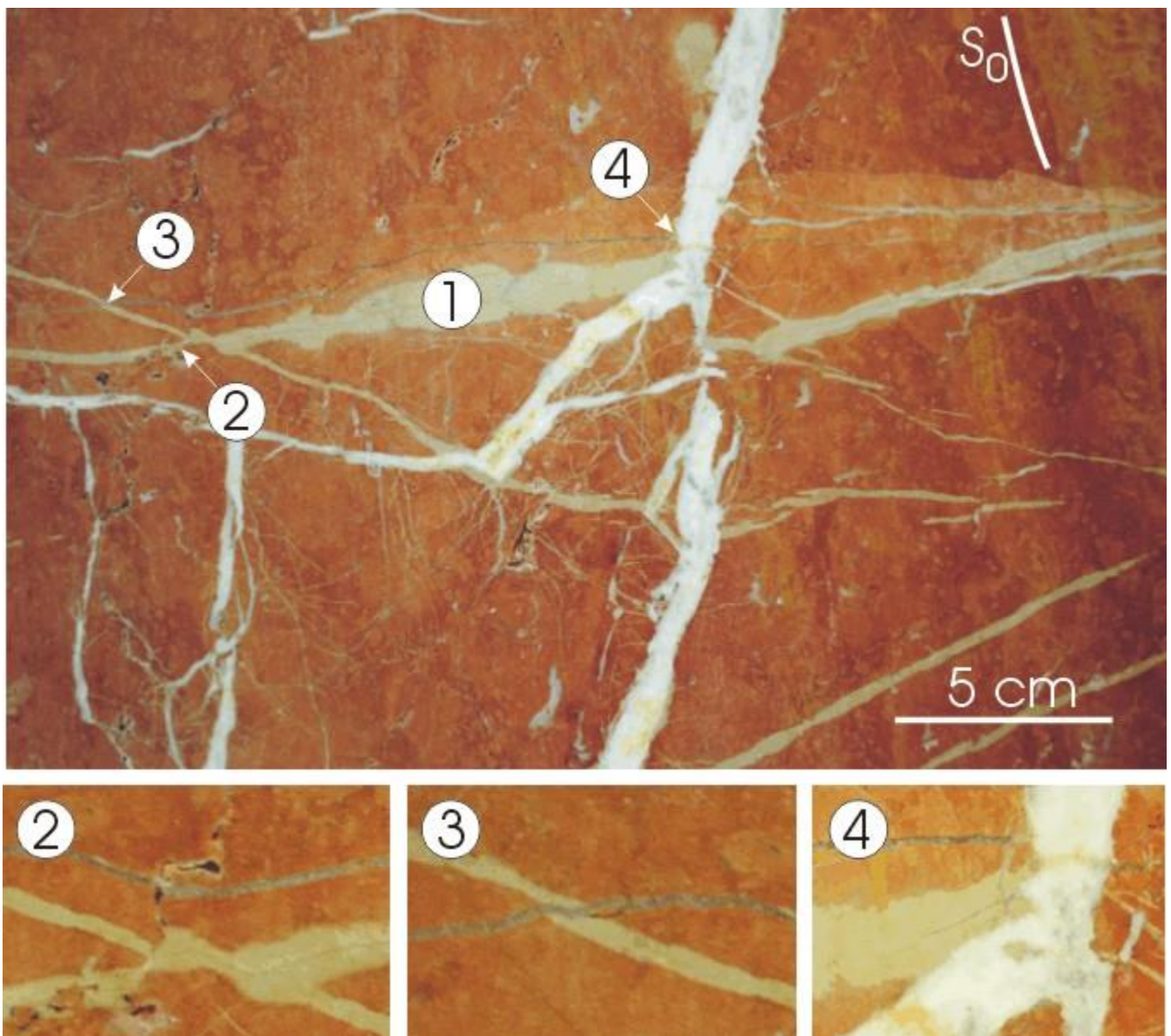


## EVOLUTION DES CIMENTS DANS LES SERIES ANCIENNES

### Introduction

Dans les séries anciennes, les ciments primaires décrits ci-dessus ont subi une évolution que l'on peut qualifier de diagenèse tardive: il s'agit généralement de phénomènes de recristallisation avec disparition des phases métastables comme l'aragonite et la calcite Mg. Malgré ces phénomènes, il est souvent possible d'identifier les précurseurs. L'utilisation de méthodes relativement sophistiquées comme la cathodoluminescence, la sonde et la spectrométrie de masse devient souvent nécessaire.

La chronologie relative des différents ciments qui remplissent les cavités et les fractures peut se déduire notamment de l'observation des relations géométriques (recoupement des différents systèmes de fracture et de stylolithes, cf. Fig. II.9).



**Fig. II.9:** mise en évidence d'une chronologie relative des ciments par l'observation des relations géométriques entre les fractures (échantillon de grotte des Pyrénées: la stratification est subverticale). Les fractures (1) sont perpendiculaires à la stratification (extension) et provoquent une décoloration (gris-vert) de la grotte par circulation de fluides réducteurs (Fe<sup>3+</sup> -

> Fe<sup>2+</sup>). Les stylolithes (2) affectent les fractures (1). Les fractures (3) recoupent les fractures (1) et les stylolithes (2) et leur sont donc postérieures. Enfin, les fractures (4), emplies de calcite blanche et ~parallèles à la stratification recoupent le tout.

