peacor, 1994 et Li *et al.*, 1994 a et b). Dans les schistes étudiés par Li *et al.* (1994 a et b) par exemple, la teneur élevée en Ti des micas présents dans les empilements indique que chlorite et muscovite seraient issues du remplacement de biotite volcanogène. D'après ces auteurs, la biotite qui serait à l'origine du Ti présent dans ces empilements aurait dans un premier temps subi une altération couche par couche au bénéfice de la chlorite. Puis, les empilements mica-chlorite se seraient développés par la formation de mica en remplissage des plans de clivage de la chlorite ouverts à la faveur de déformations tectoniques, durant la diagenèse tardive - anchizone. Dimberline (1986) a montré également que la composition chimique moyenne des empilements mica-chlorite étudiés au Pays de Galles est similaire à la composition des biotites magmatiques. Dans certains cas, des restes de biotite ont été mis en évidence dans des empilements attestant le rôle précurseur de ce minéral (Aldahan et Morad, 1986 ; Morad, 1986).

Dans les micas analysés au cours de la présente étude, les teneurs en Ti ne dépassent jamais 0,19 % en poids d'oxyde et n'atteignent donc pas les valeurs inhabituelles décrites par Li *et al.* (1994 a et b). Par ailleurs, les paquets de mica présents dans les empilements ont une composition chimique entre un pôle muscovite-phengite et un pôle paragonitique comparable aux muscovites détritiques non altérées, alors que dans les roches étudiées par Li *et al.* (1994 a et b) le mica dans les empilements est de composition chimique très différente de celle des micas détritiques contenus dans la matrice. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun reste de biotite dans les empilements étudiés par microscopie optique ou microscopie électronique (MEB et MET), que ce soit dans les échantillons du Wealdien ou du Supra-Urgonien. Cette absence de biotite est en désaccord avec les schémas habituellement décrits dans la littérature mais suggère plutôt que la chlorite s'est formée soit directement au dépend des micas blancs d'origine détritique, soit correspond à une précipitation entre les feuillets de micas écartés. Ceci est par ailleurs confirmé par les observations MEB qui établissent que la chlorite précipite entre les feuillets de mica et non l'inverse.

Les grandes similitudes de composition chimique des types de chlorites (au sein des muscovites détritiques et en cimentation), permettent de proposer une origine commune à ces

deux types de néoformations. Ces deux authigenèses de chlorite se produisent durant la diagenèse tardive, voire à la limite de l'anchizone.

f) Résumé

Le schéma que propose la plupart des auteurs pour la formation des empilements mica-chlorite ne peut être retenu. La chlorite semble ici se former soit par précipitation entre le feuillets de mica soit par altération des muscovites détritiques ; l'existence d'un précurseur détritique de type biotite n'est pas supposée.

L'ensemble des investigations minéralogiques et chimiques à différentes échelles semble montrer une origine diagénétique commune pour les deux types de chlorites contenu dans les échantillons wealdiens (dans muscovites détritiques et précipitation dans espaces poreux).

IV.3.3 Rôle de la lithologie

Les résultats présentés mettent en évidence qu'une cimentation chloritique se développe préférentiellement dans les grès grossiers situés au sommet des séquences élémentaires granocroissantes du complexe Wealdien, tandis que dans le complexe Supra-Urgonien, les grès sont majoritairement marqués par une cimentation carbonatée ferrifère de type ankérite.

Plusieurs auteurs ont montré que la nature de la lithologie peut influencer la formation de chlorite diagénétique. C'est le cas de Moncure *et al.* (1984) qui ont étudié le puit d'âge Oligocène *Pleasant Bayou* au Texas ou encore de Ruiz Cruz (1994) qui s'est intéressée à des grès mésozoïques du Sud de l'Espagne. Dans les grès de *Pleasant Bayou* le pourcentage de chlorite augmente de manière significative à chaque contact grès-shales (Moncure *et al.*, 1984). Selon ces auteurs, les éléments nécessaires à la précipitation de chlorite dans les grès proviendraient de fluides expulsés des shales durant la compaction. Ruiz Cruz (1994) suggère que les modifications diagénétiques peuvent être contrôlées par la composition des minéraux détritiques, la porosité primaire du sédiment, ainsi que sa perméabilité. Cet auteur précise que les minéraux chloritiques et illitiques caractérisent plutôt les grès fins, alors que les ciments siliceux et carbonatés plutôt des grès grossiers.

Tous ces résultats diffèrent de ce que l'on observe dans le complexe Wealdien où les grès grossiers sont caractérisés par une cimentation chloritique qui augmente avec à la granostratocroissance des niveaux gréseux. Une corrélation entre le pourcentage de chlorite et la taille des grains de la roche encaissante a déjà été montrée par Spötl *et al.* (1994) dans des séries sédimentaires du bassin d'avant-pays d'Arkoma, USA. Toutefois, dans les formations étudiées par Spötl *et al.* (1994), la chlorite est sous forme de pellets, de matrice diffuse et en enduit de

grains détritiques, et semble s'être formée durant la diagenèse précoce. Dans les grès wealdiens étudiés, la chlorite a une origine diagénétique tardive, liée à l'enfouissement des sédiments.

Toutes les données acquises suggèrent que la présence de chlorite est contrôlée par la composition minéralogique et chimique initiale des grès ainsi que par le faciès sédimentaire. Il est généralement admis (cf. Hoffman et Hower, 1979) que les processus diagénétiques dans les shales sont principalement guidés par la composition originelle du sédiment car, compte tenu de la faible porosité de ces roches, les solutions interstitielles n'y sont pratiquement pas renouvelées. En revanche, le flux interstitiel aqueux dans les grès est a priori plus élevé et peut être renouvelé, tout au moins avant leur complète cimentation. Par ailleurs, la diagenèse précoce du sédiment est contrôlée par différents facteurs tels que la composition chimique de l'eau au moment du dépôt (Berner, 1981), le degré de bioturbation et le contenu organique (Maynard, 1982), le taux de sédimentation, la granularité et la composition minéralogique initiale (dans McKay *et al.*, 1995). Ces différents facteurs indiquent que les fluctuations du niveau marin relatif et donc la présence de séquences progradantes ou rétrogradantes doivent être prises en considération dans le contrôle du potentiel diagénétique. Ainsi dans les séries du Bassin Basco-Cantabrique, le sommet des séquences progradantes correspond, à priori, à une zone marquée par des mélanges d'eau marine et d'eau douce favorisant la précipitation de dolomite : dans le Supra-Urgonien, le sommet des séquences gréseuses progradantes montre une cimentation carbonatée représentée par de la dolomite puis par l'ankérite.

D'après Surdam *et al.* (1989) l'apport en fer dans le système diagénétique peut résulter de la désagrégation de complexes organo-métalliques riches en fer (exemple Fe-acétate) dans un milieu appauvri en oxygène et sulfures. Le fer pourrait également provenir de la destruction d'oxydes souvent accumulés au sommet des barres gréseuses (ex. Loutit *et al.*, 1988). D'après Walker *et al.* (1978) certains de ces oxydes proviendraient de l'altération de minéraux ferromagnésiens et de l'évaporation des eaux connées. Durant la diagenèse d'enfouissement, l'élévation de la pression partielle de CO₂ entraîne la dissolution des carbonates riches en fer libérant Ca⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺. Fe²⁺ et Mg²⁺ sont alors disponibles pour former de la chlorite. La présence d'un ciment chloritique au sommet des séquences grano- stratocroissantes que nous avons étudiées souligne donc le rôle important de la porosité dans les genèses minérales diagénétiques. La lithification précoce des grès grossiers, par la dolomite puis par l'ankérite, a préservé la roche des phénomènes ultérieurs de pression-compaction (Purser, 1969), maintenant de ce fait une porosité résiduelle élevée favorable à la croissance ultérieure des chlorites.

En résumé, lors des processus de cimentation un apport de fer extérieur au système est possible, cependant la présence de chlorite au sommet des barres séquences granocroissantes est d'abord favorisée par des hétérogénéités chimiques initiales et aux processus de diagenèse précoce qui sont eux-même liés au faciès sédimentaire.

IV.4. RÉSUMÉ

L'évolution diagénétique constatée pour les minéraux illitiques, notamment les interstratifiés illite/smectite (I/S), s'accorde bien avec le schéma proposé par Arostegui (1989). En effet, dans le Supra-Urgonien la faible proportion des I/S de type R3 ainsi la persistance du type R1 à Balmaseda indiquent l'existence d'un gradient Ouest-Est, depuis les marques d'une diagenèse moyenne à Balmaseda jusqu'à celles d'une diagenèse profonde au centre du bassin à Orozko. De même dans le Wealdien, la rareté des interstratifiés I/S de type R3 indique que les minéraux illitiques représentent le stade ultime de la transition smectite-illite, en accord avec Arostegui (1989) qui suggère un stade diagénétique proche de l'anchizone. Les analyses chimiques des illites provenant d'échantillons du Supra-Urgonien et du Wealdien confirment cette interprétation. En effet, si on compare les teneurs en potassium des différentes populations d'illites, les plus fortes teneurs sont celles des illites du Wealdien en présence d'une cimentation chloritique, les plus faibles dans les illites du Supra-Urgonien. Les analyses présentées ici suggèrent donc également que la transition smectite-illite est beaucoup plus avancée, voir proche de son stade final, dans les grès du Wealdien. De plus, les différences observées entre les illites, associées ou non à de la chlorite, suggèrent qu'en présence de chlorite l'état de la transition smectite-illite est plus avancé.

Les grès du Supra-Urgonien et du Wealdien ont une composition chimique similaire ; l'assemblage d'illite et carbonates (ankérite et dolomite) des grès du Supra-Urgonien constitue le stade diagénétique précoce, et l'assemblage d'illite, calcite et chlorite correspond au stade diagénétique ultime. Le changement de paragenèse semble impliquer une mobilisation du Fe, Mg sans apport ou départ manifeste, et un départ de calcium. La néoformation de chlorite ferrifère dans les grès wealdiens semble en effet fortement liée à la présence d'ankérite, qui constitue la source principale du fer et du magnésium. Le silicium et l'aluminium seraient quant à eux issus de minéraux dioctaédriques tels que les illites et les muscovites détritiques. La chlorite présente dans les empilements chlorite-mica des grès wealdiens semble être formée directement aux dépens des micas blancs d'origine détritique, et non à partir d'un précurseur de type biotite comme de nombreuses études publiées le suggèrent. La composition chimique très similaire des deux types de chlorites, au sein des muscovite détritiques et en phase de cimentation, suggère que ces deux types d'authigenèse ont une origine commune, liée à la diagenèse tardive. La présence de ciment chloritique restreinte au sommet des séquences granostratocroissantes du Wealdien souligne l'existence d'un contrôle lithologique, engendré par des hétérogénéités chimique et granulométrique initiales : l'hétérogénéité granulométrique favorisant les échanges et le développement des réactions au sein des séquences argilo-gréseuse ; l'hétérogénéité chimique en terme de potentiel de réaction à l'échelle des bancs gréseux eux-même. La cimentation précoce des grès grossiers par la dolomite puis par l'ankérite a préservé la roche des phénomènes ultérieurs de pression-compaction en maintenant une porosité potentielle élevée, favorable à la formation ultérieure des chlorites.

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Ce travail de recherche effectué durant ces trois dernières années avait pour objectifs d'appréhender à plusieurs échelles les processus diagénétiques durant la diagenèse d'enfouissement dans une série silicoclastique. A cet effet, il me fallait répondre à plusieurs questions et notamment de savoir si la lithologie et la porosité (initiale et résiduelle) appliquaient un contrôle déterminant sur les processus diagénétiques. De même, je voulais savoir si l'agencement vertical des dépôts et notamment les hétérogénéités sédimentaires (limites de séquences) constituaient des lieux privilégiés aux transferts de fluides et aux néoformations argileuses. Par ailleurs, il me semblait important de voir si les interactions fluide-roche évoluent au cours du temps et ont toujours ou non la même répercussion sur les transformations minérales. La dernière question qui se posait était de déterminer si l'ensemble des transformations s'effectuent en système ouvert ou fermé, à savoir si les changements diagénétiques observables nécessitent obligatoirement des transferts de matières.

La secteur choisi a donc été le bassin Basque-Cantabrique et plus particulièrement la région de l'anticlinal de Bilbao qui possède des dépôts d'âge Crétacé inférieur d'une épaisseur exceptionnelle, (supérieure à 8000 m au centre du bassin). Ces dépôts qui sont principalement constitués d'une alternance de grès et de shales d'origine lacustre et deltaïque, ont été déposés dans des bassins de type "pull-apart" dans un contexte tectonique en trans-tension. L'approche adoptée fut non seulement pluridisciplinaire mais également pluriscale, en combinant la sédimentologie de terrain à des approches pétrologique, géochimique et minéralogique détaillées et focalisées sur la diagenèse à l'échelle de la roche et à l'échelle des minéraux argileux.

