

UNIVERSITE DE NANCY I

U.E.R. Géosciences et Matériaux
Laboratoire de Géologie des Ensembles Sédimentaires

THESE
présentée devant
L'UNIVERSITE DE NANCY I
pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
option : Géologie sédimentaire
par

Jean-René KINZOUNZA

LA BIOGEOCHIMIE DU MINERAI DE FER DE LORRAINE

Soutenue publiquement le 28 Octobre 1987 devant la Commission d'examen

JURY

M.	HAGUENAUER B.	Président
M.	CLERMONTE J.	Rapporteurs
M.	GUILLET B.	
M.	DESCAVES J.-P.	Examineurs
M.	GIRESSE P.	
M.	MEYER R.	
M.	TRICHET J.	

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
AVANT PROPOS	1
INTRODUCTION	3
PREMIER CHAPITRE : METHODOLOGIE.....	5
I - ETUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE	6
II - DOSAGE DU CARBONATE DE CALCIUM (CaCO ₃) PAR CALCIMETRIE	6
III - DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE	7
IV - ANALYSES CHIMIQUES	8
V - ANALYSES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.) ET A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE	8
VI - METHODE D'ISOLEMENT DU KEROGENE	8
VII - TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES D'ANALYSES CHIMIQUES	9
VIII - LA METHODE DE PYROLYSE ROCK-EVAL	9
A - Principe de la méthode	9
B - Principe de l'appareil Rock-Eval II	10
1 - La phase de pyrolyse	10
2 - La phase d'oxydation	10
C - Les paramètres obtenus	10
IX - ETUDE DES ACIDES AMINES	12
X - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA SPECTROSCOPIE IR	14
XI - ANALYSES DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE	14
XII - ANALYSE ELEMENTAIRE	14
DEUXIEME CHAPITRE : ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE PAR PYROLYSE ROCK-EVAL	15
I - GENERALITES	16
II - MATERIEL ETUDIE	16

III - RESULTATS ANALYTIQUES	17
1 - Résultats relatifs au sondage de Chavigny-Vandoeuvre	17
2 - Résultats relatifs au sondage de Malavillers	24
3 - Conclusion	28
IV - RELATION FRACTION MINERALE-MATIERE ORGANIQUE FOSSILISEE	28
A - Analyse de la fraction argileuse	28
1 - Résultats	28
2 - Conclusion	31
B - Application de l'analyse factorielle à des échantillons appartenant à des niveaux particuliers	31
1 - Les couches minéralisées du sondage de Chavigny-Vandoeuvre	31
2 - Les niveaux oxydés de Malavillers	31
3 - Les niveaux réduits de Malavillers	34
C - Conclusion	34

TROISIEME CHAPITRE : ANALYSES ELEMENTAIRES ET PYROLYSE DES KEROGENES	37
I - GENERALITES	38
1 - Classification des matières organiques	38
2 - Composition chimique des kérogènes	38
a - Marques d'origine des particules organiques	40
b - Marques d'évolution de la composition chimique des particules organiques au cours de leur histoire géologique	40
3 - Analyse des kérogènes par la pyrolyse Rock-Eval	42
II - RESULTATS	42
1 - Analyse élémentaire du kérogène	42
2 - Application de la pyrolyse Rock-Eval à l'étude des kérogènes	45
III - CONCLUSIONS	47
1 - Apports de l'analyse élémentaire et de la pyrolyse Rock-Eval à l'étude des kérogènes de la formation ferrifère de Lorraine	47
2 - Données phytopaléontologiques et type de matière organique	47

QUATRIEME CHAPITRE : ETUDE DES KEROGENES EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE D'ABSORPTION	49
I - PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE IR	50
II - ANALYSE ELEMENTAIRE DES KEROGENES ETUDIES EN SPECTROSCOPIE IR	50
III - INTERPRETATION DES SPECTRES	52
IV - CONCLUSION	54
 CINQUIEME CHAPITRE : ETUDE DES AMINOACIDES	55
I - GENERALITES	56
II - MATERIEL ETUDIE ET SIGNIFICATION DES FRACTIONS EXTRAITES	56
III - RESULTATS ET CONCLUSIONS	60
 SIXIEME CHAPITRE : GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU CARBONE ET DE L'OXYGENE DES CARBONATES	72
I - GENERALITES	73
II - LES VARIATIONS ISOTOPIQUES NATURELLES : LE CAS DES CARBONATES	73
1 - Composition isotopique de l'oxygène	74
2 - Composition isotopique du carbone	74
III - RESULTATS	74
1 - Variations de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$	75
2 - Fluctuation de $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates en fonction du degré d'oxydo-réduction de la roche	77
3 - Variation de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de la teneur en carbone organique de la roche	77
IV - CONCLUSION	79
 SEPTIEME CHAPITRE : LE PROBLEME DU PHOSPHORE DANS LE MINERAI DE FER DE LORRAINE	80
I - INTRODUCTION	81
II - LES MECANISMES CONDUISANT A L'ENRICHISSEMENT DU MILIEU MARIN EN PHOSPHORE	81

III - LES CONDITIONS FAVORABLES A LA GENESE DE PHOSPHATE DE CALCIUM	82
IV - LES DIFFERENTS MODES D'EXPRESSION DU PHOSPHORE DANS LE MINERAI DE FER DE LORRAINE	82
V - DISCUSSION SUR LES MODES DE FORMATION DE L'APATITE DANS LE MINERAI DE FER	87
1 - Adsorption du phosphore sur les minéraux argileux	88
2 - Adsorption du phosphore sur les oxyhydroxydes de fer	88
3 - Désorption du phosphore fixé sur les oxyhydroxydes de fer	90
VI - CONCLUSIONS	90
CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE	94

