

Contribution géochimique à l'étude du Tertiaire du synclinal d'Annot (Alpes-de-Haute-Provence)

par Liliane BESSON *, Jean-Louis PAIRIS *,
Bernard PORTHAULT **

RÉSUMÉ. — Une coupe implantée dans le Tertiaire du Nord du synclinal d'Annot est traitée du point de vue géochimique. L'étude minéralogique, le dosage des éléments-traces et celui de la matière organique mettent en évidence plusieurs points particuliers :

- amorce du détritisme, mais en milieu réducteur à légère tendance au confinement, dans les Calcaires intermédiaires ;
- affirmation nette de ce détritisme dès la base des Marnes bleues, dans un milieu moins réducteur mais qui conserve sa tendance au confinement ;
- à partir du milieu des marnes, la tendance légère au confinement cesse, tandis qu'apparaît progressivement une dessalure qui se confirme dans les grès.

On voit donc les influences continentales se rapprocher peu à peu, et devenir prépondérantes dans le bassin au moment du dépôt de la partie haute des marnes et de celui des Grès d'Annot.

ABSTRACT. — Tertiary deposits of the northern part of the Annot syncline have been analysed from a mineralogical and geochemical point of view. The results of this study show a distinct increase in the terrigenous influences from the base (« Nummulitic limestones ») to the top of the section (« Annot sandstones »). The detrital supply was very poor in the lower strata (mainly calcareous) which were deposited in a slightly hypersaline and reducing environment. From these beds to the upper part of the section, the evolution of several features (mineralogical composition, distribution of lithophile and siderophile trace elements, decrease of salinity, etc...) clearly reflects the environmental changes due to the increase of the detrital inflow.

L'étude géochimique que nous développons ici fait suite à un examen systématique de la microfaune des Marnes bleues du synclinal d'Annot [2] ; elle n'intéresse cependant qu'une seule des coupes examinées alors, la coupe du Ruch.

1. Rappel de la série stratigraphique.

La coupe du Ruch se place vers le Nord de la structure d'Annot, à 1 km environ à l'WNW du sommet du Ruch, point culminant de ce secteur.

Les assises lithologiques de cette coupe ont été décrites dans l'étude préliminaire citée en référence [2] ; nous nous bornerons donc ici à rappeler très brièvement la succession des différentes formations.

La coupe comprend, de bas en haut :

- 30 m environ de calcaires argileux finement sableux, à bancs plus calcaires (formation des

* Institut Dolomieu, 38 - Grenoble.

** S.N.P.A., C.R.P., 64 - Pau.

Calcaires intermédiaires), reposant, par un passage progressif d'une formation à l'autre, sur les Calcaires nummulitiques ;

- 195 m de marnes (Marnes bleues) présentant soit de minces passées plus carbonatées, soit de véritables bancs calcaires comme entre les cotes + 78 m et + 93 m au-dessus du toit des Calcaires nummulitiques. Ces marnes se chargent, dans les 10 m terminaux, d'éléments détritiques qui s'individualisent même, tout à fait à leur sommet, en minces plaquettes grésomicacées annonciatrices des grès sus-jacents ;
- 10 m de grès (Grès d'Annot) qui coiffent ces marnes ; ils comprennent, de bas en haut :
 - 5 m de bancs gréseux (épaisseur variant de 0,25 m à plus de 1 m) intercalés de marnes très sableuses (en passées de 5 à 10 cm) ;
 - un gros banc de 5 m de puissance, qui marque ici le sommet de la coupe.

2. Etude géochimique.

Cette étude (analyses et détermination d'une part, puis corrections et calculs sur ordinateur IBM 360/65 d'autre part) a été effectuée au Laboratoire de Géochimie de la S.N.P.A. à Pau¹.

Pour la réaliser, 17 échantillons ont été choisis dans l'ensemble de la coupe :

- 1 dans les Calcaires nummulitiques ;
- 2 dans les Calcaires intermédiaires ;
- 9 dans les Marnes bleues ;

— 5 dans les joints marneux de la formation des Grès d'Annot.

Chacun de ces échantillons a subi systématiquement la même série d'analyses minéralogiques et chimiques.

A) Analyses minéralogiques

(voir tableau I) :

1) PRINCIPAUX CONSTITUANTS MINÉRAUX.

La détermination des principaux constituants minéraux a pour but de donner un profil lithologique global des échantillons à traiter. On dose ainsi semi-quantitativement le quartz, la calcite, la dolomie, par diffraction X sur la roche totale. Cette méthode est peu précise, les résultats étant donnés avec une incertitude relative de 5 à 10 % suivant les cas. La calcite est d'autre part nettement sous-estimée par cette méthode, ce qui apparaît clairement par comparaison avec les valeurs obtenues au calcimètre Bernard [2] et reproduites ici (tableau I, Calcimétrie).

La courbe enveloppe du résidu total insoluble à HCl complète cette analyse minéralogique en précisant la proportion relative des carbonates et des silicates.

Dans les sédiments du Ruch, la dolomie est toujours absente ; d'autre part la proportion de calcite décroît constamment depuis les Calcaires

¹ Nous remercions la Direction de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine d'avoir bien voulu autoriser la publication de ces résultats.

TABLEAU I

Minéralogie de la coupe et matière organique. Evolution des rapports R₁, R₂ et R₃

Lithologie sommaire : 1, Calcaires nummulitiques ; 2, Calcaires intermédiaires ; 3, Passées plus calcaires dans les marnes ; 4, Passées très sableuses ; 5, Marnes bleues ; 6, Marnes très sableuses ; 7, Grès d'Annot.

Dosages minéralogiques : 1, Calcite ; 2, Quartz ; 3, Autres insolubles ; 4, Courbe enveloppe des insolubles.