CARACTÉRISATION DES ENVIRONNEMENTS DE DÉPÔT

L'idée de départ était de prélever selon des positions spatiales et temporelles dans le bassin plusieurs coupes présentant un environnement de dépôt comparable, et ce dans le but de s'affranchir d'un paramètre supplémentaire qui correspondrait à une variation significative du milieu de sédimentation. L'étude sédimentologique de terrain a permis de montrer que les coupes de Gordexola et d'Orozko sélectionnées dans le complexe Supra-Urgonien (Albien) correspondent à un environnement de dépôt très similaire. Celui-ci s'exprime en effet par la succession de dépôts de type prodelta et de type front deltaïque représentés sous forme de barres sableuses organisées en lobes progradants et grano-stratocroissants. La coupe de Balmaseda (Supra-Urgonien) semble correspondre à une partie un peu plus haute du système deltaïque, traduisant des barres sablo-carbonatées d'embouchure.

La coupe de Gordexola levée dans le complexe Wealdien (Barremien) comprend des dépôts formés en milieu prodeltaïque auquel succède un front deltaïque exprimé par des séquences grano-stratocroissantes et grano-stratodécroissantes, surmontées de lobes gréseux à rides de courant. La coupe d'Orozko traduit successivement une sédimentation de type front deltaïque, puis un ensemble argileux à quelques passées sableuses et carbonatées de type prodelta, et enfin un milieu de front deltaïque marqué par des ensembles grés-argileux organisés en séquences grano-stratodécroissantes puis grano-stratocroissantes.

Les cinq coupes sélectionnées présentent donc bien un environnement de dépôt comparable bien qu'ayant des positions spatiales et temporelles différentes dans le bassin. Cet environnement de dépôts est attribué à un système deltaïque progradant, évoluant depuis un milieu de shoreface à un milieu d'offshore inférieur.

ÉVOLUTION DIAGÉNÉTIQUE DES GRÈS ET SHALES DU BASSIN BASCO-CANTABRIQUE

Les résultats des analyses pétrographiques et géochimiques ont démontré une grande similarité chimique et minéralogique des roches des deux complexes. Dans l'ensemble des coupes étudiées, la composition chimique des roches reflète d'une part la nature des phases détritiques, c'est à dire les apports continentaux notamment avec les variations du niveau marin, et d'autre part l'évolution diagénétique des séquences sédimentaires.

Ainsi, l'ensemble des résultats a permis de mettre en évidence les faits suivant :

- L'évolution des teneurs en Al_2O_3 et K_2O apparaît être corrélée avec les courbes de paléoprofondeur relative définies à partir des critères sédimentologiques : les plus fortes teneurs en ces éléments correspondent aux échantillons de shales riches en illites situés à la base des séquences de progradation.

- Les grès des deux complexes sont riches en SiO_2 , Fe_2O_3 et MgO et (CaO dans le Supra-Urgonien). Les plus fortes teneurs en Fe_2O_3 et MgO sont relevées au sommet des ensembles gréseux. Ces données chimiques s'accordent bien avec les observations pétrographiques. Les grès des deux complexes sont différenciés par leur phases de cimentation (les grès du Supra-Urgonien présentent principalement une cimentation carbonatée et siliceuse, ceux du Wealdien montrent une cimentation chloritique) les sommets de séquences gréseuses présentent une cimentation riche en fer. En effet, les sommets de séquences du Supra-Urgonien sont principalement cimentés par de l'ankérite alors que les grès au sommet des séquences wealdiennes sont principalement cimentés par de la chlorite.

En se basant sur la chronologie des phases de cimentation deux gradients diagénétiques ont été mis en évidence : un gradient spatial depuis la bordure du bassin à l'Est (position spatiale de Balmaseda) jusqu'à sa partie centrale (positions spatiales de Gordexola et Orozko) et un

gradient temporel entre une diagenèse plus avancée dans le Wealdien qu'elle ne l'est dans le Supra-Urgonien. Ces deux gradient sont rapportés à des variations de la profondeur d'enfouissement. En effet, bien que stratigraphiquement comparables, les coupes de Gordexola et d'Orozko du Supra-Urgonien apparaissent avoir été plus enfouies que leurs équivalentes à Balmaseda.

- La fraction argileuse des échantillons se compose d'illites, d'interstratifiés illite/smectite (IS) de type R1 et R3 et de chlorites. Dans le bassin, l'évolution des pourcentages en feuillets gonflants des IS et du pourcentage de ces IS dans la fraction argileuse témoigne également d'un gradient Ouest-Est et d'un gradient temporel.

Ces gradients sont liés à l'évolution diagénétique des roches étudiées et montrent que la transition smectite-illite, à l'origine des IS et d'une grande partie des illites, est moins avancée à l'Ouest (IS comprenant entre 15 et 50% de feuillets de smectite) qu'à l'Est (< à 15% dans le supra-Urgonien, <<15 % dans le Wealdien). Les grès du complexe Wealdien se distinguent par ailleurs de leurs équivalents dans le Supra-Urgonien par la présence de chlorite.

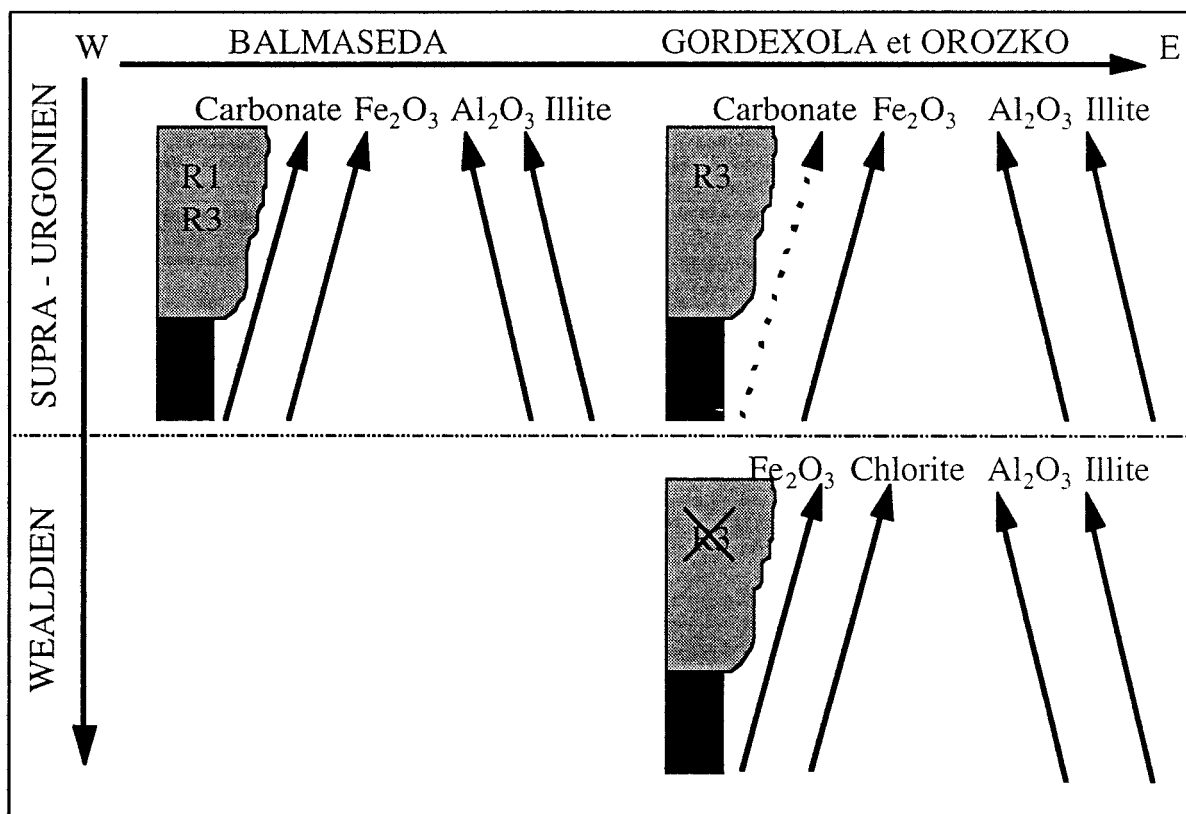


Figure 77 : Schéma récapitulatif traduisant la correspondance entre sédimentologie, minéralogie et géochimie sur l'ensemble des cinq coupes étudiées.

AUTHIGENÈSE DE CHLORITE ET INFLUENCE DE LA LITHOLOGIE

Les résultats géochimiques couplés à une analyse minéralogique détaillée mettent en évidence un contrôle de la lithologie et de l'organisation des dépôts sur la diagenèse des

minéraux argileux. Toutes les données convergent pour suggérer que la formation de chlorite est contrôlée par la composition minéralogique et chimique initiale des grès ainsi que par le faciès sédimentaire. En effet, au sommet des séquences grano- stratocroissantes, les grès ont une cimentation principalement ankéritique dans le Supra-Urgonien alors qu'elle est chloritique dans le Wealdien. Ces grès correspondent aux faciès de plus grande porosité ; ils contenaient dès l'origine une plus grande proportion de ciment carbonaté, et donc potentiellement une plus grande richesse en fer. La lithification précoce de ces grès grossiers par la dolomite a préservé la roche des effets ultérieurs de pression-compaction tout en maintenant une porosité potentielle élevée par dissolution postérieure du ciment. Durant la diagenèse d'enfouissement, la dolomite se transforme en ankérite puis en calcite. La réaction libère le fer et le magnésium nécessaires à la formation des chlorites. Les études de microscopie électronique à balayage et à transmission ont également montré que l'authigenèse de chlorite se produit dans les plans de clivages des particules micacées d'origine détritique. La chlorite présente dans ces empilements chlorite-mica et celle présente en cimentation montrent de grandes similitudes de composition chimique. Cela nous conduit à supposer une origine commune à ces deux néoformations, qui se seraient produites durant un stade tardif de la diagenèse.

PERSPECTIVES

Les phénomènes diagénétiques ont ici été analysés d'un point de vue qualitatif. Leur quantification précise, dans le but d'établir un schéma diagénétique général (à l'échelle de la séquence sédimentaire voire du bassin) comprenant à la fois l'évolution des interstratifiés illite/smectite et de la chlorite, nécessite la connaissance de plusieurs paramètres. Dans ce but, il est nécessaire de : (1) déterminer les conditions de pression et température permettant la formation de la chlorite : dosage du Sr isotopique, étude des inclusions fluides présentes dans les quartz authigènes et dans les carbonates ; (2) quantifier les départs et apports d'éléments essentiels à sa précipitation : bilan de masse dans le but d'évaluer la quantité de dolomite nécessaire puis d'ankérite ; (3) déterminer la nature et le rôle exact des fluides impliqués potentiellement dans de ces processus diagénétiques. Par ailleurs, l'étude des empilements chlorite-mica devrait être approfondie pour comprendre leur mécanisme de formation. D'avantage d'informations texturales et chimiques sont nécessaires pour cela.

L'ensemble de telles données additionnelles permettrait de consolider le présent travail, dont la démarche essentielle était de montrer l'importance et la nécessité d'une approche pluridisciplinaire et pluriscale des processus diagénétiques.

Ce travail aura permis de montrer que l'organisation verticale (et latérale) des dépôts est déterminante pour les processus diagénétiques à l'échelle de la particule, ainsi que pour la création d'une porosité potentiellement favorable à la migration et au stockage des hydrocarbures.

BIBLIOGRAPHIE

- AHN, J.H. and PEACOR, D.R., 1985. Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments. *Clays and Clay Minerals*, 33 : 228-236.
- ALDAHAN, A.A. and MORAD, S., 1986. Chemistry of detrital biotites and their phyllosilicate intergrowths in sandstones. *Clays and Clay Minerals*, 34 : 539-548.
- ALLEN, J.R.L., 1982. Sedimentary structures. Their character and physical basis. 2 vol. *Developments in Sedimentology*, 30A et 30B. Elsevier, Amsterdam, 663 p.
- AMIOT, M., FLOQUET, M. and MATHEY, B., 1982. Plate-forme nord-castellaine, bassin navarro-cantabre, zone marine profonde : éléments de la marge ibéro-cantabrique au Crétacé supérieur., *Journées de la R.C.P.* 510, Marseille, *Géologie Méditerranéenne*, 4.
- AROSTEGUI, J., 1989. La diagenesis en los materiales pelíticos de la zona central de la cuenca vasco-cantabrica y anticlinorio de Bilbao. Thesis, Univ. Pais Vasco, 222 p.
- AROSTEGUI, J., NIETO, F., ORTEGA-HUERTAS, M., VELASCO, F. and ZULUAGA, M.C., 1993. Mineralogia de arcillas y grado de diagenesis del Cretacico inferior, en el flanco sur del Anticlinorio de Bilbao. *Est Geol*, 49 : 277-286.
- AROSTEGUI, J., ZULUAGA, M.C., VELASCO, F., ORTEGA-HUERTAS, M. and NIETO, F., 1991. Diagenesis of the Central Basque-Cantabrian Basin (Iberian Peninsula) based on illite/smectite distribution. *Clay Minerals*, 26 : 535-548.
- ATAMAN, G., 1967. Géochimie des minéraux argileux dans les bassins sédimentaires marins. Etude sur le bassin triasique du Jura. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, Strasbourg, 25: 237.
- BAILEY, S.W., 1984. *Micas. Reviews in Mineralogy*, 13. Mineralogical Society of America, Virginia, 584 pp.
- BARTIER, D., BUATIER, M., LOPEZ, M., POTDEVIN, J.L. et CHAMLEY, H., 1996. Lithological control on clay diagenesis in Wealden complex from the Bilbao anticlinorium. Basco-Cantabrian Basin (North Spain). *Clay Minerals*, en presse.
- BEAUFORT, D., 1986. Définition des équilibres chlorite-mica blanc dans le métamorphisme et le métasomatisme : étude des métasédiments encaissant l'amas sulfuré de Rouez. Thèse de 3^{ème} cycle, Poitiers. 210 p.
- BERNER, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51: 359-369.
- BOLES, J.R. and FRANKS, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49 : 55-70.
- BROWN, G. and BRINDLEY, G.W., 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral. Soc., London, pp. 305-360.
- BUATIER, M.D., PEACOR, D.R. and O'NEIL, J.R., 1992. Smectite-illite transition in Barbados accretionary wedge sediments : TEM and AEM evidence for dissolution / crystallization at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, 40 : 65-80.
- CAILLERE, S., HENIN, S. and RAURUREAU, M., 1982. *Minéralogie des argiles*, 1. Structure et propriétés physico-chimiques. Masson, Paris, 184 pp.
- CATHELIN, M. and IZQUIERDO, G., 1988. Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100: 418-428.