## La calcite fibreuse secondaire

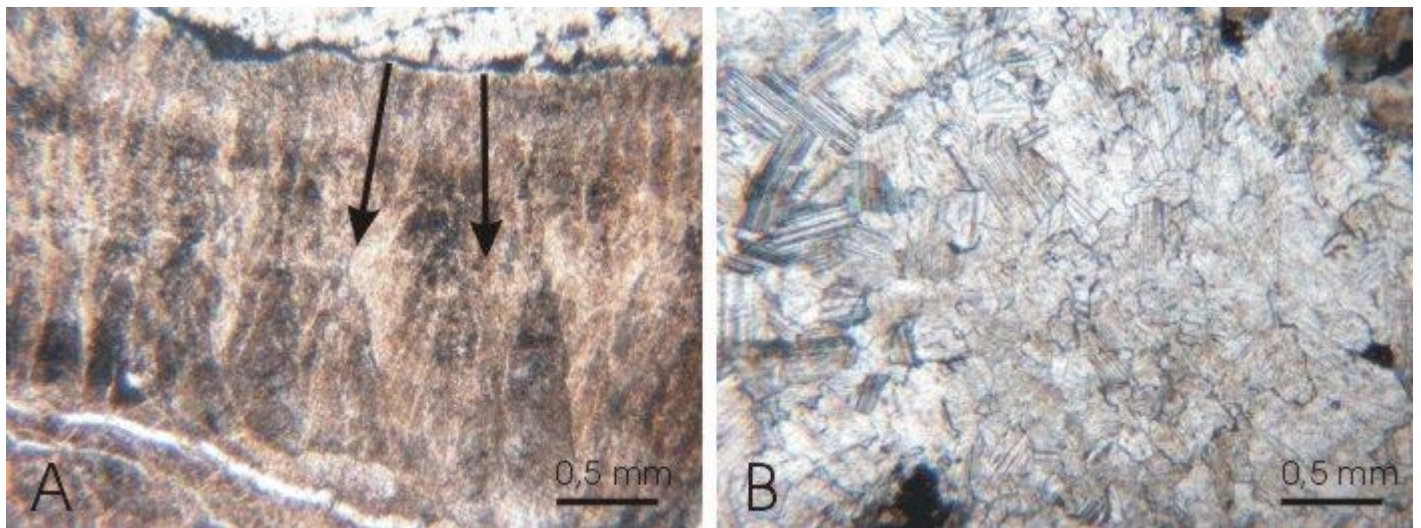
On peut distinguer, sur base de leur morphologie, deux types de calcite fibreuse secondaire (résultant de l'évolution d'un ciment primaire): Il s'agit de fibres, d'une longueur de l'ordre du mm pour une largeur de 10 à 100 µm. Ces fibres sont organisées en gerbes, avec des jonctions intercrystallines souvent légèrement irrégulières. Chaque fibre présente en lumière polarisée une extinction onduleuse avec convergence ou divergence des axes optiques en direction du sommet du cristal. Les clivages sont concaves ou convexes par rapport au substrat (Figs. II.7E, G).

La coloration des fibres est souvent nettement jaune, avec de nombreuses impuretés noires de taille micronique. Certaines de ces impuretés sont de la matière organique (réaction à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après dissolution de la calcite), souvent attribuables à des bactéries. D'autres sont des micro-rhombôidres de dolomite (Fig. II.7F). D'autres encore seraient des inclusions fluides et des microcavités.

Les fibres et lames à axes optiques convergents et clivages courbes concaves correspondent à la "calcite radiaxiale" décrite par Bathurst (1959): "fibers [that have] a pattern of subgrains radiating away from the wall allied to optic axes which converge away from the wall as well as curved cleavages and irregular intergranular boundaries". Les fibres à axes optiques divergents et clivages courbes convexes correspondent quant à elles à la calcite "à axes optiques en fascicules" ("fascicular-optic", "F-O"), définie par Kendall (1977): "crystals (...) differ from those in radiaxial fibrous calcite in only one major respect: fast vibration directions in each crystal diverge away from cavity walls (...)".

## La calcite granulaire

En lame mince, la calcite granulaire se présente sous forme de mosaïques de cristaux xénomorphes (Fig. II.5A), généralement grossièrement équigranulaires, avec parfois une phase de taille nettement inférieure localisée aux épontes des fractures et cavités. Ce ciment est caractérisé par l'absence d'inclusions.



*A: calcite fibreuse (radiaxiale); les flèches indiquent la direction de croissance des fibres. B: calcite équigranulaire.*

## La dolomite

"Dolomite baroque" de Folk & Assereto (1974) ou "dolomite en selle de cheval" ("saddle-shaped dolomite") de Radke & Mathis (1980 p. 1166: "it is characterized by curved crystal faces and cleavage, undulose extinction, pearly luster and an abundance of very small fluid inclusions.").

Afin de mieux comprendre l'origine de ces ciments, il est nécessaire de faire appel à d'autres méthodes que la pétrographie traditionnelle. J'ouvre donc ici un chapitre introductif à ces méthodes.

## Observations en cathodoluminescence

### *Généralités*

Si l'observation en lumière naturelle est un reflet des derniers stades d'évolution des ciments, incluant recristallisation, néomorphisme et stabilisation par rapport aux fluides diagénétiques les plus récents, l'observation en cathodoluminescence permet de mettre en évidence différents stades de croissance des ciments, pour autant qu'ils soient chacun caractérisés par une teneur spécifique en certains éléments traces.

Sans faire ici un exposé de la méthode (que l'on peut trouver dans l'excellent article d'Amieux, 1982, ainsi que dans les différentes publications de Meyers: 1978, par exemple), faisons brièvement le point sur l'état actuel de nos connaissances concernant la cathodoluminescence de la calcite.