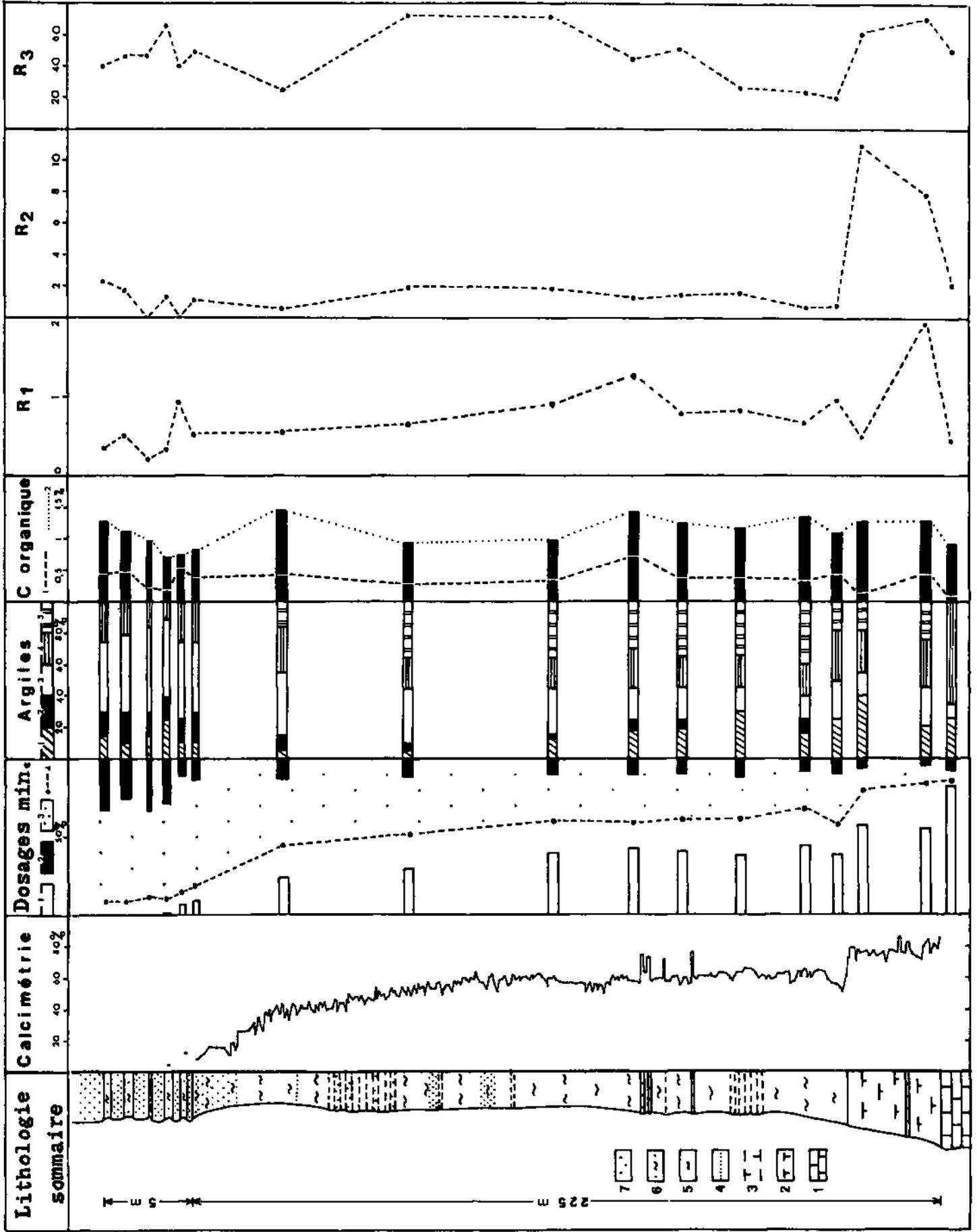
Argiles : 1, Kaolinite ; 2, Chlorite ; 3, Illite ; 4, Interstratifiés irréguliers (illite montmorillonite) ; 5, Montmorillonite.

Carbone organique : 1, Valeurs des dosages sur roche totale ; 2, Valeurs des dosages sur fraction fine (inférieure à 5 μ).

R₁, Carbone organique dosé sur résidu insoluble/Carbone organique dosé sur fraction fine.

R₂, Mo/Carbone organique dosé sur fraction fine.

R₃, Cu/Carbone organique dosé sur fraction fine.



nummulitiques, qui sont assez purs (80 à 90 % de CO_3Ca), jusqu'au sommet des Marnes bleues. Inversement on observe une augmentation graduelle des constituants insolubles qui deviennent prépondérants dès la partie haute de ces marnes ; le quartz, toujours présent, s'accroît en proportion surtout dans les passées marneuses des Grès d'Annot.

2) MINÉRAUX ARGILEUX.

Les associations de minéraux argileux apportent des renseignements sur les sources d'apports et éventuellement sur les conditions régnant dans le bassin au moment du dépôt. Il est d'autre part très important de connaître la composition minéralogique de cette fraction, car elle est le support des éléments dosés en chimie minérale.

On dose les minéraux argileux (fraction inférieure à 5μ) par diffraction X à partir d'un agrégat orienté sur plaquette. Les proportions relatives des différents minéraux sont estimées en comparant les hauteurs des pics de premier ordre, et éventuellement de deuxième ordre, sur les diffractogrammes.

Dans la coupe du Ruch, la composition de la phase argileuse est nettement influencée par les variations lithologiques : dans les Calcaires nummulitiques les interstratifiés irréguliers (illite-montmorillonite) dominent et sont associés à de la kaolinite ; dans les Calcaires intermédiaires, s'ajoute à cette association de la montmorillonite vraie (qui reste cependant subordonnée aux interstratifiés).

Dès la base des Marnes bleues un changement important survient : les interstratifiés irréguliers diminuent, leur pourcentage devenant plus faible que celui de la montmorillonite ; l'illite tend à augmenter, tandis que les proportions de kaolinite demeurent à peu près constantes.