- CATHELINÉAU, M. and NIEVA, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral Petrol.*, 91: 235-244.
- CHAMLEY, H., 1987. *Sedimentology*, Dunod, 175 pp.
- CHAMLEY, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer Verlag : 623 p.
- CHANG, H.K., 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian Offshore Basins. *Clays and Clay Minerals*, 34 : 407-423.
- CHOUKROUNE, P., SEURET, M. and GALDEANO, A., 1973. Caractéristiques et évolution structurale des Pyrénées : un modèle de relations entre tectonique des plaques et Pyrénées. *Bull. Soc. géol. France*, 7 : 600-611.
- CIRY, R., 1940. *Etude géologique d'une partie des provinces de Burgos, Palencia, León et Santander.*, Toulouse.
- CURTIS, C.D., HUGES, C.R., WHITEMAN, J.A. and WHITTLE, C.K., 1985. Composition variations within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Minerological magazine*, 49 : 375-386.
- DECARREAU, A., 1974. Localisation des éléments en traces : le Chrome et le Vanadium dans les sédiments argileux du Marinésien du Bassin de Paris. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 278 : 1801-1804.
- DECONINCK, J.-F. and BERNOULLI, D., 1991. Clay minerals assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps) : implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. *Geologische Rundschau* 80 : 1-17.
- DIMBERLINE, A.J., 1986. Electron microscope and electron microprobe analysis of chlorite-mica stacks in the Wenlock turbidites, mid Wales, U.K. *Geol. Mag.*, 123 : 299-306.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G., 1969. Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. *Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 29 : 320 pp.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G., 1970. The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism : a review. *Sedimentology*, 15 : 281-346.
- FERNANDEZ-MENDIOLA, P.A., 1986. El complejo Urganiano en el sector oriental del Anticlinorio de Bilbao., Thesis, Univ. del País Vasco, 421 pp.
- FERNANDEZ-MENDIOLA, P.A. and GARCIA-GARMILLA, J., 1989. Evolution of a Mid-Cretaceous carbonate platform, Gorbea (northern Spain). *Sedimentary Geology*, 64 : 111-126.
- FERNANDEZ-MENDIOLA, P.A. and GARCIA-GARMILLA, J., 1990. Mid-Cretaceous palaeogeographical evolution of the central Basque-Cantabrian Basin (northern Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 81 : 115-126.
- FERNANDEZ-MENDIOLA, P.A., GOMEZ-PEREZ, I. and GARCIA-GARMILLA, J., 1993. Aptian-Albian Carbonate Platforms : Central Basque-cantabrian Basin, Northern Spain. *AAPG Spec. Mem.*, 56 : 315-324.
- FLOQUET, M., 1978. La sédimentation de plate-forme au Crétacé supérieur dans la Vieille Castille (Espagne) : évolution verticale, variation horizontale : implication paléogéographique. *Bulletin de la Société Géologique de France*, XX : 779-783.
- GARCIA GARMILLA, F., 1987. Las formaciones terrigenas del Wealdien y del Aptiense inferior en los anticlinorios de Bilbao y Ventoso (Viscaya, Cantabria) : Estratigrafía y Sedimentación. Thesis, País Vasco, 340 pp.

- GARCIA-MONDEJAR, J., 1982. Aptiense-Albiense, in: *El Cretacico de España*, Universidad Complutense, Madrid, 63-84 pp.
- GOMEZ-PEREZ, I., FERNANDEZ-MENDIOLA, P.A. and GARCIA-MONDEJAR, J., 1994. Dinamica de construction de un talud carbonatado : el ejemplo de Aldabadide (Albiense inferior, Bizkaia). *Geogaceta*, 10(10-B).
- GRIMAUD, S. *et al.*, 1982. Western extension of the Iberian-European plate boundary during the Early Cenozoic (Pyrenean) convergence : a new model. *Marine Geology*, 45 : 63-77.
- GUILLOCHEAU, F., 1983. Les dépôts de tempêtes. Le modèle de l'Ordovicien moyen Ouest-armoricain. Thèse, Brest, 223 pp.
- HARMS, J.C., 1975. Stratification and sequence in prograding shore-line deposits. In *Depositional environments as interpreted from primary sedimentary structures and stratification sequences*. J.C. Harms, J.B. Southard, D.R. Spearing and R.G. Walker Eds. *Soc. Economic Paleontologists Mineralogists*, short course, 2 : 81-102.
- HARMS, J.C., SOUTHARD, J.B. and WALKER, R.G., 1982. Structures and sequences in clastic rocks. *Soc. Economic Paleontologists Mineralogists*, short course, 9.
- HILLIER, S., 1993. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. *Clays Clay Miner.*, 41 : 240-259.
- HIRST, D.M., 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. The relation between the mineralogy and the distribution of major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26 : 309-334.
- HOFFMAN, J. and HOWER, J., 1979. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers : application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, U.S.A. In "Aspect of diagenesis". *Soc. Econ. Paleontologist and Mineralogist*, 26 : 55-79.
- HOLTZAPFFEL, T., 1985. Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Géol. du Nord Thèse*, Lille, 136 pp.
- HOMEWOOD, P., GUILLOCHEAU, F., ESCHARD, R. and CROSS, T.A., 1992. Corrélations haute résolution et stratigraphie génétique : une démarche intégrée. *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, 16 : 351-381.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. and PERRY, E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87 : 725-737.
- HUTCHEON, I., OLDERSHAW, A. and GHENT, E.D., 1980. Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeast British Columbia) and Mt. Allan (southwestern Alberta). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1425-1435.
- JIANG, W.T. and PEACOR, R.D., 1994. Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital botite in lowgrade pelitic rocks. *J. Metamorphic. Geol.*, 12 : 867-884.
- KISCH, H.J., 1983. Mineralogy and perology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. In: *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*, 2. *Developments in sedimentology*. Elsevier, 289-493.
- KUBLER, B., 1966. La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. In: Schaer (Editor), *Coloque sur les étages tectoniques.*, Neuchatel, 105-122.
- LI, G., MAUK, J.L. and PEACOR, D.R., 1995. Preservation of clay minerals in the Precambrian (1.1 GA) Nonesuch Formation in the Vicinity of the white

pine copper mine, Michigan. *Clays and Clay Minerals*, 43 : 361-376.

LI, G., PEACOR, D.R., MERRIMAN, R.J. and ROBERTS, B., 1994. The diagenetic to low-grade metamorphism evolution of matrix white micas in the system muscovite-paragonite in a mudrocks from Central Wales, United Kingdom. *Clays and Clay Minerals*, 42 : 369-381.

LI, G., PEACOR, D.R., MERRIMAN, R.J., ROBERTS, B. and VAN DER PLUIJM, B.A., 1994. TEM and AEM constraints on the origin and significance of chlorite-mica stacks in slates : an example from Central Wales, UK. *Journal of Structural Geology*, 16 : 1139-1157.

LOUTIT, T.S., HARDENBOL, J. and VAIL, P.R., 1988. Condensed sections : the key to age determination and correlation of continental margin sequences. *SEPM Special Publication*, 42 : 183-213.

MAYNARD, J.B., 1982. Extension of Berner's New geochemical classification of sedimentary environment's" to ancien sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50 : 1325-1331.

McKAY, J.L., LONGSTAFFE, F.J. and PLINT, A.G., 1995. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia). *Sedimentology*, 42 : 161-190.

MENGAUD, L., 1920. Recherches géologiques dans la région cantabrique. Thèse, Paris, 370 pp.

MILLOT, G., 1964. Géologie des argiles. ed. Masson, Paris : 499 pp.

MILODOWSKI, A.E. and ZALASIEWICKZ, J.A., 1990. The origin, deposition and prograde evolution of chlorite-mica stacks in Llandvery sediments of the central Wales, UK. *Geol. Mag.*, 128 : 263-278.

MONCURE, G.K., LAHAN, R.W. and SIEBERT, R.M., 1984. Origin of secondary porosity and cement distribution in a sandstone/shale sequence from Frio Formation (Oligocene). *Texas Gulf Coast. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 71 : 191-206.

MOORE, D.M. and REYNOLDS, J., 1989. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals. Oxford University Press, 332 pp.

MORAD, S., 1983. Diagenesis and geochemistry of the Visingso group (Upper Proterozoic), southern Sweden a clue to the origin of color differentiation. *J. of Sed. Petrology*, 53 : 51-65.

MOSSER, C., 1979. Eléments traces dans quelques argiles des altérations et des sédiments. In: L.A.A. eds. (Editor), *Origin and distribution of the elements*. Pergamon Press Ltd, Oxford, 315-329.

MUFFLER, L.J.P. and WHITE, D.E., 1969. Active metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough, Southeast California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80 : 157-182.

NIETO, F., ORTEGA-HUERTAS, M., PEACOR, D.R. and AROSTEGUI, J., 1996. Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays and Clay Minerals*, 44 : 304-323.

NIO, S.D. and YANG, C.S., 1989. Recognition of tidally-influenced facies and environments. *Short Course Note series 1, Intergeos* : 230 pp.

PASCAL, A., 1982. Les systèmes biosédimentaires aptiens et albiens de la marge cantabrique (Espagne). *Géologie méditerranéenne*, 4: 3 pp.

PASCAL, A., 1985. Les systèmes biosédimentaires urgoniens (Aptien-Albien) sur la marge nord-ibérique.

- Mémoire géologique de l'université de Dijon, 10 Thèse, 561 pp.
- PASCAL, J., 1980. Importance du facteur tectonique dans la répartition et la morphologie des dispositifs sédimentaires urgoniens basco-cantabriques, 8^{ème} Réunion ann. Sc. Terre, Marseille, 129-144.
- PEACOR, D.R., 1992. Diagenesis and low-grade metamorphism of Shales and Slatess. In: P. Buseck (Editor), Minerals and reactions at atomic scale: transmission electron microscopie. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 27 : 335-380.
- PERRY, E. and HOWER, J., 1970. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. Clays and Clay minerals, 18 : 165-177.
- PUJALTE, V., 1982. La evolución paleogeogeófica de la Cuenca "Wealdense" de Cantabria. Cuadernos de Geología Ibérica, 8 : 65-83.
- PUJALTE, V. and MONGE, C., 1985. A tide dominated delta system in a rapidly subsiding basin : the middle Albian-Lower Cenomanian Valmaseda Fm. of the Basque-Cantabrian Region, Northern Spain., 6^{ème} European Regional Meeting of Sedimentology I.A.S., Lleida, 381-384.
- PURSER, B.H., 1969. Syn-sedimentary marine lithification of Middle Jurassic limestones in the Paris Basin. Sedimentology, 12 : 205-230.
- RAMIREZ DEL POZO, J., 1971. Biostratigraphía y microfácies del Jurásico y Cretácico del Norte de España (región Cantábrico). Mem. Inst. Geol. Min. España, 78 : 1-357.
- RAT, P., 1959. Les pays crétacés basco-cantabriques (Espagne)., Thèse Fac.Sc.Publ.Univ. Dijon, 525 pp.
- RAT, P., 1962. Contribution à l'étude stratigraphique du Purbeckien-Wealdien de la région de Santander (Espagne). Bulletin de la Société Géologique de France, IV : 3-12.
- RAT, P., 1983. Les régions basco-cantabriques et nord-ibériques. Présentation, problèmes posés, Vue sur le Crétacé basco-cantabrique et nord-ibérique. Mém. Géol. Univ. Dijon, 1-19.
- REINECK, H.E. and SINGH, I.B., 1980. Depositional sedimentary environments with reference to terrigenous clastics. Springer-Verlag, Berlin, 549 pp.
- REYNOLDS, R.C., 1985. NEWMOD : a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays., R. C. Reynolds Jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire 03755, USA.
- REYNOLDS, R.C.J. and HOWER, J., 1970. The nature of interlaying in mixed-layer illite-montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 18 : 25-36.
- RINCKENBACH, T., 1988. Diagenése minérale des sédiments pétroliers du delta fossile de La Mahakam (Indonesie). Evolution minéralogique et isotopique des composants argileux et histoire thermique. Thèse, Strasbourg, 205 pp.
- RIOS, J.M., 1956. El sistema Cretácico en los Pirineos de España. Mem. Inst. Geol. Min. España, 57 : 1-128.
- RUIZ CRUZ, M.D., 1994. Diagenetic development of clay and related minerals in deep water sandstones (S. Spain). Evidence of lithological control. Clay Miner., 29 : 93-104.
- SAENZ GARCIA, C., 1940. Notas acerca de la Estratigrafía de la parte occidental del País Vasco y NE de la provincia de Burgos. Las Ciencias, 5 : 53-67.
- SAMUEL, J. and ROUAULT, R., 1996. Une méthode de fusion alcaline des roches pour le dosage des éléments traces par ICP-MS. Com. pers. et doc. int. CGS, Strasbourg, 14 pp.
- SAMUEL, J., ROUAULT, R. and BESNUS, Y., 1985. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à