La luminescence est provoquée par l'irradiation électronique d'une lame mince polie. La couleur et l'intensité de la luminescence dépendent à la fois de la nature minéralogique des cristaux et de l'abondance des "activateurs" et inhibiteurs" ("activateur: élément en trace ou défaut cristallin ayant la propriété d'induire une ou plusieurs radiations photoniques de longueur d'onde définie; inhibiteur: élément en trace dans le réseau cristallin dont les électrons reviennent à l'état stable par transition non radiative. Le phénomène affaiblit ou annule l'émission photonique provoquée par les activateurs présents dans le réseau cristallin). Les couleurs de luminescence, par le biais de la composition en éléments traces des minéraux, peuvent donc renseigner sur leurs conditions de formation. Les principaux activateurs et inhibiteurs de la cathodoluminescence de la calcite sont le manganèse et le fer et dans une moindre mesure le magnésium:

- $Mn^{++}$  provoque une luminescence jaune orangé de la calcite, tandis que  $Fe^{++}$  tend à inhiber cette luminescence;
- en l'absence de fer détectable, des teneurs en manganèse comprises entre 150 et 650 ppm provoquent une luminescence modérée; des teneurs supérieures ou égales à 700 ppm sont responsables d'une luminescence forte. Si la teneur en fer augmente, la teneur en manganèse doit augmenter pour obtenir les luminescences correspondantes; le rapport Fe/Mn contrôle l'intensité maximale de la luminescence;
- s'il y a présence de manganèse, des teneurs en fer allant jusqu'à 1% (FeO) ne sont pas suffisantes pour supprimer la luminescence;
- le  $Mg^{++}$  pourrait avoir un rôle inhibiteur de la luminescence.

Une des hypothèses de base sur laquelle se fonde la méthode est bien entendu l'absence de diffusion des activateurs et inhibiteurs dans le réseau de la calcite.

L'observation des surfaces de contact entre zones de luminescence différente permet aussi de détecter d'éventuelles dissolutions et fournit une indication sur la vitesse d'évolution physico-chimique des fluides diagénétiques: une transition graduelle entre deux zones de luminescence différentes indique une évolution progressive des fluides, tandis qu'une transition nette implique un phénomène plus rapide, ceci, bien entendu, à vitesse constante de croissance cristalline.

Enfin, outre les diverses implications concernant les caractéristiques physico-chimiques du milieu diagénétique qui résultent des observations en cathodoluminescence, de nombreux chercheurs se sont servis de l'outil à grande échelle pour développer une "stratigraphie des ciments" au sein d'un ou de plusieurs corps sédimentaires. Cette "stratigraphie" est basée sur la comparaison des séquences diagénétiques en de nombreux points des corps sédimentaires et plus précisément sur la corrélation de ciments possédant des caractéristiques pétrographiques et de cathodoluminescence communes. Ainsi, la reconstitution de l'extension dans le temps et l'espace des aquifères responsables de la précipitation des divers types de ciments devient possible.

## Géochimie

### *Colorations de surface*

La solution de Dickson (1965) est une méthode simple et rapide permettant de différencier qualitativement calcite, calcite ferrifère, dolomite et dolomite ferrifère.

Préparation de la solution: dissoudre 1 g d'alizarine red-S et 5 g de ferricyanure de potassium dans 11 d'HCl à 0,2% (=998 ml d'eau distillée + 2 ml HCl concentré). Note: la validité de la solution est de un jour seulement! Attaquer la lame mince ou le bloc poli pendant 20 secondes dans de l'HCl à 2%, laver à l'eau distillée et immerger dans la solution de Dickson. Laver avec précaution à l'eau distillée. Eventuellement, après séchage, couvrir la lame mince. La calcite est teintée en rose, la calcite ferrifère en violet, la dolomite ferrifère en turquoise et la dolomite non ferrifère reste inchangée.



*Lame mince colorée par la solution de Dickson.*

L'aragonite peut être distinguée de la calcite, par exemple dans des sédiments récents au moyen de la solution de Feigl.

Préparation: ajouter 1g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  à une solution de 11,8 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dans 100 ml d'eau distillée. Faire bouillir, puis refroidir, filtrer la suspension et ajouter deux gouttes de NaOH dilué. Filtrer la solution après 1 à 2 h et la garder dans une bouteille opaque à l'abri de la lumière. L'aragonite se teinte en noir alors que la dolomite et la calcite ne sont pas affectées.

## Analyses à la microsonde

Jetons un coup d'oeil sur les valeurs généralement admises pour les différents types de calcite: entre 1 et 1,5% MgO pour la calcite non Mg ou "LMC" (Low Magnesian Calcite) et 6 à 8% pour la calcite Mg ou "HMC" (High Magnesian Calcite) (Bathurst, 1971 p. 235); 7% MgO pour des HMC de Mururoa (Archipel des Tuamotu, Pacifique Sud: Aissaoui & Purser, 1985 p. 258). Calcite radiaxiale: Saller (1986 p. 747) cite 1,5% MgO pour des calcites radiaxiales miocènes, Carpenter & Lohmann (1989 p. 799) obtiennent 1,4% MgO pour des calcites radiaxiales frasniennes, Boulvain et al. (1992) donnent 1,2% MgO également pour des calcites radiaxiales frasniennes.

Les teneurs en strontium à partir de quelques données de la littérature: Grover & Read (1983 p. 282) donnent 0,04% SrO pour des calcites non luminescentes ordoviciennes; Saller (1986 p. 747) obtient 0,03% SrO pour des calcites radiaxiales miocènes. Les aragonites et aragonites anciennes sont en général plus riches en strontium: Bathurst (1971 p. 241) cite un maximum de 2,7% SrO pour l'aragonite; Aissaoui & Purser (1985) indiquent 1% de SrO pour des aragonites de Mururoa; Frisia-Bruni et al. (1989 p. 692) rapportent des teneurs de 0,1% SrO pour des ciments triassiques interprétés comme d'anciennes aragonites.

# Géochimie isotopique

## *Généralités: isotopes du carbone et de l'oxygène*

Les quelques éléments présentés ci-dessous ne sont qu'une introduction. Je renvoie pour un exposé plus complet à l'ouvrage de Moore (1989).

La connaissance de la composition en isotopes stables du carbone et de l'oxygène des ciments carbonatés permet d'accéder à deux types d'informations: la température et l'origine des fluides diagénétiques précipitant les ciments.

Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène, sous forme des rapports isotopiques  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sont exprimées en pour mille (‰) par rapport à un standard. Pour les ciments carbonatés, on utilise souvent le standard "PDB" (Pee Dee Belemnite, d'âge crétacé):

$$\delta^{18}\text{O} \text{ éch}(\text{‰}) = \left( \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{éch}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{st}}} - 1 \right) \times 1000$$

La composition isotopique des fluides diagénétiques dépend fortement de leur origine et de leur histoire. Brièvement, on peut dire que:

- une eau marine d'une certaine composition isotopique en oxygène, soumise à l'évaporation, voit augmenter son  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ;
- les eaux météoriques ont des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  plus faibles que les eaux marines;
- au cours de la diagenèse, l'interaction des eaux météoriques avec des carbonates marins provoque une évolution isotopique de l'oxygène des carbonates. Cette évolution est rapide suite à la disproportion entre l'oxygène d'origine météorique (abondant) et l'oxygène provenant de la dissolution des carbonates;
- dans le cas du carbone, par contre, l'évolution est relativement lente, en raison de la faible teneur en carbone de l'eau comparée au carbone stocké dans les carbonates. Ce comportement antagoniste du carbone et de l'oxygène donne naissance à la célèbre courbe en "J inversé" (Fig. II.10). Outre le carbone provenant des carbonates, à  $\delta^{13}\text{C}$  positif, les fluides diagénétiques d'origine météorique peuvent contenir du carbone provenant du  $\text{CO}_2$  produit dans les sols, caractérisé par un  $\delta^{13}\text{C}$  nettement négatif.

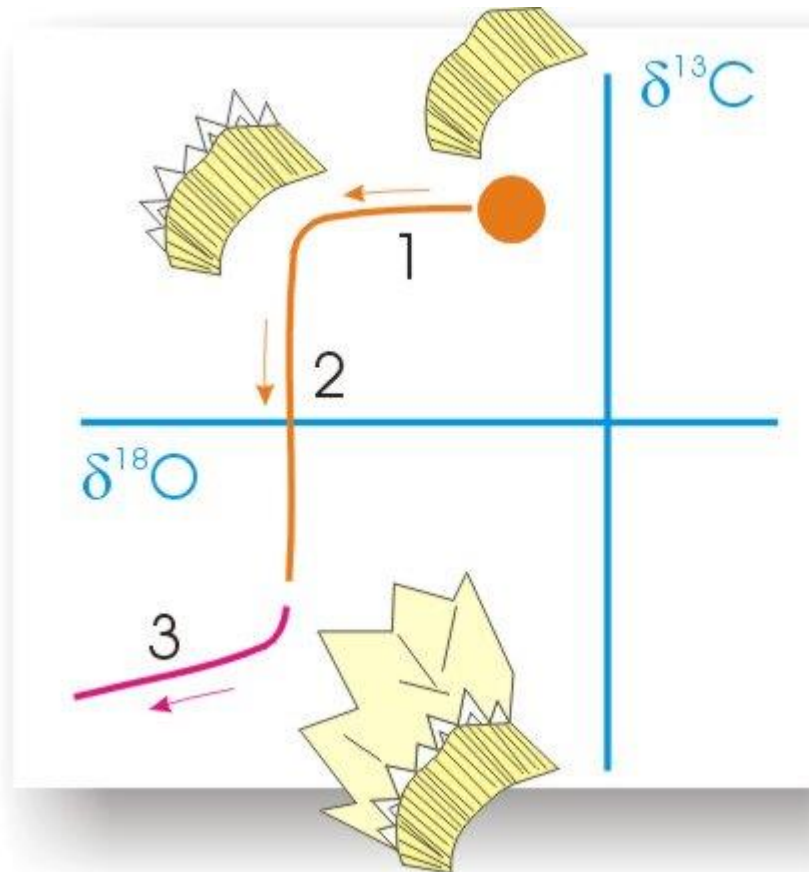
Lors de l'incorporation du carbone et de l'oxygène des fluides diagénétiques dans les ciments, les deux éléments se comportent différemment. En effet:

- la composition isotopique de l'oxygène d'un ciment est liée à la composition isotopique du fluide diagénétique précipitant le ciment et à la température. Toute augmentation de température se traduit par une diminution du  $\delta^{18}\text{O}$ . Les deux variables sont mutuellement dépendantes et pour exprimer l'une en fonction de l'autre, des données extérieures sur l'une des deux variables sont nécessaires;
- la composition isotopique du carbone d'un ciment est uniquement liée à la composition isotopique du fluide diagénétique précipitant le ciment.

A titre d'exemple, relevons quelques valeurs citées dans la littérature pour des calcites dévoniennes:

- Machel (1986 p. 344) donne pour des calcites LMC ferrifères provenant de biohermes d'Alberta un  $\delta^{18}\text{O}$  de -8,2‰ (PDB). Cette sparite semble météorique ou formée à des températures élevées (au cours de l'enfouissement);
- Carpenter & Lohmann (1989 p. 801) obtiennent, pour une sparite à bandes luminescentes (Alberta également) à 0,5% MgO et 0,06% FeO un  $\delta^{18}\text{O}$  de -5,2 à -8,8‰ (PDB) et un  $\delta^{13}\text{C}$  de +2,0‰ (PDB); pour une sparite à cathodoluminescence orangée non zonaire, plus riche en fer (0,1% FeO) et présente dans des fractures:  $\delta^{18}\text{O}$  = -9 à -11,8‰ (PDB) et  $\delta^{13}\text{C}$  = +2,0‰ (PDB). Le premier ciment est considéré comme météorique, le second serait lié à l'enfouissement;

- Hurley & Lohmann (1989 p. 137-139) publient, pour des ciments dévoniens du Canning Basin les valeurs de  $\delta^{18}\text{O} = -7$  à  $-8\text{‰}$  (PDB) et  $\delta^{13}\text{C} = +1,5$  à  $-7\text{‰}$  (PDB) pour une sparite non ferrifère à luminescence modérée, interprétée comme météorique et  $\delta^{18}\text{O} = -6,0$  à  $-9\text{‰}$  (PDB),  $\delta^{13}\text{C} = +2,0\text{‰}$  (PDB) et  $\delta^{18}\text{O} = -8$  à  $-12\text{‰}$  (PDB),  $\delta^{13}\text{C} = +2$  à  $+1,5\text{‰}$  (PDB) pour des calcites non ferrifères liées à l'enfouissement.