Vers le haut des marnes, les pourcentages de montmorillonite et de kaolinite diminuent à leur tour, alors que celui de l'illite augmente (le degré de cristallinité de l'illite augmente en même temps, les pics de diffraction de ce minéral devenant de plus en plus étroits).

Au niveau des Grès d'Annot, la montmorillonite a disparu ; les proportions d'interstratifiés irréguliers augmentent légèrement, celles de la kaolinite et de la chlorite (cette dernière ayant été peu représentée jusqu'alors) augmentent sensiblement.

Enfin, dans ce niveau, l'illite est mieux cristallisée que partout ailleurs.

D'une manière générale nous constatons donc une augmentation graduelle de la proportion des minéraux détritiques, en particulier dans les Grès d'Annot où la progression du pourcentage de la chlorite coïncide avec l'apparition d'une illite mieux cristallisée.

La présence de kaolinite et de montmorillonite dans les marnes indique d'autre part l'existence d'un climat fortement hydrolysant à cette époque dans ces régions, climat de type probablement tropical humide. Nous savons à l'heure actuelle qu'a régné en France, du Crétacé supérieur à l'Oligocène, un climat subtropical ou méditerranéen à affinités tropicales [8] ; nos observations s'accordent donc tout à fait avec les connaissances acquises par ailleurs dans ce domaine.

B) Analyses de chimie minérale.

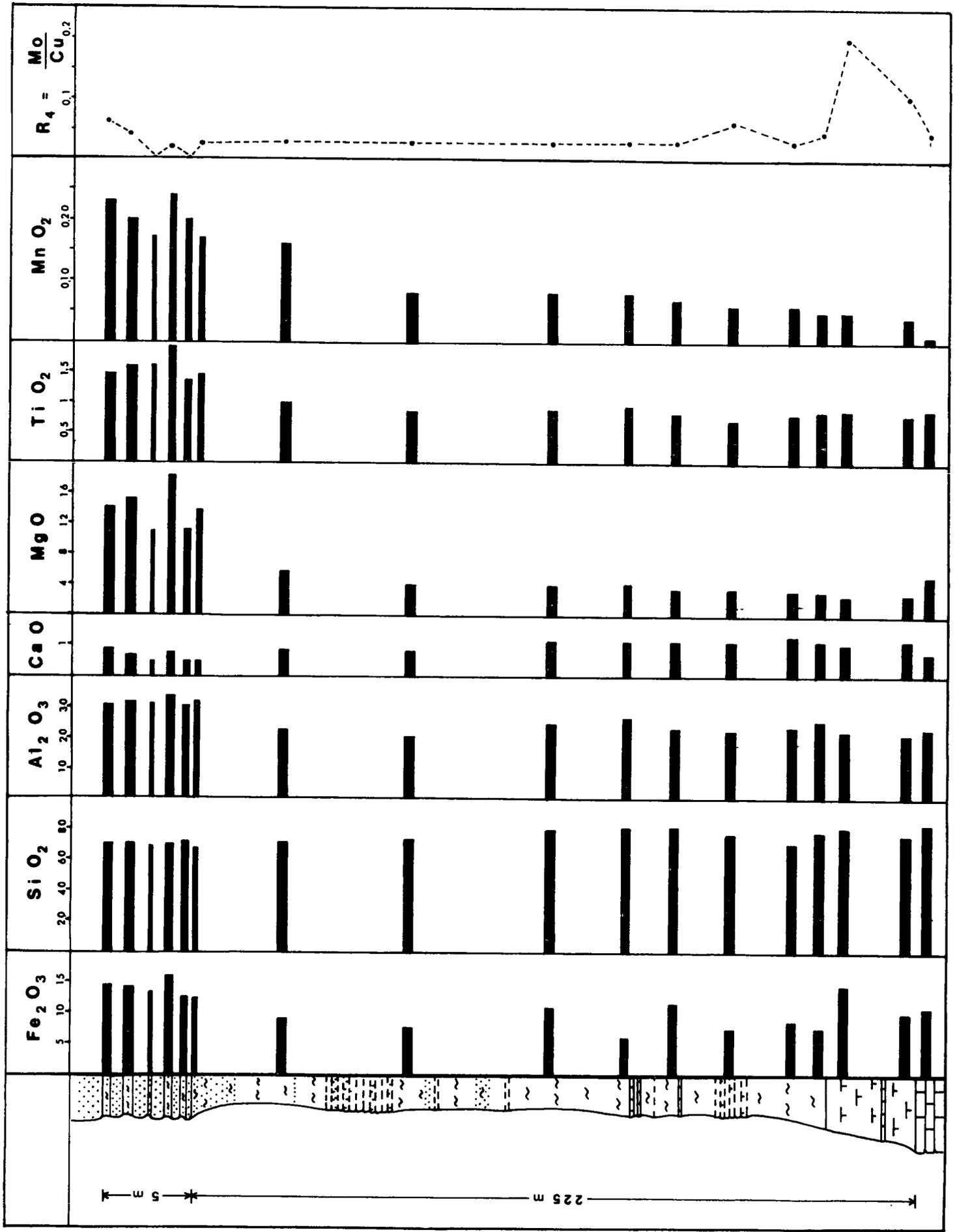
Les travaux récents soulignent de plus en plus l'existence de relations entre les concentrations de certains éléments chimiques présents à l'état de traces dans les roches sédimentaires et les conditions physico-chimiques régnant dans le milieu de dépôt des roches qui les contiennent, encore que les relations exactes qui les lient ne soient pas toujours bien connues. Les méthodes de géochimie sont donc d'un grand secours pour préciser l'origine et le chimisme de la sédimentation dans un bassin.