- couplage inductif. *Analisis*, 13 : 312-317.
- SASSI, F.P., GUIDOTTI, C.V., RIEDER, M. and DE PIERI, R., 1994. On the occurrence of metamorphic 2M1 phengites : some thoughts on polytypism and crystallization conditions of 3T phengites. *Eur. J. Mineral.*, 6 : 151-160.
- SIEVER, R., 1962. Silica solubility, 0°-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. Geol.*, 70 : 127-150.
- SPOTL, C., HOUSEKNECHT, D.W. and LONGSTAFFE, F.J., 1994. Authigenic chlorites in sandstones as indicators of high-temperature diagenesis, Arkoma Foreland basin, USA. *J. of Sed. Research*, A64 : 553-566.
- SRODON, J. and EBERL, D.D., 1984. Illite. In: S.W. BAILEY (Editor), *Micas*. Mineralogical Society of America, Virginia, 495-544.
- SURDAM, R.C., MacGOWAN, D.B. and DUNN, T.L., 1989. Diagenetic pathways of sandstones and shale sequences. *Contributions to Geology*, 27 : 21-31.
- TARDY, Y., KREMPP, G. and TRAUTH, N., 1972. Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36 : 397-412.
- TILLMAN, R.W. and ALMON, W.R., 1979. Diagenesis of Frontier Formation offshore bar sandstone. Spearhead Ranch field, Wyoming. *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 26 : 337-378.
- TUCKER, M.E., 1982. *Sedimentary Petrology: an introduction*. Geoscience texts, 3. Blackwell Scientific, Oxford, 252 pp.
- VAN CAPPELEN, E. and DOUKHAN, E.E., 1994. Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compound. *Ultramicroscopy*.
- VAN DER PLUIJM, B.A. and KAARS-SIJPESTEIJN, C.H., 1984. Chlorite-mica aggregates : morphology, orientation, development and bearing on cleavage formation in very-low-grade rocks. *Journal of Structural Geology*, 6 : 399-408.
- VAN DER PLUIJM, B.A., LEE, J.H. and PEACOR, D.R., 1988. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. *Clays and Clay Minerals*, 36 : 498-504.
- VELDE, B., 1985. *Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence*. Developments in Sedimentology, 40. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 427 pp.
- WALKER, T.R., WAUGH, B. and CRONE, A.J., 1978. Diagenesis in first-cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern United States, and northwestern Mexico. *Geological Society of America Bulletin*, 89 : 19-35.
- WALKER, R.G., 1979. Shallow marine sands. In: R.G.W. ed. (Editor), *Facies Models*. Geoscience, Canada, 75-89.
- WEAVER, C.E., 1984. Origin and geologic implications of the palygorskite deposits of SE United States. *Developments in sedimentology*, 37. Elsevier, Amsterdam, 39-73.
- WEBER, K., 1981. Kinematic and metamorphic aspects of cleavage formation in very low grade metamorphic slates. *Tectonophysics*, 78 : 297-306.

ANNEXES

MÉTHODES D'ÉTUDE

I. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR LA FRACTION ARGILEUSE

La technique de préparation des échantillons utilisée au laboratoire de sédimentologie de Lille a été décrite en détail par Holtzappel (1985). Les échantillons bruts, réduits en poudre dans un mortier en agate, sont mis à déliter dans de l'eau distillée et sont décarbonatés par de l'acide chlorhydrique dilué à N/5. L'excès d'acide est éliminé par rinçages successifs jusqu'à défloculation du matériel. Les suspensions sont ensuite passées dans un micro-homogénéisateur puis remises en pilulier. Le prélèvement de la fraction inférieure à 2 μm s'effectue en prenant les deux premiers centimètres supérieurs de la solution après 1 h 40 selon la loi de Stokes: $t = 190 \times x / d^2$ où t représente le temps de sédimentation, d le diamètre des particules et x la profondeur de chute des particules de diamètre d .

La fraction ainsi prélevée est centrifugée (3500 tours/minutes pendant 40 minutes), le culot obtenu est étalé sur une lame de verre rainurée afin d'orienter les minéraux argileux selon le plan (00 ℓ). Les dépôts obtenus sont analysés à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1710, muni d'une anticathode de cuivre et délivrant une tension de 40 KV pour une intensité de 25 mA. Le champ angulaire s'étend de 2.49 à 32.5° 2 θ avec une sensibilité réglée à 1000 cps/s.

L'analyse diffractométrique est basée sur la comparaison de trois diffractogrammes sur les pâtes orientées:

- un essai à l'état naturel (N),
- un essai sur une pâte saturée à l'éthylène glycol pendant 12 heures sous vide afin de provoquer le gonflement de certains minéraux argileux (G),
- un essai sur une pâte chauffée à 490° C pendant 2h; ce traitement provoque la destruction de la kaolinite et la déshydratation des minéraux smectitiques (C).

Deux autres essais ont été réalisés sur quelques échantillons pour confirmer l'absence de kaolinite:

- un essai sur pâte saturée à l'hydrazine-hydrate pendant 1 heure, ce traitement entraîne le déplacement des pics de la kaolinite vers les grands angles, il y a donc séparation entre les réflexions de la chlorite et celles de la kaolinite
- un essai sur échantillon traité à l'acide chlorhydrique à chaud qui conduit à la destruction des particules chloritiques.

L'interprétation des diffractogrammes permet d'évaluer qualitativement et semi-quantitativement la fraction argileuse ainsi que le paramètre de cristallinité (indice de Kübler, 1966). L'analyse qualitative se fonde sur la position des pics sur l'essai naturel et leurs

modifications sur les essais glycolés et chauffés (déplacement et variation d'intensité). L'analyse semi-quantitative consiste à estimer l'abondance relative des minéraux argileux. Cette estimation, dont la marge d'erreur est de $\pm 5\%$, se fonde sur la hauteur des pics par rapport au bruit de fond stabilisé de l'essai glycolé (Holtzappfel, 1985). La démarche générale est la suivante : la hauteur des réflexions d(001) est mesurée sur l'essai glycolé, chacune d'entre elle est affectée d'un coefficient multiplicateur spécifique qui tient compte de l'état de cristallinité et de paramètres liés à la technique utilisée. La valeur totale est ramenée à 100 %, le pourcentage obtenu pour chaque type d'argile est ainsi calculé avec une erreur d'environ 5 %. Dans le cas de la chlorite, le rapport $\{d(002) + d(001)\} / 2$ doit être effectué car la réflexion d(001) seule n'est pas toujours représentative de l'abondance de ce minéral.

II. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Deux types d'observations ont été effectués sur un microscope Cambridge Stereoscan de type 240:

- des observations en électrons secondaires pour des informations topographiques et morphologiques des minéraux constitutifs de la roche;
- des observations en électrons rétrodiffusés pour des informations texturales et éventuellement chimiques. Les contrastes obtenus étant fonction du numéro atomique des éléments chimiques présents, les variations de composition chimique des divers minéraux ou à l'intérieur d'un minéral donné se traduisent à l'écran par des variations de contraste.

Deux types de préparations ont été réalisées selon le type d'observation :

- pour les observations en électrons secondaires, quelques fragments d'échantillon brut, fraîchement cassés, sont fixés sur un porte-échantillon métallique à l'aide d'un verni. Le matériel est ensuite recouvert d'un film d'or (sous vide), puis placé dans la colonne du microscope sous une tension de 15 KV,
- pour les observations en électrons rétrodiffusés, des lames minces de 30 μm d'épaisseur sont recouvertes d'un film de carbone (sous vide), puis placées dans la colonne du microscope sous une tension de 30 KV.

III. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique Philips CM 30 opérant à 300 KV. Les informations sont de nature micromorphologique et également cristallographique lorsque les observations sont couplées à l'obtention de diagrammes de diffraction. Les images à fort grossissement montrant les franges du réseau ont été réalisées avec un diaphragme d'objectif de 10 μm de diamètre, ne laissant passer que le faisceau transmis et les faisceaux diffractés selon les plans (00 ℓ).

L'observation des empilements chlorite-mica a nécessité le mode de préparation suivant. Après la réalisation d'une lame mince polie, non couverte (épaisseur de 20 à 50µm) et collée par du baume du Canada, des rondelles de cuivre de 3 mm de diamètre ont été collées sur des zones sélectionnées à l'aide d'une colle de type cyanolite. Des pastilles (rondelles + échantillon) sont découpées et décollées du support de verre par chauffage. Les échantillons subissent ensuite un amincissement ionique. Dans une enceinte sous vide, un flux d'argon est ionisé sous une tension de tension à 6kV pour bombarder le centre de l'échantillon. L'incidence du faisceau d'ions Ar⁺ est modifié d'environ de 10 à 15° jusqu'à l'obtention d'un trou dont les bords constituent des zones minces transparentes aux électrons donc observables au MET. Une rotation simultanée de l'échantillon permet de plus la régularité de l'amincissement. Cette troisième phase de préparation nécessite en moyenne 3 à 5 heures par échantillon). Les échantillons sont ensuite carbonés, par évaporation de carbone sous vide secondaire. La couche déposée a une épaisseur de l'ordre de 5 nm. Les analyses par dispersion d'énergie ont été réalisées en mode STEM sur une fenêtre d'environ 140 nm de côté afin d'éviter la destruction de l'échantillon.

Le spectromètre utilisé possède un cristal analyseur en germanium qui permet d'analyser des éléments légers tels que l'oxygène. La concentration en oxygène est très sensible à l'épaisseur de la particule analysée. Les corrections d'épaisseur ont été réalisées à partir de la méthode de Van Cappelen et Doukhan (1994), qui est basée sur le principe d'électroneutralité. Cette méthode permet de tenir compte des effets d'absorption qui peuvent être très importants pour des éléments comme le fer. La comparaison des analyses de chlorites réalisées au cours de cette étude avec les analyses réalisées à la microsonde a permis de tester l'efficacité de cette méthode. D'autre part, au cours de l'analyse, la perte en alcalin par diffusion est loin d'être négligeable, et ceci spécialement pour les cations K et Na (Van der Pluijm *et al.*, 1988; Peacor, 1992). C'est pour cette raison que nous avons choisi, pour le calcul des formules structurales de mica, de fixer la somme des cations octaédriques et tétraédriques à 12. Cette méthode a déjà été utilisée par de nombreux auteurs (Peacor, 1992; Buatier *et al.*, 1992; Li *et al.*; 1994 a et b, 1995).

IV ANALYSES GÉOCHIMIQUES

Microsonde électronique

Les analyses géochimiques, de minéraux argileux contenus dans des lames minces carbonées de 30 µm, ont été réalisées sur une microsonde Camebax, de version Micro-beam à l'université de Paris VII. Cette sonde est équipée de trois spectromètres qui permettent l'utilisation de quatre cristaux analyseurs: PET, 2 TAP et LiF, pour une tension d'accélération fixée à 15 KV.

Les éléments chimiques analysés sont: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Zn. Les échantillons de référence sont l'albite (pour Na, Si et Al), l'andradite (pour Fe et Ca), l'orthose pour K ainsi que des substances pures pour les autres éléments chimiques. Les analyses sont données en % poids d'oxydes à partir desquelles les formules structurales ont été calculées sur la base de 22 oxygènes pour les micas et de 28 oxygènes pour les chlorites.

Spectrométrie d'émission à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS)

Les analyses géochimiques de roches totales ont été effectuée au Centre de Géochimie de la Surface CNRS-UPR 6251, Strasbourg. La procédure de préparation des échantillons est décrite par Samuel *et al.* (1985). Après broyage, séchage à 110 °C et calcination à 1000 °C, 100mg de roches et 750 mg tétraborate de lithium sont mis à fondre à 1000 °C pendant 20 mn. Après refroidissement, la préparation est mise en solution pendant 1 heure dans 20 ml d'un solvant chlorhydrique à la glycérine. Les dosages sont effectués sur un VG Plasmaquad PQ2+ FISIONS pour des solutions à 0,4g/l. Tous les éléments majeurs ainsi qu'environ 30 éléments traces sont dosés pour des limites de détection entre 0,005 et 0,05 ppm dans la roche. La reproductivité des mesures ainsi que les précisions sont évaluées par dosages systématiques sur 25 étalons internationaux (CRPG, ANRT, ING-GIT, CCRMP, USGS). Les conditions analytiques sont données dans le tableaux ci-dessous tiré de Samuel et Rouault (1996).