**Fig. II.10:** évolution schématique des rapports isotopiques du C et de l'O des ciments au cours de la diagenèse. Le cercle orange représente la composition isotopique originale d'un ciment marin (par exemple, un ciment fibreux en frange isopaque). L'étape 1 correspond à un rééquilibrage de  $\delta^{18}\text{O}$  par l'oxygène des eaux météoriques; le  $\delta^{13}\text{C}$  ne change pas, en raison de la faible concentration en C des eaux météoriques; le ciment précipité est une sparite drusique. L'étape 2 montre une baisse du  $\delta^{13}\text{C}$ , car le C des carbonates métastables n'est plus suffisant pour maintenir le rapport isotopique à la valeur des carbonates marins. Les étapes 1 et 2 correspondent à la courbe en "J inversé". L'étape 3 est plus tardive et correspond à une nouvelle baisse du  $\delta^{18}\text{O}$  par augmentation de température des fluides diagénétiques: il s'agit de diagenèse tardive; le ciment précipité est une sparite en grands cristaux équi-granulaires.

### Généralités: isotopes du strontium

Il y a quatre isotopes stables du Sr:  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  et  $^{84}\text{Sr}$ . Le  $^{87}\text{Sr}$  est produit par la désintégration radioactive du  $^{87}\text{Rb}$  et son abondance a donc augmenté au cours des temps géologiques. Comme les carbonates ne contiennent en général pas de Rb, leur teneur en  $^{87}\text{Sr}$  demeure constante et reflète celle de l'eau de mer à l'époque de leur formation (il faut donc s'assurer que des argiles ou d'autres impuretés contenant du Rb sont absentes des carbonates étudiés). Contrairement au carbone ou à l'oxygène, il n'y a pas de fractionnement des isotopes du Sr par les divers processus actifs dans la diagenèse.

Le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer reflète aussi la contribution relative des différents types de roches soumises à l'altération sur les continents, et l'apport des injections hydrothermales. On peut donc construire une charte de la variation du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer au cours du temps (Fig. II.11). Si l'on compare le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un carbonate marin dont on connaît l'âge avec la charte, et que l'on constate une différence significative, on peut dire que l'échantillon a été affecté par un processus diagénétique impliquant de l'eau de mer plus jeune ou des eaux d'origine non-marine. Ce principe a été utilisé par exemple pour dater une dolomitisation secondaire par des eaux marines.

Au cours de la diagenèse météorique, les premiers ciments précipités vont montrer un  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  très proche de celui des calcaires marin, car il y a une disproportion importante entre le contenu en Sr des carbonates marins et celui de l'eau douce. Pour que le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un ciment météorique diverge significativement de la valeur établie pour les carbonates marins du même âge, il faut qu'un énorme volume d'eau douce ait circulé dans le corps sédimentaire. Une forte interaction avec des sédiments siliciclastiques (riches en Rb) peut également augmenter le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

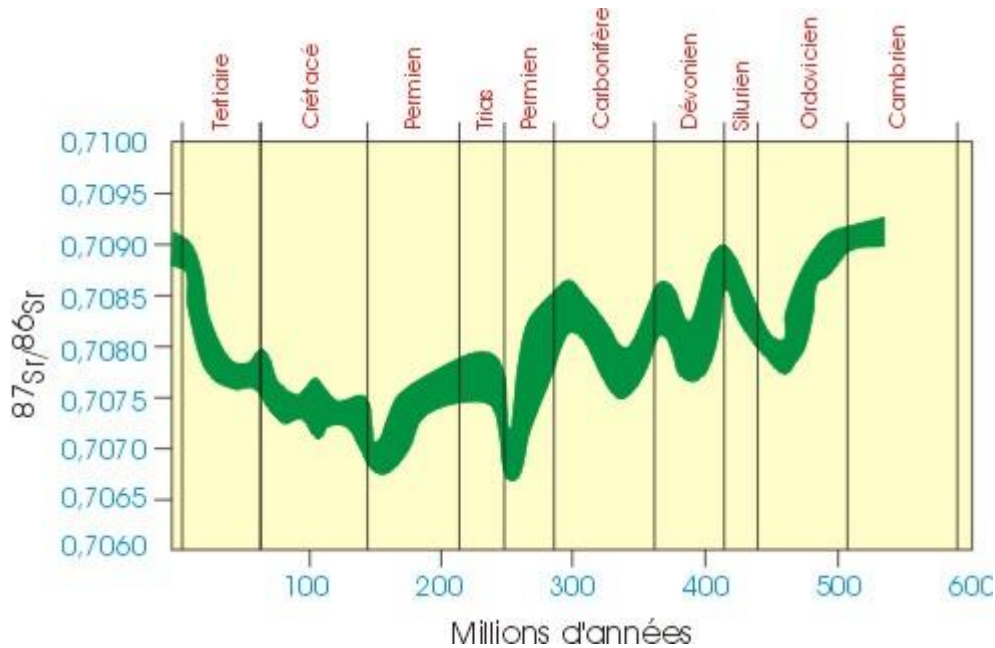


Fig. II.11: variation du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des carbonates marins au cours des temps géologiques.

## L'origine des ciments secondaires et de diagenèse tardive

### *La calcite radiaxiale et FO*

L'origine de ces ciments a fait l'objet de nombreuses controverses opposant les partisans d'une origine secondaire, par remplacement d'un ciment fibreux marin primaire et les partisans d'une précipitation directe à partir de l'eau de mer. Signalons également l'hypothèse d'une origine organique, soutenue par Monty.