Dans le cas présent, l'analyse des échantillons (sur fraction fine du résidu insoluble à HCl et après calcination à 900°) par spectrométrie d'émission UV a permis :

- le dosage de douze éléments-traces (Bore, Vanadium, Molybdène, Plomb, Zinc, Cuivre, Chrome, Nickel, Cobalt, Strontium, Baryum, Gallium) ; les teneurs, données en ppm, ont été corrigées de l'influence du quartz, encore présent dans la fraction considérée, qui agit comme diluant ;
- le dosage semi-quantitatif des constituants majeurs des argiles exprimés sous la forme d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , MnO_2), auxquels s'ajoute Fe_2O_3 , qui permet de contrôler les variations de la phase argileuse. Les valeurs obtenues sont données en pourcentages dans le tableau II (*suite*).

TABLEAU II

Répartition des valeurs des dosages des éléments-traces (valeurs en pp



Dans la terminologie géochimique classique, on groupe les éléments suivant leur comportement statistiquement le plus fréquent au cours du cycle sédimentaire ; on distingue ainsi :

— *Les éléments lithophiles* : liés principalement à la phase silicatée (argiles, feldspaths, certains minéraux lourds...), ils représentent généralement la participation des apports détritiques fins dans la sédimentation ; ce sont principalement le Gallium, le Strontium, le Baryum, le Vanadium et le Chrome ; ils sont habituellement associés à certains éléments majeurs tels que Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO et évidemment SiO_2 .

— *Les éléments organophiles* : liés à la matière organique autochtone, ils fournissent une indication sur le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) du milieu de dépôt. Le Molybdène essentiellement, le Cuivre et le Nickel parfois, le Plomb, le Zinc, le Vanadium occasionnellement, apparaissent à ce groupe.

L'apparition d'un fort coefficient de corrélation entre éléments organophiles et Carbone organique implique une concentration de ces éléments par cette matière organique, mécanisme qui ne peut se produire qu'en milieu réducteur ; cette tendance du milieu peut être précisée si l'on considère les rapports des teneurs en Molybdène et Cuivre (Mo/Cu) ou en Molybdène et Nickel (Mo/Ni), le Molybdène n'étant fixé sur la matière organique qu'en milieu très réducteur, le Cuivre et le Nickel étant fixés quant à eux en milieu moins réducteur [6].

— *Les éléments sidérophiles* : les associations sidérophiles comprennent principalement le Fer, le Manganèse, le Nickel, le Cobalt, et éventuellement le Plomb, le Chrome, le Vanadium, le Molybdène, le Titane, dont le comportement est plus variable. Ces éléments sont fréquemment concentrés dans les oxydes insolubles (résistats) tels que la magnétite, l'ilménite, la chromite, etc., ou dans les hydroxydes transportés sous forme colloïdale ou en solution (hydrolysats).

Les concentrations d'éléments sidérophiles impliquent une altération météorique assez intense sur les aires continentales voisines du milieu de dépôt.

— *Les éléments chalcophiles* : ils précipitent en même temps que la phase sulfurée et peuvent donc donner des indications sur la tendance plus ou moins réductrice du milieu de dépôt. Ce groupe, qui comprend le Cuivre, le Molybdène, le Nickel, le Zinc, le Plomb, le Cobalt, le Chrome et l'Argent, accompagne quelquefois les concentrations organophiles, mais il ne s'agit alors souvent que d'une simple convergence.

— *Le Bore* : la liaison chimique Bore-Chlore étant très solide, on peut utiliser la teneur en Bore comme indicateur de chlorinité des eaux interstitielles du sédiment : au cours de la lithification, le Bore est en effet incorporé à la phase minérale et entre dans le réseau des argiles où il paraît se substituer à une partie de l'Aluminium ; il acquiert ainsi une grande stabilité : la teneur en Bore d'un sédiment reflète donc la salinité des eaux interstitielles au moment du dépôt, à condition que ce corps soit dosé sur la fraction argileuse de la roche.

Certains auteurs, tels COUCH et GRIM [4], discutent la valeur de cet indicateur dont la concentration dépend,

entre autres, de la quantité d'illite contenue dans le sédiment, et du degré de cristallinité de ce minéral.

D'après les études effectuées à la S.N.P.A., on a cependant pu vérifier que le Bore ne se fixe pas uniquement sur l'illite, mais qu'il peut être lié à n'importe quel minéral argileux, dans la mesure où celui-ci contient une proportion suffisante d'Aluminium ; en outre, il faut bien remarquer que l'illite étant le minéral argileux le plus commun dans les sédiments marins, il est logique de trouver une certaine corrélation entre le Bore et ce minéral.

La gamme de variation des teneurs en Bore n'a pu être étalonnée directement sur les sédiments actuels ; les valeurs admises pour caractériser les différents milieux sont surtout fondées sur des données statistiques rapportées à d'autres critères d'environnement, sédimentologiques et / ou paléontologiques.

Il apparaît ainsi que les teneurs comprises entre 200 et 300 ppm reflètent un milieu marin à salinité normale ; de nombreuses mesures ont montré que cet intervalle de variation est demeuré stable depuis l'Infracambrien jusqu'au Quaternaire récent.

Des valeurs plus faibles indiquent une dessalure du milieu, les teneurs comprises entre 100 et 200 ppm caractérisant les sédiments saumâtres, deltaïques ou littoraux, les valeurs inférieures à 100 ppm caractérisant habituellement les sédiments continentaux ou lacustres.

Les valeurs les plus fortes traduisent une sursalure du milieu de dépôt : d'ordinaire la gamme de 300 à 700 ppm indique simplement un confinement, tandis que les concentrations plus élevées reflètent un milieu évaporitique.

Les différents types d'associations d'éléments-traces qui viennent d'être décrits peuvent coexister dans une même série d'échantillons ; on parvient à séparer statistiquement les groupes d'éléments covariants en utilisant l'analyse factorielle en mode R (matrice Varimax). Dans un premier temps l'analyse factorielle groupe les différents éléments ou variables en facteurs indépendants ; dans un deuxième temps, la méthode permet d'apprécier l'importance des différents facteurs reconnus, au niveau de chaque échantillon (« factor-scores »).