TORCHE A PLASMA	GÉNÉRATEUR
<ul style="list-style-type: none"> - débits argon : nébulisation : 1l/mn refroidissement: 14 l/mn intermédiaire: 1 l/mn - nébulisation pneumatique par nébuliseur fréon - débit d'aspiration du liquide 1ml/mn 	fréquence : 27,12 Mhz puissance : 1350 W
	MESURES
	temps total d'intégration : 3 s par pic 5 mesures de 20 ms par pic standard interne : Indium 1 mesure de 3 s par pic sur chaque échantillon temps de rinçages : 1 à 3 minutes sensibilité du détecteur : environ 10 ⁵ cps pour 10 ppb d'Indium à la masse 115

BALMASEDA

N°	Illite	Chlorite	I/S
1	44	36	20
2	72	13	15
3	30	10	60
4	70	10	20
5	37	11	52
6	55	20	25
7	74	6	20
8	39	6	55
9	70	10	20
10	39	6	55
11	80	5	15
12	79	1	20
13	77	13	10
14	54	36	10
15	74	16	10
16	75	17	8
17	70	10	20
18	85	10	5

GORDEXOLA

N°	Illite	Chlorite	I/S
1	92	3	5
2	84	11	5
3	84.5	12.5	3
4	93	5	2
5	98	1	1
6	98	0	2
7	88	10	2
8	96	0	4
9	96	2	2
10	95	0	5
11	94	1	5
12	98	0	2
13	98	0	2
14	98	0	2
15	97	0	3
16	98	0	2
17	93	3	4
18	96	0	3
19	99	0	1
20	98	0	2
21	92	0	8
22	96	0	4
23	96	0	4
24	97	0	3
25	100	0	0
26	98	0	2
27	98	0	2

OROZKO

N°	Illite	Chlorite	I/S
1	98	0	2
2	98	0	2
3	87	11	2
4	97	0	3
5	95	0	5
6	95	0	5
7	95	0	5
8	98	0	2
9	99	0	1
10	97	0	3
11	98	0	2
12	98	0	2
13	97	0	3
14	98	0	2
15	98	0	2
16	95	2	3
17	97.5	0.5	2
18	94	1	5

SUPRA-URGONIEN

Pourcentages relatifs des minéraux argileux dans la fraction < 2 μ m

GORDEXOLA

N°	Illite	Chlorite	I/S
1	98	0	2
2	90	8	2
3	42	57	1
4	82	16	2
5	48	50	2
6	86	13	1
7	79	19	2
8	75	23	2
9	74	22	4
10	78	18	4
11	59	38	3
12	33	65	2
13	56	39	5
14	74	21	5
15	57	42	1
16	83	14	2
17	80	17	3
18	75	17	8
19	89	7	4
20	70	28	2
21	23	69	8
22	74	21	5
23	24	74	2
24	72	24	4
25	97	0	3
26	97	0	3
27	30	66	4

OROZKO

N°	Illite	Chlorite	I/S
1	88	11	1
2	73	25	2
3	90	8	2
4	93	4	3
5	73	23	4
6	75	23	2
7	83	15	2
8	85	13	2
9	87	12	1
10	77	23	0
11	78	22	0
12	4	96	0
13	82	18	0
14	72	26	2
15	49	51	0
16	92	6	1
17	50	49	1
18	70	25	5
19	52	46	2
20	71	29	0
21	50	48	2
22	78	20	2
23	62	38	0
24	94	3	3
25	83	14	3

WEALDIEN

Pourcentages relatifs des minéraux argileux dans la fraction < 2µm

Micas détritiques.
Analyses réalisées à la microsonde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	44,92	41,06	43,97	43,35	45,01	45,92	45,24	45,90	47,00	44,24	45,56	45,88	42,67	43,83	44,55	45,65	44,85	43,69
Al ₂ O ₃	37,28	34,34	37,95	35,95	34,47	34,38	35,69	34,33	36,14	36,73	33,56	34,80	32,62	34,79	34,97	34,85	36,99	36,96
FeO	1,12	4,95	1,64	1,70	2,59	1,85	1,52	1,76	1,00	1,03	1,70	1,76	7,37	1,94	1,50	1,69	1,20	1,33
MgO	0,32	0,82	0,31	0,69	0,96	1,05	0,67	0,70	0,40	0,53	0,93	1,03	1,91	0,69	0,52	0,55	0,44	0,47
K ₂ O	11,01	9,67	10,78	10,92	8,79	10,92	10,87	10,27	6,97	9,43	10,85	10,56	8,41	10,84	10,31	10,69	8,52	10,43
Na ₂ O	0,44	0,38	0,49	0,57	1,11	0,38	0,48	0,48	1,91	0,99	0,51	0,60	0,53	0,35	0,56	0,59	1,80	0,75
MnO	0,01	0,09	0,00	0,00	0,02	0,07	0,09	0,00	0,00	0,00	0,05	0,13	0,08	0,09	0,06	0,03	0,17	0,07
CaO	0,03	0,05	0,03	0,09	0,06	0,01	0,00	0,05	0,04	0,00	0,06	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00	0,07	0,07
TiO ₂	0,00	0,02	0,05	0,61	0,25	0,85	0,79	0,70	0,24	0,42	0,46	0,68	0,54	0,83	0,62	0,59	0,28	0,48
BaO	0,00	0,42	0,00	0,05	0,48	0,11	0,37	0,48	0,32	0,27	0,27	0,16	0,00	0,64	0,37	0,00	0,16	0,00
SrO	0,02	0,10	0,00	0,03	0,00	0,17	0,13	0,00	0,05	0,03	0,00	0,02	0,07	0,00	0,09	0,15	0,05	0,12
Σ	95,16	91,89	95,21	93,96	93,74	95,70	95,85	94,66	94,06	93,66	93,93	95,62	94,22	93,99	93,61	94,80	94,53	94,36
Si	6,01	5,83	5,89	5,92	6,14	6,15	6,05	6,19	6,26	6,00	6,21	6,13	5,92	6,01	6,09	6,15	6,02	5,92
Al	1,99	2,17	2,11	2,08	1,86	1,85	1,95	1,81	1,74	2,00	1,79	1,87	2,08	1,99	1,91	1,85	1,98	2,08
Al	3,89	3,58	3,89	3,71	3,68	3,57	3,68	3,65	3,93	3,86	3,61	3,62	3,25	3,63	3,72	3,69	3,88	3,82
Ti	0,00	0,00	0,01	0,06	0,03	0,09	0,08	0,07	0,02	0,04	0,05	0,07	0,06	0,09	0,06	0,06	0,03	0,05
Fe	0,13	0,59	0,18	0,19	0,30	0,21	0,17	0,20	0,11	0,12	0,19	0,20	0,86	0,22	0,17	0,19	0,13	0,15
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01
Mg	0,06	0,17	0,06	0,14	0,20	0,21	0,13	0,14	0,08	0,11	0,19	0,20	0,39	0,14	0,11	0,11	0,09	0,09
Sr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Ba	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00
Σ	4,08	4,38	4,14	4,11	4,22	4,10	4,10	4,09	4,16	4,14	4,06	4,11	4,57	4,12	4,09	4,06	4,16	4,13
Ca	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Na	0,11	0,10	0,13	0,15	0,29	0,10	0,12	0,13	0,49	0,26	0,13	0,16	0,14	0,09	0,15	0,15	0,47	0,20
K	1,88	1,75	1,84	1,90	1,53	1,86	1,85	1,77	1,18	1,63	1,89	1,80	1,49	1,89	1,80	1,84	1,46	1,80
Σ	1,99	1,86	1,97	2,07	1,83	1,96	1,98	1,90	1,68	1,89	2,03	1,96	1,64	1,99	1,95	1,99	1,94	2,01

Micas détritiques.
Analyses réalisées à la microsonde.

	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	45,98	46,70	46,02	45,79	46,18	46,69	46,45	46,07	47,38	45,45	45,61	45,16	47,20	48,81	48,44
Al ₂ O ₃	34,08	34,40	34,61	32,82	34,85	36,38	36,32	34,81	36,90	34,74	34,07	36,82	35,36	35,04	35,63
FeO	1,71	2,15	1,86	2,19	1,77	0,83	1,13	2,27	0,57	1,60	1,01	0,93	0,85	0,62	0,67
MgO	0,65	0,61	0,76	0,94	0,85	0,57	0,37	0,66	0,31	0,51	0,40	0,44	0,36	0,35	0,43
K ₂ O	9,54	9,52	9,51	9,55	9,66	8,11	9,77	9,87	7,62	9,03	9,86	7,64	9,22	9,21	8,72
Na ₂ O	0,75	0,77	0,77	0,64	0,76	0,61	0,59	0,45	0,57	0,58	0,60	1,03	0,22	0,25	0,19
MnO	0,06	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,07	0,07	0,00
CaO	0,00	0,00	0,06	0,00	0,02	0,09	0,05	0,11	0,13	0,02	0,00	0,65	0,09	0,03	0,07
TiO ₂	0,90	0,46	0,36	0,44	0,61	0,12	0,36	0,23	0,05	0,56	0,89	0,13	0,01	0,01	0,03
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	0,04	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,10
Σ	93,72	94,60	93,96	92,52	94,76	93,41	95,04	94,54	93,55	92,52	92,48	92,83	93,37	94,37	94,28
Si	6,21	6,25	6,20	6,28	6,17	6,21	6,15	6,19	6,26	6,19	6,23	6,07	6,32	6,44	6,38
Al	1,79	1,75	1,80	1,72	1,83	1,79	1,85	1,81	1,74	1,81	1,77	1,93	1,68	1,56	1,62
Al	3,64	3,67	3,69	3,59	3,66	3,92	3,83	3,70	4,00	3,76	3,71	3,91	3,89	3,88	3,92
Ti	0,09	0,05	0,04	0,05	0,06	0,01	0,04	0,02	0,01	0,06	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	0,19	0,24	0,21	0,25	0,20	0,09	0,12	0,26	0,06	0,18	0,11	0,10	0,09	0,07	0,07
Mn	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Mg	0,13	0,12	0,15	0,19	0,17	0,11	0,07	0,13	0,06	0,10	0,08	0,09	0,07	0,07	0,08
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Σ	5,91	5,91	5,94	5,94	5,94	5,69	5,87	5,94	5,58	5,83	5,88	5,79	5,71	5,65	5,61
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,09	0,01	0,00	0,01
Na	0,20	0,20	0,20	0,17	0,20	0,16	0,15	0,12	0,15	0,15	0,16	0,27	0,06	0,06	0,05
K	1,64	1,62	1,63	1,67	1,65	1,38	1,65	1,69	1,28	1,57	1,72	1,31	1,57	1,55	1,47
Σ	1,84	1,82	1,84	1,84	1,85	1,55	1,81	1,82	1,45	1,72	1,88	1,67	1,64	1,62	1,53

Cimentation chloritique.
Analyses réalisées à la microsonde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	24,84	23,36	25,31	25,12	26,93	24,07	25,40	22,87	24,39	22,93	24,91	24,00	23,07	23,18	24,20	24,99	24,93	23,53
Al ₂ O ₃	23,06	24,37	25,10	26,42	23,90	22,67	25,42	24,86	23,26	23,52	24,96	24,18	23,92	24,74	24,83	25,31	25,53	21,88
FeO	28,21	33,76	30,83	31,56	29,27	30,80	30,85	31,80	29,79	31,89	30,75	27,80	35,43	34,88	34,49	30,64	29,64	33,16
MgO	7,01	5,47	5,58	5,14	6,53	9,24	6,09	6,35	7,71	6,93	6,58	6,04	5,18	4,77	4,93	7,29	6,76	8,77
K ₂ O	0,11	0,03	0,15	0,10	0,93	0,04	0,71	0	0	0	0,28	0,41	0,01	0	0,02	0,41	0,22	0
Na ₂ O	0,04	0,04	0,02	0,08	0,09	0,01	0,05	0	0,04	0,03	0,10	0,09	0,02	0,04	0,02	0,06	0,24	0,01
MnO	0,10	0,08	0,07	0,15	0,06	0,17	0,08	0,06	0,12	0,16	0,14	0,12	0,17	0,12	0,02	0,11	0,07	0,05
CaO	0,15	0,13	0,13	0,05	0,13	0,06	0,04	0,02	0,10	0,08	0,09	0,05	0,08	0,03	0	0,06	0,03	0
TiO ₂	0,06	0,08	0,18	0,03	0,09	0,08	0,04	0,08	0,04	0,02	0	0	0,06	0,01	0,04	0,02	0,03	0,07
Cr ₂ O ₃	0,02	0	0	0,08	0	0,01	0,02	0	0	0	0,02	0,07	0,09	0,04	0	0	0,01	0
BaO	0,14	0,14	0	0	0	0,04	0	0	0	0,10	0	0,04	0	0,10	0,07	0,04	0	0
NiO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00
total	83,72	87,46	87,37	88,705	87,92	87,165	88,68	86,03	85,43	85,67	87,83	82,78	88,03	87,906	88,61	88,91	87,46	87,47
Si	5,56	6,06	6,43	6,53	6,38	5,21	6,26	5,80	5,69	5,62	6,05	6,23	6,03	6,23	6,35	5,85	6,05	5,20
Al	2,44	1,94	1,57	1,47	1,62	2,79	1,74	2,20	2,31	2,38	1,95	1,77	1,97	1,77	1,65	2,15	1,95	2,80
Al	5,01	5,51	5,94	6,62	5,05	2,99	5,65	5,24	4,10	4,42	5,20	5,63	5,40	6,06	6,02	4,84	5,35	2,90
Ti	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0	0,01
Fe	5,28	7,32	6,55	6,86	5,80	5,57	6,36	6,75	5,82	6,54	6,25	6,04	7,75	7,84	7,57	6,00	6,01	6,13
Mn	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01
Mg	2,34	2,11	2,11	1,99	2,30	2,98	2,24	2,40	2,68	2,53	2,38	2,34	2,02	1,91	1,93	2,54	2,44	2,89
Ca	0,04	0,04	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0	0,02	0,01	0
Na	0,02	0,02	0,01	0,04	0,04	0	0,02	0,00	0,02	0,01	0,05	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,11	0,01
K	0,03	0,01	0,05	0,03	0,28	0,01	0,22	0,00	0	0	0,09	0,14	0	0	0,01	0,12	0,07	0
Cr	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,02	0,01	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0

Cimentation chloritique.
Analyses réalisées à la microsonde.