Soulignons les points suivants:

- la calcite radiaxiale ne possède généralement pas la signature isotopique d'un ciment marin;
- la calcite radiaxiale est une LMC, mais elle possède la particularité d'inclure de nombreux micro-rhomboèdres de dolomite (voir Fig. II.7F);
- la calcite radiaxiale est un ciment généralement relativement précoce, puisqu'il peut être interstratifié avec des sédiments internes dont certains sont précoces (Fig. II.7E);
- la calcite radiaxiale est pauvre en strontium, contrairement aux aragonites.

On peut donc émettre l'hypothèse que la calcite radiaxiale résulte du rééquilibrage d'un ciment fibreux primaire, marin, par des fluides diagénétiques. Ce ciment fibreux primaire n'est pas une aragonite. Il pourrait par contre s'agir de HMC dont la morphologie est très proche de la morphologie de la calcite radiaxiale (Fig. II.7D) et dont le magnésium aurait été démixé lors du rééquilibrage diagénétique et précipité sous la forme d'inclusions de micro-dolomite (Fig. II.7F). Contrairement à l'aragonite qui s'altère en se rééquilibrant, la HMC peut perdre son magnésium sans subir de forts changements morphologiques.

### *La calcite granulaire automorphe*

Ce type de ciment n'est généralement pas considéré comme un ciment marin étant donné sa morphologie et la taille assez importante de ses cristaux. Schlager & James (1978 p. 698) ont bien signalé une sparite granulaire LMC en formation sur le fond océanique, aux Bahamas, mais les cristaux ne dépassaient pas une dizaine de microns.

Il peut donc s'agir soit d'un ciment d'origine météorique, soit d'un ciment lié à l'évolution d'eaux connées au cours de l'enfouissement.

Généralement, les observations en cathodoluminescence et les analyses chimiques permettent de résoudre l'alternative. La présence de zonations de luminescence, liées à des variations répétitives dans la "qualité" des fluides diagénétiques sont peu probables durant la diagenèse d'enfouissement; elles témoignent plutôt d'influences météoriques. Le fait d'observer en général deux phases de cristaux de taille nettement différente plaide également pour une influence météorique; les ciments liés à l'enfouissement sont caractérisés eux par une augmentation progressive de la taille de leurs cristaux.

Une séquence fréquemment observée dans les cavités des calcaires paléozoïques, un ciment non luminescent pauvre en fer et manganèse, surmonté d'un ciment luminescent riche en manganèse peut être interprétée comme le reflet de l'évolution du degré d'oxydo-réduction de fluides diagénétiques d'origine météorique.

En effet, dans un aquifère oxydant, l'état d'oxydation du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et du manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ) empêche leur incorporation dans le réseau de la calcite, donnant naissance à des ciments non luminescents. Ensuite, si un certain confinement de l'aquifère a lieu, l'augmentation du caractère réducteur des fluides provoque la réduction du manganèse sous forme  $\text{Mn}^{++}$  qui est alors incorporé dans le réseau des calcites et est responsable de leur luminescence. La zonation de la phase luminescente, qui a souvent un caractère très local, est probablement liée aux augmentations et diminutions temporaires de la circulation des fluides dans les cavités, responsables de variations temporaires du confinement.

Les eaux météoriques sont généralement caractérisées, près de leur aire de recharge par un  $\delta^{13}\text{C}$  négatif qui peut évoluer, dans des zones plus distales de l'aquifère, par rééquilibrage avec les carbonates marins, vers des valeurs positives souvent assez constantes. Les fluides connés possèdent également des  $\delta^{13}\text{C}$  constants, en équilibre avec le sédiment.

### ***La calcite xénomorphe à luminescence terne***

Ce ciment comble généralement les cavités ultimes des calcaires anciens.

Les analyses chimiques et en cathodoluminescence montrent que cette calcite ferrifère à luminescence terne, peu ou pas zonée et abondante dans les fractures, est typique d'un ciment lié à l'enfouissement. L'incorporation de fer dans le réseau de la calcite (sous forme  $\text{Fe}^{++}$ ) résulte en effet d'une augmentation du caractère réducteur des fluides diagénétiques. Le manganèse est toujours disponible et sa concentration dans le réseau de la calcite est proportionnelle à celle du fer .

L'importance volumétrique souvent majeure de cette sparite ferrifère est liée au développement des phénomènes de pression-dissolution qui libère de grandes quantités de  $\text{CaCO}_3$ .

### ***La dolomite ferrifère***

La précipitation de dolomite ferrifère baroque, considérée comme un ciment de température relativement élevée (60-150°C, Radke & Mathis, 1980 p. 1166; 100°C, Mountjoy & Krebs, 1983 p. 37; 50-100°C, Sibley & Gregg, 1987 p. 968, etc...) n'est pas forcément associée à l'augmentation du rapport Mg/Ca des fluides diagénétiques. Hardie (1987 p. 178) rapporte en effet qu'au-dessus d'une certaine température, beaucoup de fluides, même riches en calcium deviennent dolomitisants.

### **L'exemple des monticules [frasniens](#)**

- Méthodes d'analyse

L'étude s'appuie sur l'observation pétrographique (lumière polarisée et cathodoluminescence) de plusieurs centaines de lames minces provenant de douze monticules micritiques du Frasnien des Formations de Neuville et des Valisettes. Des colorations de surface (méthode de Dickson) ainsi que des analyses à la microsonde ont été réalisées. Plusieurs dizaines d'analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène ont été effectuées sur les divers types de ciment mis en évidence, après extraction sous la loupe binoculaire.