LISTE DES FIGURES

	<u>Pages</u>
Fig. 1 - Localisation des sondages étudiés	4
Fig. 1.1 - Schéma général de l'appareil Rock-Eval II	11
Fig. 1.2 - Principe du cycle d'analyse n° 1 du Rock-Eval II	11
Fig. 1.3 - Schéma de principe du Rock-Eval II	11
Fig. 2.1 - Log lithologique et variation des teneurs en C. org. du sondage de Chavigny-Vandoeuvre	19
Fig. 2.2 - Log lithologique et variation des teneurs en C. org. du sondage de Malavillers	25
Fig. 2.3 - Type de matière organique des séquences de la formation ferrifère	29
Fig. 2.4 - Minéraux argileux dans les sondages de Chavigny-Vandoeuvre et de Malavillers	30
Fig. 2.5 - Analyse factorielle des couches minéralisées de Chavigny-Vandoeuvre	32
Fig. 2.6 - Analyse factorielle des niveaux oxydés de Malavillers	32
Fig. 2.7 - Analyse factorielle des niveaux réduits de Malavillers	36
Fig. 3.1 - Limites d'existence et affleurements du Lias à l'Est du bassin de Paris	39
Fig. 3.2 - Situation des kérogènes de Logbaba dans un diagramme H/C-O/C	39
Fig. 3.3 - Les principaux produits générés par les kérogènes au cours de leur évolution	39
Fig. 3.4 - Structures schématiques des kérogènes de types I ou II et III	41
Fig. 3.5 - Diagramme H/C - O/C des kérogènes des bassins d'Amermont et de Nancy	46
Fig. 3.6 - Diagramme IH - IO des kérogènes et leurs équivalents en roches brutes	46
Fig. 4.1 - Spectres infrarouges des kérogènes	
Fig. 5.1 - Analyse des acides aminés de l'échantillon M 33	61
Fig. 5.2 - Analyse des acides aminés de l'échantillon K 42	61
Fig. 5.3 - Analyse des acides aminés de l'échantillon M 71	62
Fig. 5.4 - Analyse des acides aminés de l'échantillon K 23 B	62
Fig. 5.5 - Analyse des acides aminés de l'échantillon M 33	63
Fig. 5.6 - Analyse des acides aminés de l'échantillon K 42	63
Fig. 5.7 - Analyse des acides aminés de l'échantillon M 71	64
Fig. 5.8 - Analyse des acides aminés de l'échantillon K 23 B	64

Fig. 6.1 - Teneurs en ^{13}C de certains composés naturels	76
Fig. 6.2 - Variation de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$	78
Fig. 6.3 - Variation de $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates en fonction du degré d'oxydo-réduction de la roche	78
Fig. 6.4 - Variations de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de la teneur en carbone organique de la roche	79
Fig. 7.1 - Influence du pH sur l'adsorption de phosphate sur la goethite	89
Fig. 7.2 - Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du phosphore et de ses conséquences	89

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Pages</u>
Tabl. 2.1 - Paramètres géochimiques obtenus par pyrolyse Rock-Eval des échantillons de Chavigny-Vandoeuvre	18
Tabl. 2.2 - Paramètres géochimiques obtenus par pyrolyse Rock-Eval des échantillons de Malavillers	21
Tabl. 2.3 - Moyennes analytiques des paramètres de la pyrolyse Rock-Eval de groupes d'échantillons du sondage de Malavillers	33
Tabl. 2.4 - Analyses chimiques et matrice des corrélations des couches minéralisées de Chavigny-Vandoeuvre	33
Tabl. 2.5 - Analyses chimiques et matrice des corrélations des niveaux oxydés de Malavillers	35
Tabl. 2.6 - Analyses chimiques et matrice des corrélations des niveaux réduits de Malavillers	35
Tabl. 3.1 - Analyses élémentaires des kérogènes. Pourcentages pondéraux bruts	43
Tabl. 3.2 - Analyses élémentaires des kérogènes. Pourcentages corrigés rapportés à $C+H+O+N+S_{org.} = 100\%$	43
Tabl. 3.3 - Paramètres géochimiques des kérogènes extraits et de leurs équivalents "roches brutes" des bassins d'Amermont et de Nancy	45
Tabl. 4.1 - Teneurs en C organique et profondeur des échantillons	51
Tabl. 4.2 - Analyses élémentaires des kérogènes. Pourcentages pondéraux bruts	51
Tabl. 4.3 - Analyses élémentaires des kérogènes. Pourcentages corrigés rapportés à $C + H + O + N + S_{org.} = 100\%$	51
Tabl. 4.4 - Position et attribution des bandes infrarouges des kérogènes	52
Tabl. 5.1 - Analyses chimiques des échantillons étudiés pour les acides aminés	57
Tabl. 5.2 - Analyses microscopiques des échantillons de Malavillers (Bassin d'Amermont)	58
Tabl. 5.3 - Analyses microscopiques des échantillons de Chavigny Vandoeuvre (Bassin de Nancy)	59
Tabl. 5.4 - Dosage des quantités totales d'acides aminés	66
Tabl. 5.5 - Analyse des acides aminés (échantillon M 33)	67
Tabl. 5.6 - Analyse des acides aminés (échantillon K 42)	67
Tabl. 5.7 - Analyse des acides aminés (échantillon M 71)	68
Tabl. 5.8 - Analyse des acides aminés (échantillon K 23 B)	68
Tabl. 5.9 - Analyse des acides aminés	69

Tabl. 5.10 - Analyse des acides aminés (échantillon M 33)	70
Tabl. 5.11 - Analyse des acides aminés (échantillon K 42)	70
Tabl. 5.12 - Analyse des acides aminés (échantillon M 71)	71
Tabl. 5.13 - Analyse des acides aminés (échantillon K 23 B)	71
Tabl. 6.1 - Compositions isotopiques en carbone et oxygène des carbonates	75
Tabl. 6.2 - $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de divers carbonates, gaz et composés organiques	76
Tabl. 7.1 - Analyses ponctuelles à la microsonde de débris osseux et de grains de phosphate de calcium dans les oolithes	83
Tabl. 7.2 - Redistribution des éléments chimiques contenus dans la limonite, la calcite et le quartz en nouveaux minéraux au cours de la diagenèse	91
Tabl. 7.3 - Réorganisation des principaux éléments chimiques au cours de l'évolution réductrice diagénétique:Minerais non argileux	91

LISTE DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

	<u>Pages</u>
Pl. I -	85
Pl. II -	86

AVANT-PROPOS

"Un petit sac ne peut contenir un grand objet ; une corde trop courte ne peut atteindre le fond d'un puits" (TCHOUANG TSEU).

Au seuil de ce travail, s'il est un devoir auquel je ne puis me dérober c'est celui de faire revivre le paysage humain qui a fait partie de mon quotidien aux différentes étapes de mon travail.

- Je tiens à remercier Monsieur le Professeur B. HAGUENAUER qui a accepté de présider mon Jury de thèse, de m'avoir donné l'occasion de remporter une victoire sur moi-même à travers l'épreuve représentée par ce travail. Je lui suis reconnaissant pour sa chaleur humaine, et pour toutes les démarches qu'il entreprit pour me permettre de terminer ce mémoire à l'abri de tout souci matériel.