	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO ₂	22,78	22,15	24,38	23,91	22,98	23,15	23,16	23,56	23,81	23,01	23,38	23,97	22,80	23,52	23,07	22,63	23,16	25,95
Al ₂ O ₃	22,35	25,06	22,87	23,68	21,05	21,53	20,69	23,51	23,49	24,32	23,65	23,65	23,87	23,60	24,01	23,72	23,27	23,11
FeO	33,52	34,58	33,55	33,18	31,99	32,35	33,67	34,82	34,22	36,75	34,83	33,91	35,06	34,14	35,63	35,50	35,69	30,45
MgO	8,50	5,23	5,79	5,40	8,84	8,51	8,35	5,35	5,80	4,84	4,50	5,17	5,17	4,51	4,80	5,23	5,67	7,44
K ₂ O	0	0	0,06	0,10	0,02	0,01	0	0,01	0	0	0,01	0,11	0,05	0,05	0,03	0,03	0	0,08
Na ₂ O	0,01	0,01	0	0,04	0,01	0	0,05	0	0,01	0,02	0,03	0,12	0	0,08	0,02	0,03	0,02	0,02
MnO	0,13	0,13	0,01	0	0,02	0,21	0,13	0,12	0,06	0,08	0,03	0	0,05	0,07	0,04	0,04	0,05	0,05
CaO	0,02	0,19	0,06	0,04	0	0	0,01	0,03	0,02	0,05	0	0,07	0,01	0,06	0,06	0	0,01	0,09
TiO ₂	0,14	0,01	0,29	0,13	0	0,01	0,06	0,05	0	0,07	0	0,05	0,06	0,01	0,01	0,02	0,06	0,04
Cr ₂ O ₃	0	0,03	0	0,05	0	0	0	0,03	0,01	0	0	0,02	0	0,07	0,02	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NiO	0,11	0,00	0,01	0,01	0,05	0,10	0,04	0,02	0,08	0,04	0,00	0,08	0,04	0,05	0,14	0,01	0,03	0,00
total	87,56	87,39	87,02	86,55	84,95	85,85	86,16	87,50	87,49	89,16	86,43	87,13	87,10	86,15	87,80	87,21	87,96	87,22
Si	5,06	4,93	5,40	5,32	5,22	5,21	5,24	5,23	5,27	5,06	5,26	5,32	5,11	5,29	5,14	5,08	5,15	5,61
Al	2,94	3,07	2,60	2,68	2,78	2,79	2,76	2,77	2,73	2,94	2,74	2,68	2,89	2,71	2,86	2,92	2,85	2,39
Al	2,91	3,51	3,37	3,53	2,87	2,93	2,76	3,39	3,40	3,38	3,53	3,51	3,41	3,56	3,44	3,35	3,25	3,49
Ti	0,02	0	0,05	0,02	0	0	0,01	0,01	0	0,01	0	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0,01
Fe	6,22	6,44	6,21	6,17	6,08	6,09	6,37	6,47	6,33	6,76	6,55	6,29	6,57	6,43	6,64	6,66	6,64	5,50
Mn	0,03	0,02	0	0	0,00	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	2,81	1,74	1,91	1,79	2,99	2,86	2,82	1,77	1,91	1,59	1,51	1,71	1,72	1,51	1,59	1,75	1,88	2,39
Ca	0,01	0,05	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0	0,01	0,00	0,02	0	0,01	0,01	0	0	0,02
Na	0,01	0,01	0	0,02	0	0	0,02	0	0	0,01	0,01	0,05	0	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
K	0	0	0,02	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,02
Cr	0	0,01	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0
Ni	0,02	0	0	0	0,01	0,02	0,01	0	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,02	0	0,01	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Cimentation chloritique.
Analyses réalisées à la microsonde.

	37	38	39	40	41	42	43	44	45
SiO ₂	22,82	22,08	22,32	23,07	22,70	22,72	22,94	22,94	22,43
Al ₂ O ₃	23,09	23,40	22,89	23,19	24,65	24,32	22,78	23,84	24,18
FeO	35,91	36,76	37,09	35,92	34,07	35,40	36,09	35,52	35,44
MgO	5,53	5,34	5,46	6,05	5,14	5,99	5,22	5,29	5,15
K ₂ O	0	0	0	0,03	0,04	0	0,06	0	0
Na ₂ O	0,04	0,04	0	0,10	0,07	0,04	0	0	0,02
MnO	0,07	0,09	0,07	0	0,09	0,03	0,09	0,07	0,07
CaO	0,05	0,05	0	0,15	0,12	0,06	0	0,03	0,06
TiO ₂	0	0,04	0	0	0,01	0	0	0,05	0
Cr ₂ O ₃	0,01	0	0	0	0,05	0,02	0,04	0,02	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NiO	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,14	0,07	0,11	0,02
total	87,59	87,80	87,82	88,52	86,92	88,73	87,29	87,87	87,37
Si	5,12	4,97	5,03	5,11	5,06	5,00	5,17	5,10	5,02
Al	2,88	3,03	2,97	2,89	2,94	3,00	2,83	2,90	2,98
Al	3,22	3,17	3,10	3,16	3,55	3,32	3,22	3,36	3,40
Ti	0	0,01	0	0	0	0	0	0,01	0
Fe	6,73	6,92	6,99	6,65	6,36	6,52	6,80	6,61	6,64
Mn	0,01	0,02	0,01	0	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Mg	1,85	1,79	1,83	2,00	1,71	1,97	1,75	1,75	1,72
Ca	0,01	0,01	0	0,04	0,03	0,01	0	0,01	0,02
Na	0,02	0,02	0	0,04	0,03	0,02	0	0	0,01
K	0	0	0	0,01	0,01	0	0,02	0	0
Cr	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0
Ni	0,01	0	0	0	0	0,02	0,01	0,02	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Chlorites issues de l'altération des muscovites détritiques.
Analyses réalisées à la microsonde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	23,04	22,18	22,80	21,59	21,88	22,52	21,74	23,28	23,22	24,69	23,87	23,49	23,83	24,01	22,93	24,29	23,37	22,52
Al ₂ O ₃	24,31	24,96	24,04	24,79	23,91	24,07	23,93	23,29	23,70	24,60	23,48	23,32	23,51	23,48	25,23	24,42	23,57	22,41
FeO	33,11	30,47	33,31	33,46	34,77	31,48	34,35	33,84	33,82	30,05	31,30	31,77	32,05	31,52	30,79	30,48	31,24	32,00
MgO	6,26	7,17	6,79	6,32	6,31	7,35	6,25	7,90	7,39	8,39	8,35	8,07	8,19	9,01	8,62	8,97	8,56	8,03
K ₂ O	0,02	0,11	0,09	0,06	0,03	0,04	0,00	0,01	0,04	0,44	0,20	0,05	0,14	0,00	0,07	0,21	0,01	0,00
Na ₂ O	0,02	0,05	0,08	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,00	0,02
MnO	0,10	0,22	0,25	0,10	0,42	0,18	0,16	0,16	0,00	0,14	0,03	0,06	0,23	0,24	0,10	0,11	0,14	0,17
CaO	0,02	0,16	0,06	0,00	0,06	0,03	0,00	0,06	0,07	0,07	0,17	0,00	0,05	0,12	0,12	0,06	0,10	0,14
TiO ₂	0,00	0,13	0,05	0,07	0,00	0,06	0,00	0,00	0,07	0,00	0,02	0,03	0,01	0,09	0,00	0,03	0,07	0,01
SrO	0,10	0,00	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	0,10	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
total	87,09	85,45	87,57	86,41	87,44	85,76	86,53	88,54	88,35	88,43	87,43	86,81	88,04	88,50	87,88	88,60	87,06	85,30
Si	5,11	4,96	5,04	4,85	4,90	5,04	4,91	5,09	5,08	5,28	5,21	5,18	5,19	5,19	4,97	5,19	5,13	5,10
Al	2,89	3,04	2,96	3,15	3,10	2,96	3,09	2,91	2,92	2,72	2,79	2,82	2,81	2,81	3,03	2,81	2,87	2,90
Al	3,46	3,53	3,31	3,41	3,22	3,38	3,28	3,10	3,20	3,48	3,25	3,25	3,24	3,17	3,41	3,35	3,23	3,08
Ti	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe	6,14	5,69	6,16	6,29	6,51	5,89	6,49	6,19	6,19	5,38	5,71	5,86	5,84	5,69	5,58	5,45	5,73	6,06
Mn	0,02	0,04	0,05	0,02	0,08	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	2,07	2,39	2,24	2,12	2,11	2,45	2,10	2,58	2,41	2,67	2,72	2,65	2,66	2,90	2,78	2,86	2,80	2,71
Sr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	11,71	11,68	11,78	11,85	11,92	11,76	11,91	11,87	11,82	11,53	11,69	11,77	11,74	11,77	11,76	11,67	11,77	11,86
Ca	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04	0,00	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03
Na	0,01	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01
K	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,12	0,06	0,01	0,04	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00
Σ	0,02	0,09	0,07	0,02	0,02	0,04	0,00	0,02	0,04	0,15	0,10	0,02	0,06	0,04	0,05	0,08	0,03	0,04

Chlorites issues de l'altération des muscovites détritiques.
Analyses réalisées à la microsonde.

	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
SiO ₂	25,82	23,71	24,25	23,68	23,63	22,89	23,06	22,71	22,60	23,04	24,01	23,45	24,80	23,08	23,47	23,75	25,25
Al ₂ O ₃	25,44	23,70	24,42	24,06	23,96	23,64	24,16	23,92	23,83	24,29	24,63	23,74	24,47	23,95	23,84	24,53	24,76
FeO	31,26	34,18	33,36	30,56	33,74	32,98	33,34	34,63	34,20	33,99	32,76	34,40	30,77	32,79	31,88	32,24	30,08
MgO	5,90	6,25	6,36	6,07	6,89	7,88	7,69	7,00	6,74	6,41	7,51	6,43	6,68	7,85	7,81	7,49	7,48
K ₂ O	0,85	0,23	0,46	0,65	0,22	0,01	0,00	0,07	0,05	0,08	0,31	0,13	0,60	0,01	0,05	0,27	0,66
Na ₂ O	0,11	0,05	0,06	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,00	0,06	0,03	0,14	0,03	0,00	0,01	0,09
MnO	0,03	0,28	0,21	0,19	0,15	0,16	0,05	0,18	0,21	0,11	0,05	0,00	0,05	0,10	0,14	0,10	0,19
CaO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,02	0,00	0,01	0,04	0,08	0,10
TiO ₂	0,15	0,03	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,07	0,00
Σ	89,54	88,42	89,11	85,28	88,61	87,64	88,33	88,56	87,64	87,98	89,38	88,20	87,51	87,83	87,25	88,54	88,60
Si	5,46	5,21	5,25	5,30	5,16	5,04	5,04	5,00	5,02	5,07	5,15	5,15	5,38	5,06	5,15	5,14	5,39
Al	2,54	2,79	2,75	2,70	2,84	2,96	2,96	3,00	2,98	2,93	2,85	2,85	2,62	2,94	2,85	2,86	2,61
Al	3,80	3,35	3,47	3,66	3,32	3,19	3,26	3,21	3,26	3,38	3,38	3,30	3,63	3,25	3,33	3,40	3,62
Ti	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	5,53	6,28	6,04	5,72	6,16	6,08	6,09	6,37	6,35	6,26	5,88	6,32	5,58	6,01	5,85	5,83	5,37
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,86	2,04	2,05	2,03	2,24	2,59	2,50	2,30	2,23	2,10	2,40	2,11	2,16	2,57	2,56	2,41	2,38
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Ni	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	-
Σ	11,49	11,78	11,71	11,62	11,81	11,89	11,90	11,95	11,89	11,79	11,79	11,80	11,60	11,85	11,78	11,76	11,36
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02
Na	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,06	0,01	0,00	0,00	0,04
K	0,23	0,07	0,13	0,19	0,06	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,08	0,04	0,16	0,00	0,01	0,07	0,18
Σ	0,27	0,09	0,15	0,19	0,07	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,12	0,05	0,22	0,02	0,03	0,10	0,24

Illites.
Analyses réalisées à la microsonde.