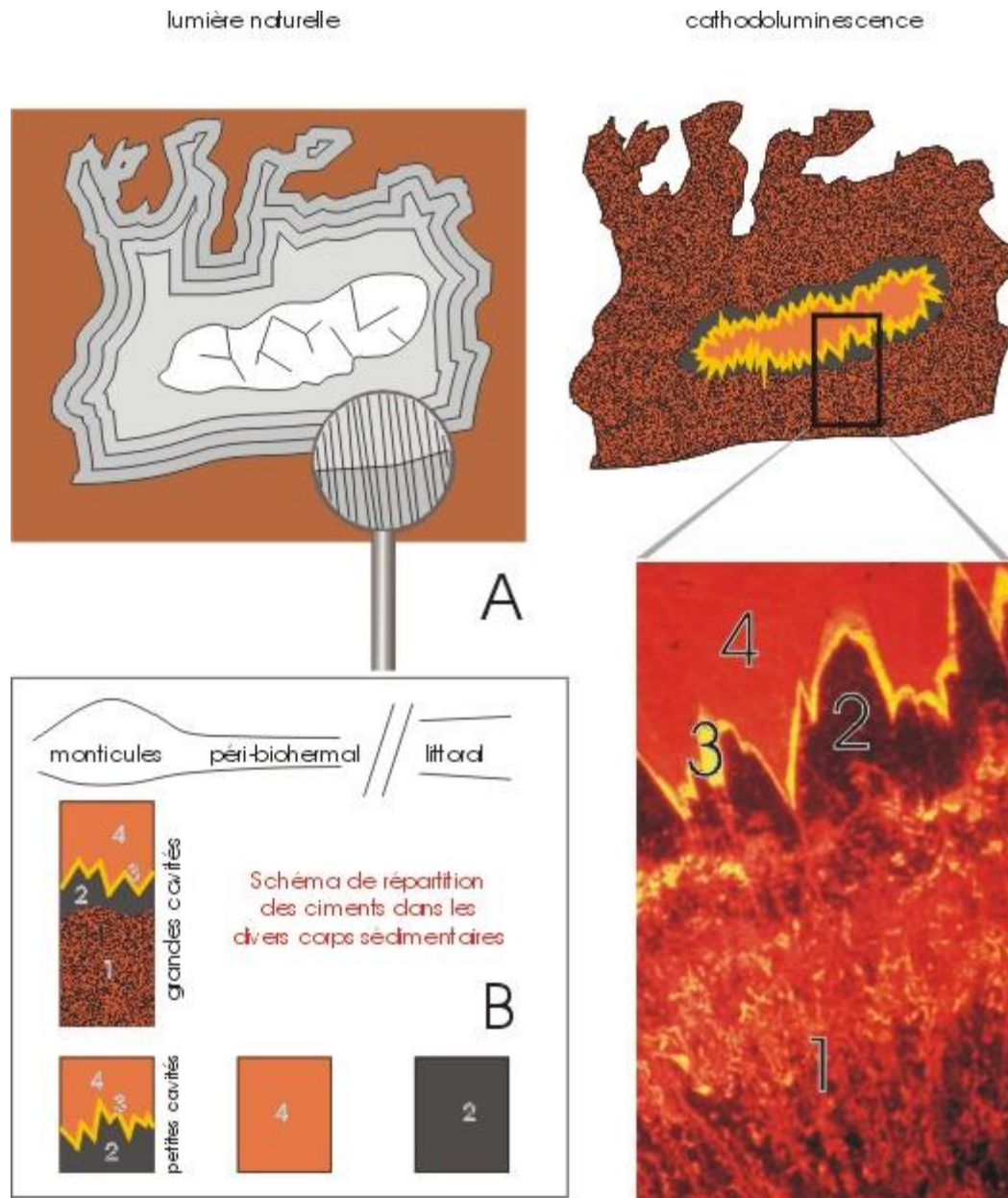
## - Les séquences diagénétiques

Les fenestres pluricentimétriques des monticules possèdent une séquence diagénétique commune (Fig. II.12):

- (1) calcite fibreuse radiale à luminescence irrégulière;
- (2) calcite granulaire automorphe non luminescente en cristaux submillimétriques à terminaison scalénoédrique;
- (3) en croissance syntaxiale sur (2), une bordure à vive luminescence orangée, souvent zonaire;
- (4) calcite granulaire xénomorphe à luminescence orangée terne, parfois grossièrement zonaire;
- (5) dolomite baroque ferrifère à luminescence variable.

D'un point de vue quantitatif, (1) représente de 20 à 60 % du volume des ciments, (2) et (3) n'en représentent que 5 à 10 % et (4) peut représenter 30 à 70 % des ciments. Les phases (4) et (5) sont contemporaines de l'ouverture d'un réseau de fractures et du début des phénomènes de pression-dissolution.

Ces "grandes" cavités possèdent la séquence la plus complète. Dans les cavités plus petites, on observe la séquence (2) à (5). Dans les calcaires argileux péri- et extrabiohermaux, elle se réduit à (4)-(5). Enfin, dans les calcaires à oncolithes des zones internes de la rampe, une calcite xénomorphe non luminescente, attribuable à la phase (2), colmate la totalité de la porosité. Les phases (4) et (5) y sont présentes uniquement dans les fractures. Toutes les matrices carbonatées montrent la même luminescence terne que (4).



**Figure II.12:** A: séquence diagénétique d'un stromatactis d'un monticule frasnien. B: séquences diagénétiques schématiques des monticules et des sédiments contemporains; explications: voir texte.

- Géochimie et géochimie isotopique

Le Tableau II.3 indique la teneur des différents ciments en Mn, Fe et Mg, Ca.

Phase	nombre d'analyses	FeO (%)		MnO (%)		MgO (%)		CaO (%)	
		moy	var	moy	var	moy	var	moy	var
1	6	nd		nd		1,2	0,3	98,4	0,8
2	10	nd		nd		0,8	0,1	99,2	0,3
3	16	nd		1,2	0,3	0,8	0,03	98	0,6

4	13	1,0	0,01	0,2	0,02	0,8	0,1	98	1,1
m	6	0,8	0,2	nd		1,5	0,3	94,7	0,8
5	10	16	2	0,2	0,01	31	2,4	52,5	0,2

**Tableau II.3:** analyses microsonde des ciments des monticules micritiques. Limites de détection (degré de confiance  $2\sigma$ ): FeO: 0,07%; MnO: 0,05%.