- Ma profonde reconnaissance s'adresse à Monsieur le Professeur TRICHET qui m'a fait bénéficier de sa très grande expérience dans sa passion de l'étude de la matière organique. A votre contact j'ai beaucoup appris et malgré vos multiples occupations, vous avez toujours accordé une oreille attentive à mes problèmes ce qui me poussait à aller de l'avant. Grâce à vous, la quasi totalité de ce travail a pu être réalisée.

- Mes remerciements vont à Monsieur B. GUILLET qui a accepté de juger ce travail et qui m'avait toujours accueilli à bras ouverts malgré ses multiples occupations et dont les suggestions m'ont beaucoup apporté dans le cadre de ce travail.

- Que Monsieur le Professeur J. CLERMONTÉ, Messieurs P. GIRESSÉ, J.-P. DESCAVES et R. MEYER soient remerciés pour l'intérêt qu'ils ont porté pour mon travail.

- Monsieur B. DURAND, Directeur du Laboratoire de Géochimie et Géologie de l'Institut Français du Pétrole m'avait ouvert grandement les portes de son Laboratoire dans lequel j'ai pu m'exercer à quelques techniques d'étude de la matière organique. Je n'oublierai jamais la perche que vous m'aviez tendue ainsi que la qualité de votre accueil. Que tous vos collaborateurs : Messieurs J. ESPITALIE, A. HUC, J.-P. BROSSE, KHOMSI et Madame J. ROUCACHE trouvent ici l'expression de mes meilleurs souvenirs.

- Mademoiselle Annie CHABIN du Laboratoire de Géologie de la matière organique de l'Université d'Orléans m'a guidé dans les techniques d'extraction des acides aminés. Je la remercie pour son dévouement.

- Madame VERGNAUD-GRAZZINI du Laboratoire de Géologie Dynamique de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris a bien voulu effectuer les analyses des isotopes stables du carbone et de l'oxygène. Quelle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le grand service qu'elle nous a rendu.

- Je tiens à remercier P.-J. FAUVEL du Laboratoire de Géologie des Ensembles Sédimentaires de l'Université de Nancy I de m'avoir consacré sans compter, une partie assez importante de son temps à la réalisation des calculs statistiques.

- Que Madame C. RETOURNARD qui a assuré la frappe de ce mémoire veuille bien accepter ma profonde gratitude pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Je voudrais aussi remercier Madame A. MARCHAL pour sa précieuse contribution quant au tirage de ce mémoire.

- A Ph. RENAUD, Ph. COIFFAIT et D. N'DONGO je dis que leurs gestes respectifs à mon égard m'ont beaucoup ému. Qu'ils trouvent à travers ces lignes, l'expression de ma sincère gratitude.

- Je tiens à exprimer mon amitié envers Messieurs J.M. KOUD, A. NGAMO-KOUBA, A. MINDOULI, P. AMBATSIAN, J. MOUYOUNGOU, P.S. NIASSOUSSA, J. NGUIE-MASSIRI, KINGA-MOUZEO, OKUNJI-DJAMA, PEMBA BONI, L.M. DJAMA, J. NGANGUI, N. HOUMBA, S. KABRAN, S. CHOUITER, GNA-NGUELE et tous les autres.

- Je ne saurais oublier : Monsieur P. GREGOIRE qui m'a fait découvrir la beauté des Vosges, Monsieur et Madame J.N. GERARD pour leur chaleur humaine, Madame C. TRITSCH pour son amitié.

- Que tous ceux qui m'ont aidé dans la finition de ce travail, soient vivement remerciés.

- Ma reconnaissance s'adresse également à tous les autres chercheurs permanents du Laboratoire de Géologie des Ensembles Sédimentaires pour leur convivialité.

- Que mes collègues de Laboratoire sachent que je garde un bon souvenir de l'ambiance cordiale que nous avons su y créer.

Je dédie ce travail à toute la famille KINZOUNZA qui au loin a partagé mes joies et mes peines au cours de cette épreuve, ainsi qu'à mes grands-mères E. BISSEYOU et R. MILEBE pour lesquelles mon éloignement a été douloureux.

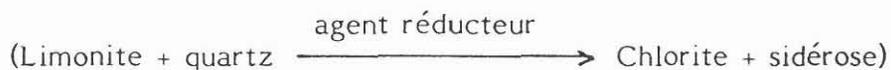
INTRODUCTION

Le contexte économique lié à la mévente de l'acier français a conduit l'industrie sidérurgique lorraine à son déclin. La fermeture des nombreuses mines, corollaire de cet état de fait, va progressivement priver les chercheurs de matériel de travail très précieux consécutivement à l'ennoyage des mines.

Lorsque l'IRSID (Institut de Recherches Sidérurgiques), du fait de la réduction des activités de son secteur Géologie, a décidé de se débarrasser d'un certain nombre de sondages du minerai de fer de Lorraine (d'âge toarcien supérieur ; BESNUS, 1977), l'opportunité s'est donc présentée à nous de les récupérer.

L'intérêt manifesté pour la collecte de ce matériel procédait en fait du désir de pouvoir l'étudier à la lumière des travaux de GIRESE (1965 a-b, 1969, 1973) et d'ODIN et GIRESE (1972). Ces auteurs dans une série d'articles ont signalé la genèse d'oolithes ferrugineuses, lesquelles à l'origine sont des pelotes fécales, sur le plateau continental congolais et au large du delta de l'Ogooué (Gabon). Au travers de ces articles il nous est apparu la nécessité de reconsidérer le problème des différentes paragenèses du minerai de fer de Lorraine et aussi de voir si les oolithes du minerai de fer pouvaient être assimilées à des pelotes fécales. Cependant, le problème se présentait de façon tout à fait différente du fait que dans les modèles actuels de genèse d'oolithes ferrugineuses, tels que relatés par GIRESE et ODIN, la lithification et donc les phénomènes consécutifs à ce processus n'intervenaient pas.