Pour chaque facteur est indiqué le pourcentage qu'il représente dans la variance totale du système : seuls sont pris en compte les facteurs extrayant un pourcentage suffisamment élevé de cette variance.

Les résultats de l'analyse factorielle n'indiquent pas « la nature géologique ou géochimique des facteurs ; mais les combinaisons entre variables mises en évidence dans les différents facteurs peuvent suggérer des hypothèses les concernant » [7] ; en d'autres termes, la signification géochimique de ces facteurs peut être décelée par référence à des modèles connus ou à d'autres observations géologiques dans la coupe.

APPLICATION AUX SÉDIMENTS DE LA COUPE DU RUCH (voir tableau II).

a) *Le Bore.*

Dans la partie inférieure de la coupe (Calcaires nummulitiques, Calcaires intermédiaires et moitié inférieure des Marnes bleues) les teneurs en Bore

TABLEAU II (suite)

partition des valeurs des dosages des éléments majeurs (valeurs données en %).

indiquent une salinité légèrement supérieure à la normale : on peut considérer le milieu de dépôt comme franchement marin, avec cependant une légère tendance au confinement.

Plus haut dans les marnes, puis dans les grès, les teneurs diminuent progressivement ; elles permettent néanmoins de caractériser un milieu marin dans toute la partie haute de la coupe ; dans les Grès d'Annot une légère dessalure se manifeste à l'évidence, la moyenne des valeurs se situant au voisinage de 180 ppm.

L'évolution des teneurs en Bore met en évidence des apports d'eaux douces continentales dans le

bassin marin de sédimentation, approximativement à partir du milieu de la formation des Marnes bleues ; ces apports s'accroissent dans la partie haute de la série pour devenir assez massifs au moment du dépôt des Grès d'Annot.

b) *Les autres éléments.*

Leur rôle apparaît grâce à la méthode statistique d'analyse factorielle dont les principes ont été exposés ci-dessus : en effet, ils présentent entre eux des relations complexes et ne peuvent être considérés indépendamment les uns des autres.

TABLEAU III

Matrice Varimax de l'analyse factorielle en mode R

Référ.	Fact. 1	Fact. 2	Fact. 3	Fact. 4	Fact. 5	Commun.
Vanad.	0.950	-0.039	0.012	-0.100	-0.115	0.992
Mo	-0.360	-0.132	0.852	-0.006	0.211	0.968
Pb	0.268	0.124	0.198	-0.919	-0.081	0.992
Zn	0.663	0.147	0.236	-0.388	-0.070	0.978
Cu	0.043	0.173	0.926	-0.177	-0.032	0.962
Cr	0.957	0.166	-0.032	0.035	-0.026	0.979
Ni	0.564	0.700	0.114	-0.135	0.038	0.983
Co	0.741	0.534	-0.010	0.192	-0.040	0.991
Sr	0.713	-0.379	-0.134	-0.352	-0.244	0.996
Ba	0.941	0.090	-0.133	-0.180	-0.165	0.991
Ga	0.823	0.451	-0.164	-0.028	-0.062	0.988
FE ₂ O ₃	0.612	-0.255	0.077	-0.439	-0.226	0.978
SiO ₂	0.191	-0.953	-0.039	0.069	-0.116	0.978
Al ₂ O ₃	0.899	-0.067	-0.148	-0.300	-0.224	0.994
MgO	0.887	-0.070	-0.109	-0.331	-0.234	0.995
MnO ₂	0.882	-0.178	-0.064	-0.204	-0.215	0.993
TiO ₂	0.884	-0.014	-0.088	-0.336	-0.253	0.988
Carbone	-0.305	0.116	0.108	0.099	0.929	0.995
% Variance	50.33	12.62	10.11	10.07	7.27	
% Variance cumulée	50.33	62.94	73.06	83.13	90.39	

Le tableau III représente la matrice Varimax de l'analyse factorielle en mode R utilisée ici : les nombres (notés de - 1 à + 1) correspondent au poids des variables dans chacun des facteurs ;

dans la dernière colonne (communalités) est reporté le pourcentage total de la variance de chaque élément pris en compte par la matrice à cinq facteurs. Cinq facteurs seulement ont été

retenus sur les huit calculés initialement ; ils rendent compte en effet d'un peu plus de 90 % de la variance totale du système ; le pourcentage de variance du facteur 5 n'est déjà plus que de 7,27, et ce chiffre tombe à 5,35 % pour le facteur 6, à 1,36 % et 1,46 % pour les facteurs 7 et 8 : d'importance trop faible, ces derniers facteurs ont été négligés.

Le tableau IV ou tableau des « factor-scores » traduit l'importance de chaque facteur dans les différents échantillons : il montre ainsi l'évolution de ces facteurs tout au long de la coupe.

— Facteur 1 : il représente 50,33 % de la variance totale.

Il groupe les éléments lithophiles (Al_2O_3 , MgO , Ba, Sr, Ga, Ti, V, Cr) et sidérophiles (Fe_2O_3 , Mn, Ni, Co, Zn).

Ce facteur est essentiellement lié au détritisme ; il reflète la participation des apports terrigènes dans la sédimentation, à la fois sous forme de résistats et d'hydrolysats.

Dans les Calcaires nummulitiques (et uniquement à leur niveau), l'importance de ce facteur 1 est discutable et ne doit pas être surestimée, car la fraction argileuse ne représente, dans cette formation, qu'une faible partie de la roche.

Ce facteur augmente nettement depuis la base des Calcaires intermédiaires jusqu'aux dernières passées marneuses dans les Grès. Cet accroissement suit fidèlement les variations minéralogiques (augmentation du pourcentage du résidu insoluble, de la chlorite et de l'illite détritique), ainsi que la diminution des teneurs en Bore.

— Facteur 2 : il représente 12,62 % de la variance totale.