SUPRA-URGONIEN						WEALDIEN																		
						Sans cimentation chloritique							Avec cimentation chloritique											
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
SiO ₂	47,20	48,81	46,66	48,44	46,27	SiO ₂	43,69	44,92	43,97	44,24	46,13	46,03	46,13	SiO ₂	45,56	45,92	45,24	45,90	41,06	43,35	46,72	47,15	41,38	43,83
Al ₂ O ₃	35,36	35,04	33,25	35,63	34,89	Al ₂ O ₃	36,96	37,28	37,95	36,73	36,45	36,09	35,80	Al ₂ O ₃	33,56	34,38	35,69	34,33	34,34	35,95	32,19	30,31	26,78	34,79
FeO	1,56	0,62	1,56	0,67	0,88	FeO	1,33	1,12	1,64	1,03	0,66	1,35	1,36	FeO	1,70	1,30	1,52	1,76	4,95	1,70	1,74	2,21	1,34	1,94
MgO	0,36	0,35	0,38	0,43	0,52	MgO	0,47	0,32	0,31	0,53	0,42	0,42	0,50	MgO	0,93	1,05	0,67	0,70	0,82	0,69	1,38	0,42	0,69	0,69
K ₂ O	9,22	9,21	8,59	8,72	8,56	K ₂ O	10,43	11,01	10,78	9,43	8,70	9,72	8,64	K ₂ O	10,85	10,92	10,87	10,27	9,67	10,92	9,59	10,31	8,21	10,84
Na ₂ O	0,22	0,25	0,24	0,19	0,75	Na ₂ O	0,75	0,44	0,49	0,99	1,18	0,80	0,65	Na ₂ O	0,51	0,38	0,48	0,48	0,38	0,57	0,51	0,34	0,38	0,35
MnO	0,07	0,07	0	0	0	MnO	0,07	0,01	0	0	0,08	0,06	0,03	MnO	0,05	0,07	0,09	0	0,09	0	0	0	0	0,09
TiO ₂	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06	TiO ₂	0,48	0	0,05	0,42	1,17	0,71	0,21	TiO ₂	0,46	0,85	0,79	0,70	0,02	0,61	0,49	0,24	0,28	0,83
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0,02	Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0,04	0,05	Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0,05	0,07	0	0	0
BaO	0	0	0,02	0,10	0	BaO	0	0	0	0,27	0,11	0	0	BaO	0,27	0,11	0,37	0,48	0,42	0,05	0	0,37	0,07	0,64
Σ	93,99	94,35	90,72	94,21	91,94	total	94,17	95,11	95,18	93,63	94,90	95,22	93,36	total	93,87	94,97	95,72	94,60	91,74	93,85	92,67	91,40	79,13	93,99
Si	6,30	6,44	6,43	6,38	6,28	Si	5,91	6,00	5,89	5,98	6,10	6,11	6,19	Si	6,21	6,16	6,04	6,18	5,83	5,92	6,37	6,57	6,58	6,00
Al	1,70	1,56	1,57	1,62	1,72	Al	2,09	2,00	2,11	2,02	1,90	1,89	1,81	Al	1,79	1,84	1,96	1,82	2,17	2,08	1,63	1,43	1,42	2,00
Al	3,86	3,89	3,83	3,92	3,87	Al	3,80	3,88	3,88	3,83	3,78	3,76	3,85	Al	3,59	3,60	3,67	3,64	3,57	3,70	3,55	3,55	3,60	3,62
Ti	0	0	0	0	0,01	Ti	0,05	0	0,01	0,04	0,12	0,07	0,02	Ti	0,05	0,09	0,08	0,07	0,00	0,06	0,05	0,02	0,03	0,09
Fe	0,17	0,07	0,18	0,07	0,10	Fe	0,15	0,12	0,18	0,12	0,07	0,15	0,15	Fe	0,19	0,15	0,17	0,20	0,59	0,19	0,20	0,26	0,18	0,22
Mg	0,07	0,07	0,08	0,08	0,11	Mg	0,09	0,06	0,06	0,11	0,08	0,08	0,10	Mg	0,19	0,21	0,13	0,14	0,17	0,14	0,28	0,09	0,16	0,14
Ba	0	0	0	0,01	0	Ba	0	0	0	0,01	0,01	0	0	Ba	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0	0	0,02	0,00	0,03
Cr	0	0	0	0	0	Cr	0	0	0	0	0	0	0	Cr	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0	0
Σ	4,10	4,02	4,08	4,08	4,08	Σ	4,09	4,06	4,13	4,11	4,05	4,06	4,12	Σ	4,04	4,04	4,07	4,07	4,36	4,10	4,08	3,95	3,98	4,10
K	1,57	1,55	1,51	1,47	1,48	K	1,80	1,88	1,84	1,63	1,47	1,65	1,48	K	1,89	1,87	1,85	1,76	1,75	1,90	1,67	1,83	1,67	1,89
Na	0,06	0,06	0,06	0,05	0,20	Na	0,20	0,11	0,13	0,26	0,30	0,21	0,17	Na	0,13	0,10	0,12	0,12	0,10	0,15	0,14	0,09	0,12	0,09
Mn	0,01	0,01	0	0	0	Mn	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	Mn	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0	0	0	0	0,01
Σ	1,63	1,62	1,57	1,52	1,68	Σ	2,00	1,99	1,97	1,89	1,78	1,86	1,65	Σ	2,03	1,97	1,99	1,89	1,87	2,05	1,80	1,92	1,78	2,00

Carbonates.
Analyses réalisées à la microsonde.

SUPRA-URGONIEN		1	2	3	4	5	6	7
CaO		29,89	30,42	30,32	34,81	29,80	30,42	30,19
FeO		15,00	18,29	18,01	18,66	18,85	18,59	18,47
MgO		7,86	6,33	6,12	6,78	5,18	6,33	6,40
MnO		0,32	0,25	0,48	0,10	0,16	0,25	0,25
total		53,07	55,30	54,94	60,35	53,99	55,59	55,30
Ca		1,13	1,13	1,14	1,18	1,15	1,13	1,12
Fe		0,44	0,53	0,53	0,49	0,57	0,54	0,54
Mg		0,41	0,33	0,32	0,32	0,28	0,33	0,33
Mn		0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01

WEALDIEN		Sans cimentation chloritique									Avec cimentation chloritique		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO		28,92	32,43	27,66	26,48	26,96	30,29	29,01	28,35	28,25	52,21	52,18	51,32
FeO		14,62	15,30	16,33	15,87	16,65	14,67	0,53	1,28	16,23	0,31	0,44	2,41
MgO		7,42	7,22	7,26	7,93	7,72	7,20	20,10	19,86	7,25	0,05	0,05	0,64
MnO		1,19	0,84	0,88	1,58	1,56	0,65	0,37	0,21	0,67	0,11	0,12	1,07
total		52,14	55,79	52,14	51,86	52,89	52,81	50,02	49,69	52,40	52,68	52,79	55,44
Ca		1,12	1,18	1,08	1,04	1,04	1,16	1,01	0,99	1,10	1,98	1,98	1,87
Fe		0,44	0,43	0,50	0,48	0,50	0,44	0,01	0,03	0,49	0,01	0,01	0,07
Mg		0,40	0,36	0,39	0,43	0,41	0,38	0,97	0,97	0,39	0,00	0,00	0,03
Mn		0,04	0,02	0,03	0,05	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03

Feldspaths.
Analyses réalisées à la microsonde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	68,78	67,75	69,67	69,23	67,44	67,66	62,39	67,92	67,30
Al ₂ O ₃	19,57	20,24	20,10	20,10	21,01	20,70	19,46	19,61	19,61
FeO	0,00	0,15	0,04	0,03	0,11	0,05	2,22	0,05	0,12
MgO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,02
K ₂ O	0,00	0,07	0,06	0,11	0,13	0,23	1,54	0,10	0,10
Na ₂ O	12,14	11,24	12,14	11,73	11,79	11,31	5,04	11,02	11,31
MnO	0,10	0,01	0,03	0,02	0,00	0,06	1,16	0,00	0,00
CaO	0,01	0,63	0,14	0,35	0,70	0,99	0,22	0,57	0,37
TiO ₂	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Cr ₂ O ₃	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,04
BaO	0,26	0,00	0,15	0,22	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03
total	100,86	100,20	102,36	101,82	101,18	101,01	92,49	99,28	98,91
Si	11,95	11,83	11,92	11,91	11,70	11,75	11,83	11,95	11,90
Al	4,01	4,17	4,05	4,08	4,30	4,24	4,35	4,07	4,09
Fe	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,35	0,01	0,02
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00
K	0,00	0,02	0,01	0,03	0,03	0,05	0,37	0,02	0,02
Na	4,09	3,81	4,03	3,91	3,97	3,81	1,85	3,76	3,88
Mn	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,19	0,00	0,00
Ca	0,00	0,12	0,03	0,06	0,13	0,18	0,05	0,11	0,07
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Balmaseda Supra-Urgonien
Analyses roches totales

N°	GRES							SHALES							
	3	5	8	10	12	14	17	2	4	7	9	11	13	15	16
SiO2	80,4	83,9	82,6	83,6	61,5	14,7	49,3	62,5	58	74,7	66,6	74,7	57,9	56,9	58,7
Al2O3	5,6	8,6	7,8	7,7	6,2	5,2	5,7	21,2	22,2	11,3	19	13,7	22,3	22,3	20,3
MgO	0,77	0,22	0,23	2,24	0,98	7,23	2,3	0,68	0,61	0,25	0,42	0,34	0,96	0,95	0,94
CaO	2,6	0,5	1,6	0,7	13,8	3,3	10,7	0	0	0	0	0	0,2	0,2	0
Fe2O3	3,3	1,6	0,8	1,2	2,8	39,6	10,6	2,4	3,2	2,5	1,8	2,4	4,8	6,4	4,6
Mn3O4	0	0	0,013	0,013	0,084	0,213	0,123	0	0	0	0	0	0,012	0,013	0,011
TiO2	0,34	0,77	0,51	0,66	0,4	0,22	0,4	1,26	1,37	0,63	1,55	1,12	0,88	0,85	0,82
BaO	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,07	0,07	0,03	0,05	0,04	0,08	0,08	0,08
P2O5	0,11	0,15	0,13	0,12	0,16	0,18	0,17	0,14	0,16	0,12	0,13	0,14	0,2	0,2	0,19
SrO	0	0	0	0	0,03	0	0,03	0	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0	0
Na2O	0,95	1,15	1,38	1,22	0,62	0,25	0,5	1,14	1,03	1,41	1,08	1,09	0,98	1,03	1,02
K2O	0,76	1,39	1,25	1,3	1,02	0,7	1,08	4,32	4,47	2,25	3,82	2,68	5,93	4,26	4,4
Σ	98,95	100,64	98,5	98,86	101	100,49	99,57	100,4	98,68	100,6	100,4	100,6	101,3	100,6	98,65
Sr	45	58,1	63,9	55,5	279	71,9	275	124	139	77,4	136	110	113	113	108
Ba	86,1	166	127	166	124	134	159	601	619	241	422	374	709	647	674
V	11,5	28,8	28,6	27,6	45,8	50,2	45,8	94,1	108	50,8	89	71,6	133	130	133
Ni	13,7	10,3	14,6	10,3	31,2	50	30,1	13,2	9,7	7,8	6,5	10,8	25,4	23,2	23,9
Co	5	5	7,1	5	18	17,9	18,1	5	5	5	5	5	7,4	8,3	7,8
Cr	10,6	33,3	27,3	25	52,7	33,5	35,7	69,2	89	40,1	71,3	56,1	109	103	103
Zn	19,3	71,5	27,9	27,3	47,2	57,2	59,3	22,2	23,6	14,7	10,9	26,3	58,9	71	60,2
Cu	6,2	13,1	8,5	11,9	12,2	18,6	10,5	7	2,6	10,1	11,8	8,5	21	30,4	23,3
Sc	2	5,6	3,6	3,8	3,4	8,7	6,2	13,6	15,3	7	11,7	9	17,9	19	17,3
Y	13,1	24,2	19,8	20,1	17,7	12,8	21,2	42,1	45,8	15,5	39	38,3	33,6	32	34
Zr	128	421	244	293	164	63,3	219	418	595	202	810	610	214	213	213
Mn	353	72,5	93,9	97,4	607	1444	918	58	54,6	33,8	46,2	36,4	90,3	92,4	77