En considérant l'oolithe comme un micromilieu susceptible de transformations minéralogiques (diagenèse organique) comme l'a signalé GIRESE (1969), il aurait été possible de trouver des teneurs élevées en matière organique dans les niveaux du minerai contenant la chamosite (variété de chlorite ferrifère). Cela n'ayant pu être vérifié probablement à cause de la diagenèse liée à l'enfouissement des oolithes. Alors s'est imposée à nous, la nécessité de pouvoir vérifier le postulat de BUBENICEK (1961, 1970) à savoir : les paragenèses minérales des faciès réduits du minerai de fer de Lorraine s'expliqueraient par l'intervention de la matière organique



La vérification de ce postulat, pour nous, passait nécessairement par l'existence de traces de matière organique oxydée qu'il fallait trouver. A cette fin, les méthodes suivantes ont été utilisées :

- la pyrolyse Rock-Eval afin de déterminer la teneur en carbone organique des différents niveaux, le type et la nature de la matière organique,
- l'analyse des acides aminés pour vérifier l'existence ou non des marqueurs de la diagenèse organique,
- la spectroscopie infrarouge d'absorption pour déterminer les différents groupements fonctionnels de la matière organique,
- l'analyse élémentaire des kérogènes afin de confirmer le type et le degré d'évolution de la matière organique,
- l'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène pour vérifier l'éventuelle participation du carbone d'origine organique à l'élaboration des carbonates de néogenèse d'une part, et la nature des eaux dans lesquelles ces transformations ont eu lieu d'autre part.

L'analyse factorielle en composantes principales a été utilisée pour saisir la relation fraction minérale - matière organique.

Enfin, nous avons également abordé le problème du phosphore dans les oolithes, surtout, du minerai de fer de Lorraine sous l'angle de la relation fer-phosphore.

Dans le cadre de cette étude, deux sondages types ont été étudiés il s'agit de Malavillers (de coordonnées Lambert : $x = 855,90$; $Y = 188,51$; $Z = 344,27$) dans le bassin d'Amernont - Landres Ottange qui fait partie du grand bassin de Briey, puis de Chavigny-Vandoeuvre ($x = 880,80$; $Y = 111,45$; $Z = 375,00$) dans le bassin de Nancy (Fig. 1).

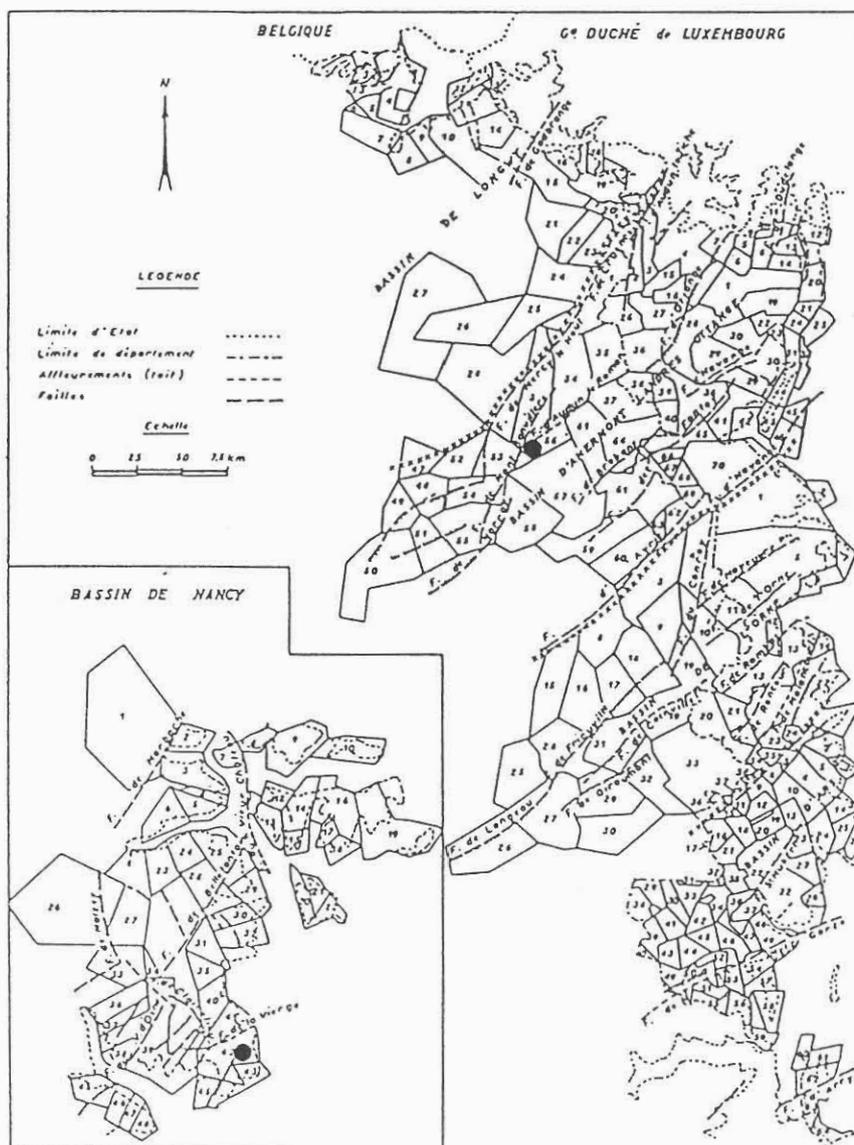


Fig. 1 - Localisation des sondages étudiés.
Malavillers (56) et Chavigny-Vandoeuvre (42).
(D'après J. Bichelonne et P. Angot, 1939).

P R E M I E R C H A P I T R E

M E T H O D O L O G I E

Ce chapitre couvre l'ensemble des méthodes et techniques utilisées dans le cadre de ce travail.

I - ETUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE

Prendre 15 à 30 g d'échantillon préalablement broyé (durée du broyage : 30 s.). Dans un bécher de 500 ml, verser 50 ml d'eau distillée puis ajouter la poudre de roche. A l'aide de l'agitateur magnétique, remuer de façon permanente puis verser de l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à l'attaque complète des carbonates. Contrôler le pH acide ($\text{pH} \geq 3$) au papier pH. En l'absence de toute effervescence, laisser le matériau en milieu acide, en agitant, pendant 30 minutes pour être sûr de l'attaque complète des carbonates. Remplir le bécher d'eau distillée puis après décantation de la suspension, vider l'eau de rinçage au maximum. Répéter l'opération de rinçage au moins 4 fois pour ramener le pH à 7.

La richesse en oxydes et hydroxydes de fer de la majeure partie des échantillons a souvent gêné la mise en suspension des argiles et a rendu inévitable l'emploi de la méthode de DEB pour éliminer le fer libre (non silicaté). La préparation de la solution mère s'est faite, pour 1 litre de solution, à partir d'un mélange de 82 g d'acétate de sodium et de 46 g de tartrate de sodium.