Il groupe le Nickel, le Cobalt et SiO_2 .

Dans la coupe du Ruch il fait apparaître une corrélation inverse entre le doublet Ni-Co et SiO_2 . Ce facteur ne peut être rattaché à un phénomène géologique simple ; on note simplement qu'il est particulièrement important à la base des Calcaires intermédiaires où il coïncide avec de fortes teneurs en éléments chalcophiles.

— Facteur 3 : il représente 10,11 % de la variance totale.

Ce facteur met en évidence la relation Molybdène-Cuivre (éléments chalcophiles).

Les teneurs en Molybdène, déjà fortes à la base des Calcaires intermédiaires, augmentent légèrement vers leur sommet, tandis que celles du Cuivre suivent un processus exactement inverse (voir tableau II). Ces fortes teneurs impliquent un milieu assez réducteur, affirmé plus nettement au sommet des Calcaires intermédiaires (augmentation de teneur du Molybdène, et surtout forte progression du rapport R_4 , c'est-à-dire du rapport Mo/Cu).

Dès la base des marnes, ces conditions nettement réductrices s'estompent car les teneurs en Molybdène et Cuivre, ainsi que le rapport Mo/Cu diminuent brusquement pour conserver, à partir de ce point, des valeurs faibles jusqu'au sommet de la coupe.

Au niveau du passage Calcaires intermédiaires - Marnes bleues, les rapports R_2 (Mo/C organique dosé sur fraction fine) et R_3 (Cu/C organique dosé sur fraction fine) suivent une évolution parallèle à celle du rapport R_4 (voir tableaux I et II) et corroborent donc cette interprétation.

— Facteur 4 : il représente 10,07 % de la variance totale.

Il exprime une liaison entre le Plomb et le Fer, association franchement sidérophile.

La répartition de ce facteur montre une coupure nette entre les Marnes bleues et les Grès d'Annot, coupure qui exprime probablement le fait que la proportion d'hydrolysats doit diminuer assez brutalement dans les grès au profit de celle des résistats.

— Facteur 5 : il représente 7,27 % de la variance totale.

Il montre que le Carbone varie indépendamment des éléments-traces : la matière organique déposée n'entretient donc pas un milieu réducteur permettant la fixation de ces éléments, ce qui est l'indice d'une matière organique d'origine essentiellement détritique.

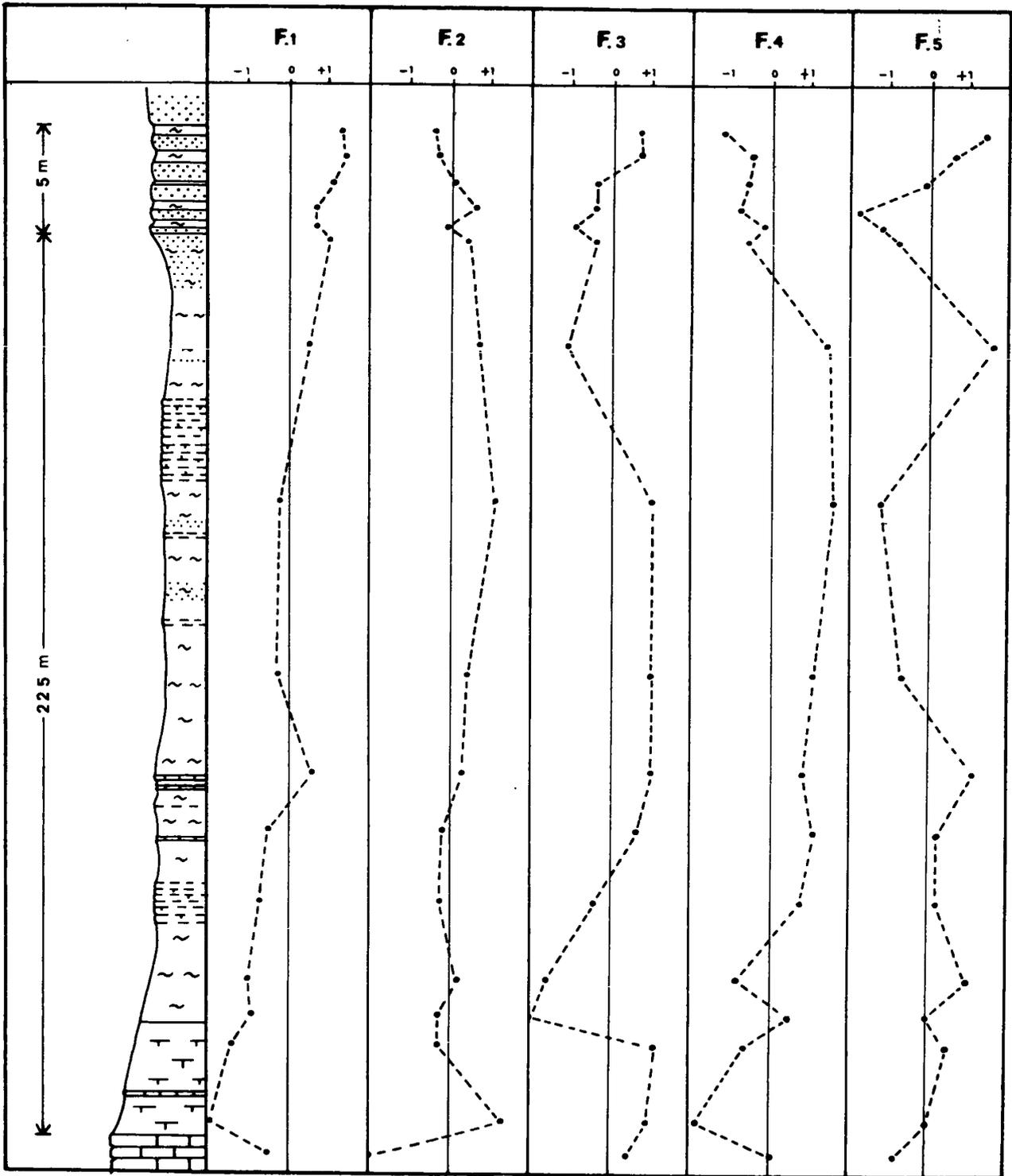
Son importance est notable tout au long de la coupe, mis à part quelques niveaux : moitié supérieure des Marnes bleues, partie terminale exceptée, et base des Grès d'Annot.