Gordexola Supra-Urgonien
Analyses roches totales

N°	GRES												SHALES				
	3	6	7	9	12	14	16	17	20	22	25	27	10	15	18	21	26
SiO2	79,4	59,3	87,3	84,4	85,6	84,6	85,3	37,6	87,1	82,8	88,2	88,5	83,9	78,1	68,1	63,1	75,3
Al2O3	10,6	22,4	5,4	7,6	7,6	7,5	6,9	2,9	7	7,7	6,1	6,9	8,7	11,6	10,9	5,3	11,1
MgO	0,24	0,75	0,23	0,09	0,1	0,16	0,17	0,52	0,1	0,15	0,14	0,08	0,19	0,25	0,22	0,34	0,31
CaO	0,4	0,3	0,8	0,2	0	1,1	1,4	29,5	1,2	1,8	0,6	0,6	0,2	0,2	0,4	14	0,5
Fe2O3	1,9	1,8	1,2	1,3	0,9	0,6	0,5	4,3	0,4	1,6	0,4	0,4	0,9	0,6	3,3	2,5	3,4
Mn3O4	0,02	0	0,17	0,014	0	0	0	0,07	0	0,021	0	0	0	0	0	0,064	0,012
TiO2	0,96	1,03	0,8	0,43	0,6	0,32	0,32	0,2	0,37	0,3	0,43	0,56	0,7	0,67	0,62	0,38	0,69
BaO	0,04	0,09	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04
P2O5	0,16	0,15	0,11	0,21	0,13	0,13	0,15	0,18	0,12	0,14	0,12	0,14	0,13	0,14	0,11	0,16	0,12
SrO	0	0,01	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0
Na2O	1,74	1,06	1,53	2,06	1,75	1,55	1,65	0,87	1,72	1,45	1,53	1,51	1,83	1,65	1,36	1,67	1,38
K2O	2,73	6,49	1,33	1,71	1,91	2,08	1,9	0,72	1,63	2,18	1,68	1,76	2,15	3,43	3,38	1,05	3,2
Σ	101,12	98,59	100,18	99,03	100,23	99,75	99,98	99,18	100,67	100,11	100,26	101,36	100,2	100,3	100	100,9	100,6
Sr	66,7	111	58,7	44,9	52,8	68,4	80,6	910	75,2	46,3	45,9	42,5	61,1	61,8	71,2	502	86,9
Ba	303	744	160	200	259	206	196	73,9	171	219	186	200	251	296	291	106	351
V	47,4	129	18,2	24,4	25,3	27,4	21	12,2	19,2	21,7	18,3	25,8	33,1	52,3	49,2	17,3	54,9
Ni	10,5	9,4	11,2	11	2,6	5,1	10,4	25,6	2,6	2,8	2,3	6,1	3,1	1	6,1	22,8	14,8
Co	11,3	7,7	7	353	9,9	9	5	34	5	8,8	6,8	54,2	9,5	5	6,6	13	8,4
Cr	47,9	114	21,3	42,4	42,8	24,2	15,9	1	1	1	1	12,9	34,6	35,5	22,5	4,9	36,4
Zn	42,8	21	85,1	9,6	1	1	1	6,7	8	3,3	20,3	32,9	1,8	1	7,6	8,2	25,3
Cu	5,1	5,9	9,9	4,4	1,8	1	1	1	1	1	1	2,5	1	1	3,2	1	9,7
Sc	8,5	19,1	3,5	17,4	4,4	2,8	2,3	3	2,6	3,9	2,5	6,2	5,7	4,9	5,4	3,4	7
Y	34,4	37,3	31,7	11	17,6	5,7	6,6	7,4	7,6	8,6	12,8	11,9	24,9	10,5	11,3	15,1	19,7
Zr	454	329	503	94	320	60,3	63,9	66,2	87	61,6	156	153	276	184	184	127	236
Mn	130	25,3	119	95,1	12,8	62,1	73,2	495	57,8	148	42,6	50,6	20,6	16,7	12,3	453	86,2

Orozko Supra-Urgonien
Analyses roches totales

N°	GRES							SHALES					
	1	5	9	10	12	15	17	3	6	8	11	14	16
SiO2	74,80	68,00	78,50	88,50	85,70	84,20	87,60	87,80	62,70	54,00	50,30	53,10	80,10
Al2O3	14,10	4,10	9,40	6,50	7,40	5,30	3,80	5,80	19,40	27,30	30,70	27,70	11,10
MgO	0,37	1,47	0,48	0,10	0,14	0,48	0,45	0,07	0,45	0,57	0,63	0,54	0,27
CaO	0,30	0,60	0	0	0	0,40	1,90	0	0,30	0,40	0	0	0
Fe2O3	2,60	1,40	4,70	0,20	0,80	4,20	1,40	2,50	3,80	2,50	2,10	1,80	1
Mn3O4	0,03	0,14	0,06	0	0	0,05	0,02	0,02	0	0	0	0	0
TiO2	0,88	0,73	0,69	0,67	0,69	0,33	0,30	0,69	1,04	1,40	1,31	1,19	0,91
BaO	0,06	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,08	0,12	0,12	0,11	0,04
P2O5	0,15	0,13	0,12	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,18	0,14	0,12	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,01	0	0
Na2O	0,65	0,29	0,54	0,99	0,63	0,43	0,51	0,81	0,61	0,53	0,51	0,48	0,63
K2O	3,69	1,08	2,60	1,63	1,98	1,29	0,83	1,29	5,25	7,46	8,04	7,33	3,03
Σ	101,25	98,54	101,16	99,81	98,76	99,82	99,71	100,58	98,60	100,48	100,92	100,45	99,27
Sr	80,10	48,10	51	34,90	44,50	24,70	48,10	28,60	106	137	158	124	60,10
Ba	467	121,00	297	161	230	134	78,50	141	687	984	1091	1001	399
V	77	37,70	51,90	27,90	54,60	26,50	22,50	26,70	123	163	202	192	81,50
Ni	23,70	25,30	15,90	4,40	6,50	3,00	5,10	7,50	15,60	11,20	18	4	2,50
Co	10	9,90	10,30	5,00	5,00	5,00	5,40	6,70	5	5	10,40	5	5,80
Cr	80,40	13,60	38,80	19,40	40,90	11,20	19,70	16,20	98,10	128	162	150	61,90
Zn	61,90	67,80	93,70	42	43,80	69,90	19,00	47,30	49,70	37,10	59,00	36,30	20,80
Cu	18,80	8,10	15,30	6,90	17,90	9,00	9,90	4,50	29,80	19,90	35,00	11,70	18,90
Sc	13,10	7,00	7,50	3,40	6,00	2,80	1,70	3,70	18,30	22,40	27,70	26,50	11
Y	37,60	42,40	27,60	26,60	24,50	12,30	7,70	21,80	47,80	53,50	52,30	52,60	44,60
Zr	354	876	334	432	416	157	102	436	425	774	344	347	433
Mn	218	1047	428	7,70	20,80	333,00	154,00	116	32,70	41,10	25,10	34,30	15,30

Orozko,coupe détaillée A
Wealdien
Analyses roches totales.

Echan.	GRES													
	OR4	OR8	OR12	OR17	OR19	OR20	OR21	OR22	OR23	OR24	OR25	OR27	OR28	WOR 17
SiO2	69,20	77,70	74,00	79,00	84,00	81,10	82,40	80,10	78,90	77,60	77,70	76,90	80,00	78,00
Al2O3	6,10	7,50	11,00	8,30	5,60	7,70	7,10	8,80	7,30	9,20	8,50	8,30	8,20	10,60
MgO	1,28	0,98	1,04	0,83	0,57	0,72	0,68	0,82	1,41	1,00	0,85	1,16	0,84	1,07
CaO	7,80	1,80	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe2O3	4,80	4,70	4,60	4,90	5,00	4,70	4,80	4,20	8,00	5,20	5,30	6,30	4,60	5,40
K2O	1,09	1,39	2,41	1,42	0,95	1,35	1,18	1,55	0,91	1,55	1,34	1,19	1,24	1,60
Mn3O4	0,20	0,12	0,02	0,08	0,18	0,09	0,12	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
TiO2	0,62	0,67	0,82	0,66	0,71	0,69	0,66	0,74	0,54	0,71	0,73	0,60	0,65	0,69
BaO	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
P2O5	0,15	0,12	0,21	0,11	0,00	0,13	0,00	0,12	0,19	0,12	0,11	0,15	0,11	0,13
SrO	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,47	0,81	0,86	1,04	0,91	1,11	1,10	1,09	0,30	0,96	1,16	0,80	1,00	1,09
Sr	181	84	90	49	36	70	62	53	34	64	68	56	50	74
Ba	177	223	358	225	149	220	193	257	151	244	206	206	213	273
V	38	47	70	52	37	47	37	52	60	58	49	54	49	64
Ni	35	23	21	28	20	6	1	7	20	27	23	39	551	85
Co	18	10	7	20	19	5	5	5	6	5	11	15	19	11
Cr	24	30	62	37	32	24	25	40	34	45	31	38	31	47
Zn	62	88	75	60	52	44	41	45	119	82	68	148	176	103
Cu	8	11	18	14	14	13	10	13	9	18	24	16	20	15
Sc	6	8	13	9	6	7	6	8	11	7	8	9	8	10
Y	35	33	40	29	27	27	25	29	33	29	34	25	30	28
Zr	337	287	342	276	394	313	256	308	202	223	349	217	205	238
Mn	1448	765	107	527	1167	661	851	164	357	137	130	152	116	121

Orozko, coupe détaillée A
Wealdien
Analyses roches totales.

Echan.	SHALES								
	OR1	OR2	OR3	OR10	OR14	OR15	OR16	OR26	WOR16
SiO ₂	66,40	62,40	63,20	63,90	69,80	69,40	63,00	67,30	60,70
Al ₂ O ₃	16,30	19,20	16,80	18,00	14,40	14,40	19,00	15,80	23,70
MgO	1,53	1,51	1,90	1,19	0,93	1,01	1,15	1,14	0,90
CaO	0,90	0,30	0,70	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	5,10	5,30	7,70	4,00	4,00	4,10	3,70	4,70	2,80
K ₂ O	3,73	4,52	3,44	4,25	2,97	3,18	4,41	3,45	4,86
Mn ₃ O ₄	0,06	0,45	0,07	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00
TiO ₂	0,89	0,94	0,82	0,99	1,03	0,86	1,05	0,92	1,11
BaO	0,08	0,12	0,07	0,07	0,06	0,05	0,08	0,06	0,09
P ₂ O ₅	0,20	0,19	0,20	0,17	0,14	0,15	0,18	0,15	0,16
SrO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Na ₂ O	0,81	0,81	0,71	1,08	1,10	1,20	1,13	1,27	1,16
Sr	130	165	117	131	101	108	137	116	170
Ba	666	1131	592	667	454	485	728	563	767
V	116	136	118	121	87	88	125	120	135
Ni	35	41	45	19	25	13	11	30	22
Co	18	18	21	5	15	5	5	12	5
Cr	82	123	82	86	60	61	88	76	115
Zn	74	68	112	51	77	54	47	104	30
Cu	26	20	23	10	18	15	17	24	15
Sc	21	23	16	20	13	15	22	15	21
Y	43	39	35	42	38	39	43	42	42
Zr	213	186	230	277	321	282	268	208	259
Mn	389	3215	514	92	187	148	81	120	57

Gordexola, coupe détaillée B
Wealdien.
Analyses roches totales.

Echan.	GRES									SHALES					
	1	2	4	6	8	10	12	18	19	9	13	14	16	17	20
SiO ₂	87,10	88,60	88,10	85,80	88,60	58,00	86,80	85,10	73,90	69,10	64,40	53,70	57,80	61,20	64,40
Al ₂ O ₃	4,60	4,20	4,20	5,60	5,70	23,40	6,00	6,60	14,10	16,80	19,00	24,60	22,60	21,30	19,80
MgO	0,42	0,28	0,26	0,27	0,29	0,88	0,44	0,43	0,58	0,53	0,87	1,23	1,34	0,89	0,79
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,20
Fe ₂ O ₃	3,30	2,90	4,00	3,50	1,70	4,40	2,50	2,50	2,70	3,20	3,30	5,10	4,80	3,20	2,90
Mn ₃ O ₄	0,02	0,13	0,23	0,07	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00
TiO ₂	0,36	0,45	0,61	0,58	0,33	1,18	0,73	0,53	0,88	1,02	1,01	0,99	0,85	1,06	1,09
BaO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,08	0,02	0,02	0,04	0,05	0,07	0,09	0,07	0,08	0,06
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,13	0,16	0,13	0,12	0,21	0,19	0,13	0,15
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O	0,71	0,71	0,57	0,74	0,98	1,10	0,87	0,89	1,10	1,12	1,07	0,90	0,87	1,00	1,12
K ₂ O	0,71	0,65	0,63	1,01	0,85	4,63	0,94	1,03	2,46	3,22	3,71	5,13	4,66	4,37	3,83
Sr	22	20	26	32	30	158	44	39	92	113	123	163	95	118	121
Ba	90	74	78	110	111	671	144	150	341	422	511	786	610	648	520
V	21	17	19	24	24	154	34	32	80	102	118	176	150	134	111
Ni	83	14	6	8	7	40	33	9	3	12	32	38	29	14	14
Co	5	5	5	5	5	14	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cr	19	29	19	40	18	130	74	25	68	82	100	137	119	105	99
Zn	257	80	81	67	31	99	32	34	80	47	60	121	60	106	90
Cu	3	2	3	3	4	25	5	5	11	15	19	28	22	21	18
Sc	3	2	3	3	4	25	5	5	11	15	19	28	22	21	18
Y	15	16	22	23	10	48	33	25	36	35	43	42	37	46	43
Zr	165	169	309	247	95	466	760	280	303	369	309	210	188	270	351
Mn	116	900	1628	528	95	280	43	47	49	170	200	85	76	146	65