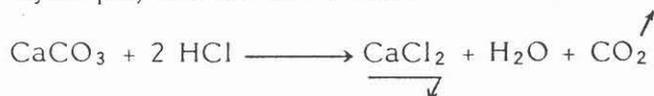
Le traitement de l'échantillon, après avoir obtenu un pH neutre et vidé l'eau de rinçage, se déroule de la façon suivante :

- placer sous agitation magnétique l'échantillon après adjonction à celui-ci des différents produits dans les proportions suivantes : pour 1 g d'échantillon, 10 ml d'eau distillée, 50 ml de solution mère, 2 g d'hydrosulfite de sodium (ou dithionite) que l'on ajoute progressivement. Chauffer au bain marie (40-60° C) pendant 50 minutes à 1 heure. Rincer plusieurs fois jusqu'à obtention d'un pH neutre. Après agitation énergique, laisser décanter la suspension. Attendre 1 h. 40 mn et prélever à la pipette, très lentement, le surnageant à 2 cm de profondeur pour obtenir une fraction $< 2 \mu\text{m}$ d'après la loi de STOCKES. Déposer la suspension à la pipette (agrégats orientés) sur 3 lames et laisser sécher à l'air.

Celle des lames, qui ne fait l'objet d'aucun traitement particulier, est dite "nature", la deuxième est traitée au glycérol et la troisième est chauffée à 490° C. La lame "nature" peut être utilisée pour le test à l'hydrazine pour distinguer la chlorite de la kaolinite.

II - DOSAGE DU CARBONATE DE CALCIUM (CaCO_3) PAR CALCIMETRIE

La calcimétrie a pour but la mesure du pourcentage de CaCO_3 contenu dans une roche. Nous avons utilisé à cette fin, le calcimètre Bernard. On mesure le volume de CO_2 dégagé dans un tube manométrique, après attaque de la poudre de roche à l'acide chlorhydrique, suivant la formule :



Mode opératoire

Introduire un poids p_1 d'échantillon broyé finement dans un erlenmeyer de 100 cm^3 . Remplir un petit tube de verre avec HCl à 30 %. Introduire le petit tube de verre dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pince. Refermer l'erlenmeyer avec un bouchon relié à un tube gradué dont la base est prolongée par un tuyau de caoutchouc surmonté par une ampoule ; le dispositif tube gradué, tube de caoutchouc et ampoule contient un liquide qui dissout peu le CO_2 (eau saturée en NaCl). Amener au même niveau le liquide du tube gradué et de l'ampoule par déplacement vertical de celle-ci puis noter la division V_1 . Remuer l'erlenmeyer afin de répandre l'acide sur l'échantillon. A mesure que s'effectue le dégagement de CO_2 , abaisser l'ampoule afin que le liquide soit toujours au même niveau dans le tube gradué et dans l'ampoule. Agiter l'erlenmeyer par moments pour activer la réaction. A la fin de la réaction, lire sur le tube gradué la nouvelle division correspondant au niveau du liquide et la noter V_2 . Le volume de CO_2 dégagé est donné par la différence $V_2 - V_1$.

Le pourcentage en CaCO_3 de la roche est donné par la formule suivante :

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{P_0 \times (V_2 - V_1) \times 100}{V_0 \times P_1}$$

où

- . V_0 est le volume de CO_2 dégagé après attaque d'un poids p_0 de CaCO_3 pur utilisé pour étalonner l'appareil,
- . $V_2 - V_1$ représente le volume de CO_2 obtenu après attaque d'un poids P_1 de roche.

Pour s'affranchir des corrections liées à la température ambiante et à la pression atmosphérique l'on mesurera le volume de CO_2 qui correspond à p_0 au début et à la fin de chaque série de mesures. V_0 représente donc une moyenne.

III - DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE

Une partie des mesures du carbone organique a été effectuée au Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques (C.R.P.G.) de Vandoeuvre à Nancy, par acidimétrie coulométrique.

Le traitement de l'échantillon ainsi que le principe du dosage se résument en ce qui suit :

Destruction des carbonates de la poudre de roche par HCl (2N) à l'ébullition. Filtration sur filtre en fibres de verre. Placer le filtre avec le résidu dans une nacelle en porcelaine puis les sécher à l'étuve à 70°C . Porter la nacelle dans un four tubulaire dont la température est maintenue à 1100°C et où l'échantillon est grillé sous courant d'oxygène.

Le carbone, oxydé sous forme de CO_2 est envoyé dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse où il provoque une baisse de pH de la solution absorbante (NaOH, N/250). Le CO_2 est transformé en H_2CO_3 . La variation de pH, suivie par un système électrode de verre-électrode de référence, met en oeuvre à la cathode des impulsions électriques calibrées qui provoquent l'électrolyse de l'eau en libérant des ions OH^- qui ramènent le pH à sa valeur initiale, l'arrêt de l'électrolyse. Chaque impulsion, correspondant à une quantité déterminée de carbone (environ $0,5 \mu\text{g}$ par impulsion), est comptabilisée par affichage numérique. La limite de détection est de 100 ppm.

La teneur en carbone organique est obtenue par différence entre le carbone total et le carbone minéral.

IV - ANALYSES CHIMIQUES

Les analyses chimiques ont été effectuées en grande partie au Laboratoire de Séparation et Chimie des Minéraux de l'Université de Nancy I. Le dosage de FeO a été fait par voie chimique, le sodium et le silicium ont été dosés par absorption atomique. Pour le reste des éléments, la fluorescence X a été utilisée.

Les analyses faites au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (C.R.P.G.) concernent :

- le FeO (par titrage volumétrique),
- le Fe₂O₃ (par absorption atomique).

V - ANALYSES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.) ET A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les études à la microsonde Camebax (analyses ponctuelles de minéraux) et au M.E.B. (Microscope Electronique à Balayage) des minéraux ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de NANCY I.