C) *Analyses de chimie organique.*

La matière organique des sédiments marins comprend d'une part une fraction autochtone issue des organismes vivant dans le milieu même (algues,

TABLEAU IV

Répartition et importance des facteurs (« factor-scores »)



animaux planctoniques ou benthiques) et, d'autre part, une fraction héritée, d'origine continentale, qui se dépose dans le milieu après un transport plus ou moins long. Cette matière organique héritée a subi généralement une certaine oxydation et elle est nettement plus pauvre en Hydrogène (donc plus riche en Carbone) que la matière organique autochtone ; sa densité est aussi plus élevée que celle de cette dernière. Une étude détaillée de la matière organique des sédiments met en œuvre des analyses complexes pour permettre de déterminer avec précision la nature des éléments constituants et l'évolution qu'ils ont subie.

Dans le cas présent, nous disposons seulement de deux séries de données (voir tableau I) :

- celles fournies par l'analyse quantitative du Carbone organique, qui reflètent la proportion de matière organique totale contenue dans la roche ;
- les valeurs du Carbon-ratio, qui peuvent donner une indication sur le degré d'évolution diagénétique de cette matière organique.

1) DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE.

Les analyses ont été effectuées, d'une part sur la roche totale, d'autre part sur la phase argileuse isolée par décantation fractionnée (la fraction retenue est celle inférieure à 5 μ). Cette dernière opération a pour but de séparer la partie la plus fine de la matière organique qui est, en principe, la plus riche en éléments d'origine autochtone : la comparaison des résultats obtenus sur cette fraction et de ceux obtenus sur la roche totale fournit une appréciation sur l'importance relative des fractions autochtone et héritée dans la matière organique totale du sédiment. L'analyse est effectuée sur le résidu de décarbonatation de la roche, par dosage du CO₂ résultant de la combustion de la fraction étudiée en atmosphère d'Oxygène ; la quantité de Carbone ainsi déterminée est ensuite ramenée à la roche totale par calcul.

Dans la coupe du Ruch, l'augmentation du rapport des valeurs obtenues sur le résidu de décarbonatation d'une part, et sur la fraction argileuse d'autre part (R₁), rend compte de l'enrichissement de la série en matière organique détritique de bas en haut ; le rapport évolue donc bien dans le même sens que les indicateurs du détritisme minéral, et l'on peut en conclure que les Calcaires intermé-

diaires sont les niveaux les plus riches en matière organique autochtone.

2) CARBON-RATIO.

Ce paramètre donne une idée de l'évolution diagénétique subie par la matière organique. Il se mesure sur la fraction résiduelle de la matière organique (kérogène) après extraction au δ -chloroforme des constituants solubles. Cette séparation du kérogène est destinée à éliminer des échantillons à analyser les imprégnations résultant d'éventuelles migrations.

L'analyse se fait en deux temps ; l'échantillon est tout d'abord pyrolysé en atmosphère d'Argon, puis brûlé en atmosphère d'Oxygène. Les produits carbonés résultant de chacune des deux opérations sont dosés par chromatographie en phase gazeuse après transformation en CO₂ ; ils fournissent respectivement la quantité de Carbone volatil (C_v) et la quantité de Carbone résiduel (C_r). On peut calculer alors le rapport $C_r/C_v + C_r$ qui est appelé, par définition, le Carbon-ratio. Ce rapport est une fonction complexe de la nature de la matière organique et de son degré de carbonisation dû à la diagénèse thermique ou à une oxydation avant son dépôt.

Dans le cas d'une matière organique essentiellement détritique ligneuse, les valeurs du rapport sont d'emblée très élevées (de 0,75 à 0,85 ou plus), et elles n'évoluent que faiblement sous l'effet des contraintes thermiques dues à l'enfouissement.

Dans le cas d'une matière organique autochtone dominante, le degré de carbonisation dépend beaucoup plus nettement de l'enfouissement ; l'éventail de variation se situe alors généralement entre 0,50 et 1.

Si l'on se trouve en présence d'une matière organique d'origine mixte, on peut donc s'attendre à une grande dispersion des valeurs due à la diversité des proportions des constituants organiques autochtones et hérités. C'est précisément le cas dans la coupe du Ruch. La mesure du Carbon-ratio sur le résidu total de décarbonatation et sur la fraction fine permettent toutefois de sélectionner les valeurs les plus représentatives du degré d'évolution, valeurs qui seront données par les échantillons les plus riches en matière organique autochtone.

D'après les résultats précédents, on peut conclure que le Carbon-ratio mesuré sur la fraction

fine des Calcaires intermédiaires où la matière organique autochtone est dominante, reflète au mieux le degré d'évolution diagénétique de la série, spécialement dans les échantillons où le rapport R_1 (Carbone organique dosé sur résidu total/Carbone organique dosé sur fraction fine) est le plus faible. On constate effectivement que les échantillons de cette formation fournissent les valeurs les plus basses du Carbon-ratio (0,54-0,56); il existe d'autre part un écart particulièrement important entre les valeurs mesurées sur le résidu total (0,80) et celles mesurées sur la fraction fine, ce qui prouve bien qu'il y a deux phases distinctes dans cette matière organique.

Dans les autres échantillons, les valeurs du Carbon-ratio sont presque aussi élevées sur fraction fine que sur résidu total : la matière organique est alors essentiellement d'origine détritique ligneuse, et il n'y a pratiquement pas de fraction autochtone.