Les analyses des isotopes du carbone et de l'oxygène portent sur les phases (1), (2), (4), (5) et sur la matrice. Les résultats sont résumés au Tableau II.4.

		$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)		$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	
Phase	nbre d'échantillons	moyenne	variance	moyenne	variance
1	8	1,69	1,4	-8,02	1,1
2	8	2,87	1,1	-7,70	0,6
4	13	2,24	1,5	-10,86	1,0
m	15	1,94	1,5	-10,85	1,8
5	4	-0,71	2,0	-8,59	2,3

**Tableau II.4:** analyses isotopiques (spectromètre de masse Finnigan Mat Delta E) du C et de l'O d'échantillons de neuf monticules micritiques. (1), (2), (4) et (5): ciments; (m) : matrice. Deux séries de 10 analyses ont été réalisées pour chacun des échantillons.

#### - Interprétation des résultats

L'interprétation de l'origine des ciments doit intégrer les données pétrographiques, géochimiques et les résultats de l'étude sédimentologique qui fournit des contraintes sur l'évolution du milieu de sédimentation. Reprenons les différentes phases de la cimentation.

- (1) Ce ciment, quoique fibreux, ne possède ni la signature isotopique d'un ciment marin dévonien ( $\delta^{18}\text{O}$ : -5,00‰ PDB,  $\delta^{13}\text{C}$ : +2,00‰ PDB) ni la teneur élevée en Mg de la calcite magnésienne actuelle. Sa morphologie en est cependant très proche et de fréquentes interstratifications ciment-sédiment marin témoignent de son caractère précoce. Au MEB, une attaque acide révèle des cristaux submicroniques de dolomite (Fig. II.7F). On peut dès lors admettre que la calcite radiaxiale est un ciment marin magnésien, rééquilibré isotopiquement et chimiquement par des eaux non magnésiennes responsables de la précipitation des phases suivantes. Ce phénomène serait responsable de la similarité des compositions isotopiques des calcites (1) et (2) et de la luminescence irrégulière, nulle ou orangée de (1).
- (2) et (3) Il peut s'agir soit d'un ciment météorique, soit d'un ciment lié à l'évolution d'eaux connées au cours de l'enfouissement. La zonation de la luminescence plaide plutôt en faveur d'un ciment météorique. La séquence (2)(3) s'interprète alors comme résultant de l'augmentation du caractère réducteur des fluides météoriques, permettant l'incorporation du Mn dans le réseau de la calcite. Le  $\delta^{18}\text{O}$  de (2), nettement plus négatif que la valeur acceptée pour les ciments marins traduit l'influence météorique. Enfin, la dispersion des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  est considéré comme un critère d'identification des ciments météoriques.
- (4) Cette calcite témoigne, par sa teneur en Fe, de conditions plus réductrices que (3). Introduit dans les cavités par un réseau de fractures, ce ciment présente une grande homogénéité de composition. Ses valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$ , nettement négatives, témoignent d'une augmentation de température des fluides diagénétiques. On note d'ailleurs que plus les monticules sont éloignés du paléorivage, plus le  $\delta^{18}\text{O}$  de (4) est négatif, traduisant un enfouissement plus important. La diminution corrélative du  $\delta^{13}\text{C}$  peut être liée à une disparition des carbonates métastables (diminution de l'interaction sédiment-fluides) ou encore à la production de  $^{12}\text{C}$  par maturation des hydrocarbures. Sans rejeter totalement une influence météorique, on doit conclure ici à une diagenèse d'enfouissement. La composition isotopique de la matrice et sa luminescence montrent que la dernière phase du néomorphisme est contemporaine de la précipitation de la phase (4).
- (5) Le caractère tardif de ce ciment apparaît par sa position dans la séquence diagénétique: il est contemporain ou postérieur à (4). Il résulte d'une diagenèse d'enfouissement.

#### - Séquences diagénétiques et évolution post-sédimentaire de la rampe

L'histoire diagénétique débute dès l'édification des monticules, avec la croissance dans les grandes cavités d'un ciment marin magnésien. Ensuite, intervient un aquifère météorique oxydant, à circulation intense et forte cimentation dans les zones internes de la rampe, proches des aires d'alimentation. Dans les monticules micritiques ne précipite par contre qu'une frange de calcite (2), rapidement suivie d'un ciment plus réducteur (3). Cette différence traduit l'éloignement des monticules par rapport aux zones de recharge de l'aquifère. L'absence des phases (2) et (3) dans les calcaires argileux périphériques aux monticules est attribuée à leur faible perméabilité.

L'envahissement des sédiments par une lentille météorique est la conséquence d'une importante régression marine. Cette régression est pré-carbonifère, puisqu'elle est préalable aux phénomènes de pression-dissolution qui débutent avec quelques centaines de mètres d'enfouissement. Il s'agit donc de la régression famennienne. La transgression carbonifère est ensuite responsable de l'arrêt de la cimentation météorique. Les ciments (4) et (5) témoignent d'une élévation de température et de l'existence d'une pression lithostatique à l'origine des phénomènes de pression-dissolution. Les fluides chauds et réducteurs responsables de la précipitation de ces ciments ont transité par un réseau de fracture ouvert à l'échelle de la rampe. Le rééquilibrage chimique et isotopique de la matrice est la conséquence de cette dernière phase.

#### - Conclusions

La séquence diagénétique décrite ici semble être commune à plusieurs types de corps carbonatés stratigraphiquement différents. Il faut voir dans cette similitude l'effet d'une histoire post-sédimentaire analogue: une cimentation en zone phréatique marine préalable à l'enfouissement, puis l'installation d'une lentille météorique au cours d'une régression marine, avec faciès réduits dans les zones distales de l'aquifère et enfin, une cimentation d'enfouissement, après une nouvelle transgression. Ce "motif" géologique s'est répété maintes fois.