VI - METHODE D'ISOLEMENT DU KEROGENE

La méthode décrite ci-dessous a été réalisée au Laboratoire de Géochimie et Géologie de l'Institut Français du Pétrole. Celle-ci s'effectue de la façon suivante :

après broyage de l'échantillon (environ 100 µm) la poudre de roche est soumise à plusieurs attaques acides, sous courant d'azote, par HCl 6N à chaud (70°C) puis à une attaque par un mélange HCl-HF. Ces différentes attaques ont pour but la mise en solution de la matière minérale en altérant le moins possible la matière organique. Les différentes étapes du protocole sont les suivantes :

1) la poudre de roche est soumise à deux attaques par HCl 6N à chaud (70°C); la première dure trois heures et la seconde une nuit entière. Le soutirage de la solution d'attaque est suivi de plusieurs rinçages à l'eau distillée du résidu. Cette étape permet principalement d'éliminer les carbonates, les sulfates, les oxydes et les hydroxydes ;

2) le résidu issu de l'étape précédente est traité par un mélange, HF 40 % - HCl 6N en proportions respectives de 2/3 et 1/3, à chaud (70°C) pendant une nuit. Après soutirage de la solution d'attaque, rincer le résidu une fois à l'eau distillée. Les silicates sont alors éliminés ;

3) attaque de nouveau par HCl 6N à 70°C durant quatre heures. Soutirage puis rinçage à l'eau distillée pour éliminer certains fluosilicates formés pendant l'attaque précédente.

Les opérations ci-dessus évoquées se déroulent dans des réacteurs munis d'un système d'agitation. Les filtres utilisés dans ces réacteurs sont celui de 10 μ superposé à celui de 0,5 μ . Les solutions d'attaque sont soutirées par une pompe péristaltique.

Le résidu final récupéré sur le filtre à l'issue de ces attaques acides est constitué principalement par la matière organique et quelques minéraux ayant résisté aux différents traitements, tels que les oxydes et sulfates de métaux lourds, la pyrite et/ou la marcassite et, certains fluosilicates.

VII - TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES D'ANALYSES CHIMIQUES

L'aspect statistique de notre travail a été réalisé au Laboratoire de Géologie des Ensembles Sédimentaires de l'Université de Nancy I.

Les résultats des analyses chimiques ont été traités à l'aide du calcul des matrices de corrélations. Celles-ci mettent en relief les identités de comportement des éléments chimiques exprimés sous la forme d'oxydes (pour la plupart d'entre eux, à l'exception du soufre total et du carbone organique), et leurs répartitions entre les différents constituants minéralogiques. Un fort coefficient de corrélation positif entre deux oxydes traduit leur présence simultanée dans un même minéral. Cependant, les possibilités d'interprétation sont limitées lorsque le nombre de phases minérales en présence augmente, car les oxydes se dispersent et les corrélations disparaissent.

Par ailleurs, l'analyse factorielle en composantes principales a été entreprise sur des groupes d'échantillons. Son intérêt vient du fait qu'à partir d'une matrice des données elle permet d'extraire sous forme condensée la plus grande part possible d'informations. Elle se ramène à une analyse de la matrice des corrélations. De nouvelles variables ou facteurs sont extraites, celles-ci sont des fonctions linéaires des variables initiales. Leur nombre est restreint elles suffisent à expliquer un pourcentage élevé de la variance.

VIII - LA METHODE DE PYROLYSE ROCK-EVAL

Tous les résultats faisant appel à cette méthode ont été obtenus au Laboratoire de Géochimie et Géologie de l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.).

A - PRINCIPE DE LA METHODE

Cette méthode fondée sur la pyrolyse d'une petite quantité de roche (100 mg environ), sous atmosphère inerte (hélium) et en programmation de température (25°C/mn dans notre cas), consiste en la détermination quantitative :

- des hydrocarbures libres sous forme de gaz et d'huile existant dans l'échantillon de roche,
- des composés hydrocarbonés et oxygénés (CO₂) issus du craquage de la matière organique insoluble (kérogène) (Fig. 1.1).

B - PRINCIPE DE L'APPAREIL ROCK-EVAL II (Fig. 1.3)

Cet appareil est équipé d'un module de carbone. Les phases de pyrolyse et d'oxydation (Fig. 1.2) se produisent simultanément ; l'oxydation se faisant sur l'échantillon pyrolysé.

1 - La phase de pyrolyse

Cette phase comporte les étapes suivantes :

- la purge du four et de l'échantillon afin d'éliminer l'oxygène introduit lors de l'ouverture du four. En fin de purge, la température du four est de 300°C,
- la volatilisation des hydrocarbures libres (pic S₁) en isotherme à 300°C pendant 3 minutes.
- la pyrolyse proprement dite au cours de laquelle le four est alors amené, selon une programmation de température jusqu'à 600°C. C'est l'étape de volatilisation des composés hydrocarbonés très lourds (> C₄₀) ainsi que celle du craquage des résines, des asphaltènes et, principalement du kérogène (pic S₂).

Le CO₂ issu du craquage du kérogène est piégé dans l'intervalle de température 300-390°C. Le piège est réchauffé et la détection du CO₂ (pic S₃) s'effectue au cours du refroidissement du four de pyrolyse.

2 - La phase d'oxydation

Celle-ci commence avec le début de la pyrolyse proprement dite. L'échantillon précédemment pyrolysé est introduit dans un second four. L'oxydation de la matière organique résiduelle (c'est-à-dire la matière organique ayant échappé à la pyrolyse), se fait sous courant d'air ou d'oxygène à 600°C et pendant 7 minutes. Ces conditions permettent de déterminer la teneur en carbone organique total (COT) de la roche.

C - LES PARAMETRES OBTENUS

Par référence à une roche étalon dont on connaît les quantités de composés hydrocarbonés et de CO₂ formés au cours de la pyrolyse, de même que sa teneur en carbone organique résiduel, on peut calculer pour chaque échantillon analysé, un certain nombre de paramètres qui sont :

- 1) la quantité d'hydrocarbures libres (gaz et huile) qui se sont volatilisés à 300°C et qui correspond au pic S₁ de l'enregistrement. Cette quantité est exprimée en milligrammes d'hydrocarbures par gramme de roche (mg HC/g roche),
- 2) la quantité de composés hydrocarbonés provenant du craquage entre 300 et 600°C, du kérogène et des composés extractibles lourds comme les résines et les asphaltènes. Elle correspond au pic S₂ et est exprimée également en milligrammes d'hydrocarbures par gramme de roche (mg HC/g roche).
- 3) la quantité de CO₂ piégé séparément lors du craquage du kérogène dans l'intervalle de température 300-390°C. Elle est représentée par le pic S₃ et s'exprime en milligrammes de CO₂ par gramme de roche (mg CO₂/g roche),