Les valeurs les plus significatives du Carbon-ratio (prises au sommet des Calcaires intermédiaires) se situent donc au voisinage de 0,54-0,56, ce qui correspond à un très faible degré d'évolution ; si l'on fait référence à un gradient géothermique normal, on peut en conclure que l'enfouissement maximal de la série est resté inférieur à des valeurs de l'ordre de 1 200 à 1 500 m.

3. Conclusion.

Cette étude géochimique met en évidence un certain nombre de caractères du milieu de dépôt dans l'Eocène supérieur de la coupe du Ruch. On retiendra principalement l'augmentation progressive des influences liées au détritisme depuis le sommet des Calcaires nummulitiques jusqu'à la formation gréseuse terminale. Cette évolution se manifeste :

- dans la paragenèse minérale par l'accroissement de la phase silicatée au détriment des carbonates, et par l'augmentation du pourcentage d'illite et de chlorite dans la phase argileuse ;
- dans les concentrations d'éléments-traces lithophiles et sidérophiles (traduites par l'évolution du facteur 1) ;
- dans la diminution des teneurs en Bore qui reflètent le passage d'un milieu marin à tendance confinée dans les Calcaires nummulitiques, les Calcaires intermédiaires et la partie inférieure des Marnes bleues, à un milieu marin légèrement dessalé dans les Grès

d'Annot ; cette évolution est certainement dépendante d'apports de plus en plus importants d'eaux douces d'origine continentale dans le bassin de sédimentation ;

- dans la composition de la matière organique où la fraction détritique ligneuse devient de plus en plus importante du bas vers le haut de la série.

On peut noter aussi que la nature des minéraux argileux, dans les Calcaires et les Marnes, implique des conditions climatiques fortement hydrolysantes sur les aires continentales voisines, au moment du dépôt.

Enfin, on a remarqué l'existence de conditions temporairement réductrices nettes dans les Calcaires intermédiaires ; la présence de ces conditions coïncide sensiblement avec le maximum de fréquence de la matière organique autochtone : celle-ci a dû pouvoir s'accumuler dans un milieu à faible niveau d'énergie, légèrement confiné ainsi que l'attestent les teneurs en Bore de ces sédiments.

Les variations des différents paramètres pris en compte par la géochimie permettent de placer deux ruptures essentielles dans la série examinée :

- la première à la base des Marnes bleues, marquée par une augmentation du niveau d'énergie (traduite par l'affirmation des influences liées au détritisme simplement amorcé jusqu'alors dans les Calcaires intermédiaires) et par la diminution des conditions réductrices du milieu de dépôt ;
- la deuxième, située approximativement vers le milieu des Marnes bleues, et marquée par le début de la dessalure du milieu de dépôt.

Ce secteur du bassin est donc d'abord soumis à des influences détritiques très timides, d'origine probablement lointaine, qui s'exercent dans un milieu où le niveau d'énergie est plutôt faible.

Le flux de matériaux terrigènes s'accroît progressivement vers le haut de la série, en même temps qu'augmentent les apports d'eaux douces continentales ; corrélativement, les matériaux transportés deviennent moins évolués, car probablement d'origine plus proche. L'avènement de la sédimentation gréseuse marque l'aboutissement de cette évolution : avec elle, les résistats prennent le pas sur les hydrolysats, ce qui signifie probablement que, sur les aires continentales nourricières de cette sédimentation détritique, l'érosion mécanique devient prédominante sur l'érosion chimique.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

1. ARTRU (Ph.) (1968). — Répartition du Bore et de quelques éléments traces dans les bassins semi-euxiniques du miogésynclinal alpin (Terres noires jurassiques, France Sud-Est) (*Bull. Centre Rech. Pau - S.N.P.A.*, vol. 2, n° 1, p. 83-100).
2. BESSON (L.), GROSSO (F.), PAIRIS (J.-L.), USELLE (J.-P.) (1970). — Etudes préliminaires sur les microfaunes et les carbonates des « marnes bleues » du synclinal d'Annot (Basses-Alpes) (*Géol. Alpine*, t. 46, p. 29-42).
3. CONNAN (J.), GIRAUD (A.) (1968). — Caractérisation de la matière organique de quelques sédiments marins récents (*Bull. Centre Rech. Pau - S.N.P.A.*, vol. 2, n° 1, p. 117-130).
4. COUCH (E. L.), GRIM (R. E.) (1968). — Boron fixation by illites (*Clays and clay minerals*, 16, p. 249-256).
5. KULBICKI (C.), RUMEAU (J.-L.) (1967). — Influence du milieu sur les teneurs en éléments-traces de vases marines du golfe de Gascogne (*Bull. Centre Rech. Pau - S.N.P.A.*, vol. 1, n° 1, p. 125-141).
6. KULBICKI (G.), RUMEAU (J.-L.) (1969). — Caractérisation géochimique des conditions d'oxydo-réduction dans une sédimentation marine carbonatée. Exemple de la Keg River Formation (NW Alberta, Canada) (*Bull. Centre Rech. Pau - S.N.P.A.*, vol. 3, n° 1, p. 155-166).
7. KULBICKI (G.), SOURISSE (C.), CAZABAT (V.) (1968). — Aspects actuels du traitement sur ordinateur des données géochimiques au C.R.P. (*Bull. Centre Rech. Pau - S.N.P.A.*, vol. 2, n° 1, p. 191-212).
8. SITTLER (C.), MILLOT (G.) (1964). — Les climats du Paléogène français reconstitués par les argiles néoformées et les microflores (*Geol. Rdsch.*, 54, p. 333-343).

Laboratoire de Géologie de l'Université
Scientifique et Médicale ;
Institut Dolomieu, 38 - Grenoble

(Laboratoire de Géologie Alpine,
associé au C.N.R.S.) ;
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
64 - Pau.

Manuscrit déposé le 20 novembre 1972.