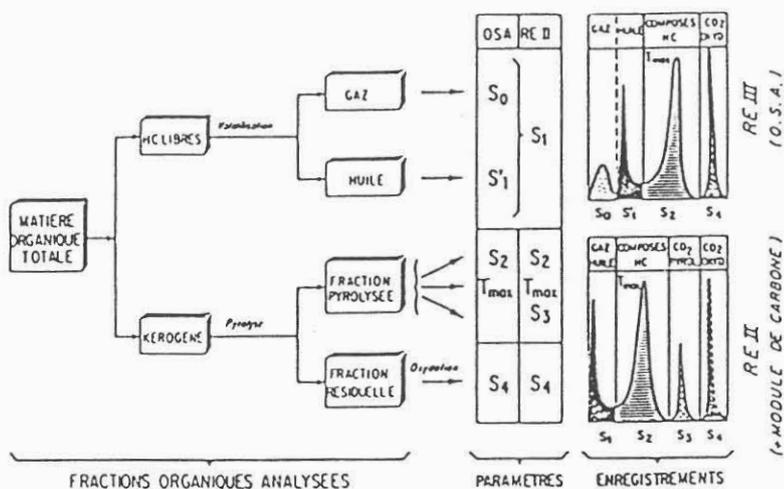


Figure 1.1 : Schéma général montrant, selon le type d'appareil utilisé (Rock-Eval II muni d'un "module de carbone" ou Rock-Eval III "Oil Show Analyzer"), les différentes fractions étudiées de la matière organique totale des roches, les paramètres correspondants et leurs enregistrements. (D'après ESPITALIE et al., 1985).

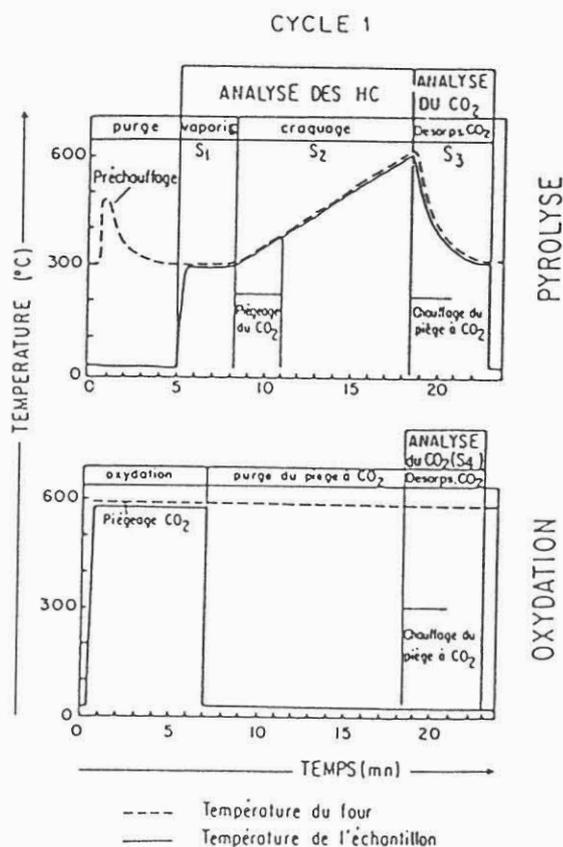


Figure 1.2 : Schéma de principe du cycle d'analyse n° 1 du Rock-Eval II muni d'un "module de carbone" (D'après ESPITALIE et al., 1985).

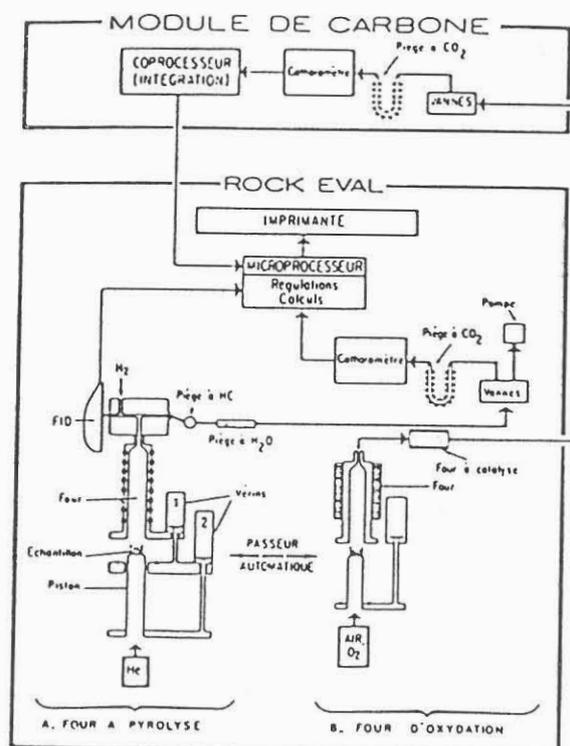


Figure 1.3 : Schéma de principe du Rock-Eval II muni d'un "module de carbone" (D'après ESPITALIE et al., 1985).

4) la température, en degrés Celsius, atteinte au sommet du pic S_2 et appelée "T max",

5) la teneur en carbone organique résiduel (% pondéral). Celle-ci n'apparaît pas sur l'enregistrement de l'appareil Rock-Eval II.

Ces paramètres ainsi obtenus permettent, par le biais d'un microprocesseur intégré à l'appareil, de calculer :

la teneur en carbone organique (COT, en % pondéral) de l'échantillon. Elle est la somme du carbone organique résiduel et du carbone organique pyrolysé. Le carbone organique pyrolysé est déduit des quantités d'hydrocarbures contenus dans S_1 et S_2 (il représente environ 83 % des composés hydrocarbonés constituant ces deux pics) ;

l'index d'hydrogène (IH) et l'index d'oxygène (IO) qui sont les valeurs de S_2 et de S_3 exprimées, respectivement, en mg d'hydrocarbures par gramme de COT (mg HC/g COT) et en mg de CO_2 par gramme de COT (mg CO_2 /g COT) ;

l'index de production (IP) qui représente le rapport $S_1/(S_1 + S_2)$, c'est à dire la proportion d'hydrocarbures libres par rapport à la totalité des composés hydrocarbonés obtenus par pyrolyse de l'échantillon analysé.

IX - ETUDE DES ACIDES AMINES

L'extraction et le dosage des acides aminés ont été réalisés au Laboratoire de Géologie de la matière organique de l'Université d'Orléans.

La méthode utilisée pour l'extraction des acides aminés [d'après ALZOUMA (1982), modifié] peut être schématisée de la façon suivante (voir page suivante dont les explications sont consignées ci-dessous) :

(1) Evaporation à sec, à l'évaporateur rotatif et reprise par de l'eau bidistillée 2 à 3 fois, jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 2.

(2) Le contenu du ballon est repris par 2 ou 3 ml d'eau bidistillée et transvasé dans un pot en polypropylène dans lequel on ajoute de l'acide fluorhydrique (HF) à 40 % et dont la quantité est stoechiométriquement le double de celle de Ca pour faire précipiter le calcium sous forme de CaF_2 (MÜLLER et SUESS, 1977).

(3) Avant la lyophilisation, congélation du contenu du pot en polypropylène dans de l'azote liquide.

(4) Reprise avec de l'eau bidistillée et filtration sur filtre millipore. Le pot en polypropylène est rincé 2 fois avec de l'eau bidistillée.

(5) Evaporation à sec du filtrat et rinçages 2 à 3 fois avec de l'eau bidistillée.

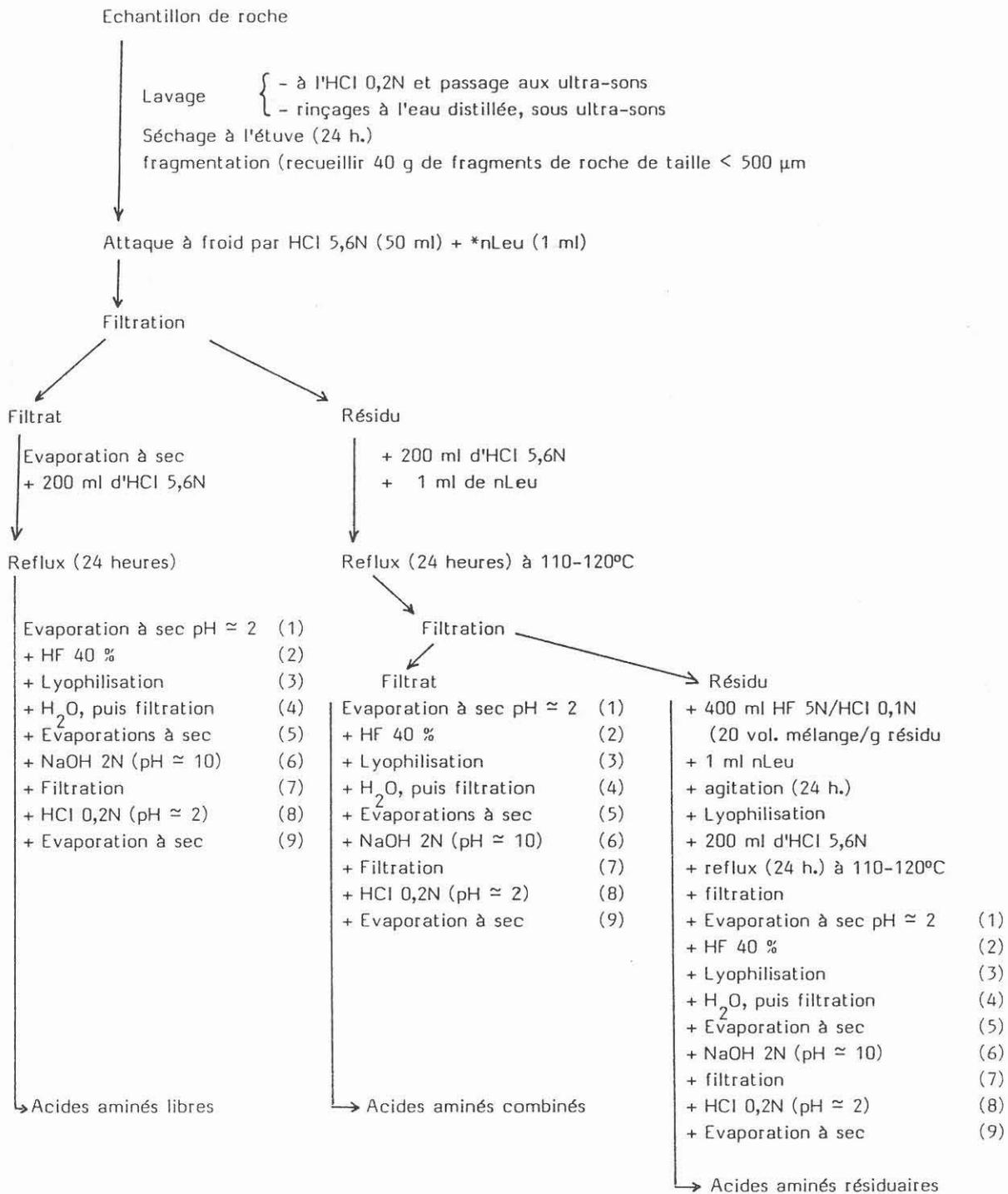
(6) Reprise du contenu du ballon avec 2 à 3 ml d'eau bidistillée à laquelle on ajoute goutte à goutte de la soude (NaOH 2N) pour faire précipiter certains cations, dont le fer.

(7) Filtration sur filtre millipore.

(8) Au filtrat, on ajoute goutte à goutte HCl 0,2 N jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 2.

(9) Evaporation à sec du filtrat. On rince 2 à 3 fois par de l'eau bidistillée. Le contenu du ballon est alors prêt à être repris par le tampon citrate de sodium 0,2 N à pH 2, afin d'être injecté dans l'autoanalyseur (Beckman 118 B.L.).

Les acides aminés sont séparés par chromatographie d'échange d'ions (résine utilisée type W2).



* Norleucine - Cet aminoacide n'existe pas chez les êtres vivants et est utilisé comme étalon interne pour la détermination quantitative des autres acides aminés.

X - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA SPECTROSCOPIE IR

Le procédé de préparation des échantillons mis en oeuvre dans le cadre de ce travail est celui qui est pratiqué actuellement à l'Institut Français du Pétrole (IFP) tel que l'ont décrit ROUXHET *et al.* (1980).

Les différentes étapes de cette préparation sont :

1 - broyage manuel du kérogène dans un mortier en agate, puis ajout d'une quantité équivalente de K Br grossièrement broyée,

2 - broyage du mélange K Br et kérogène,

3 - des ajouts ultérieurs de K Br sont faits par fractions équivalentes à la quantité de matériau existant déjà dans le mortier et, à chaque fois le mélange est broyé avant l'ajout suivant afin d'assurer une répartition homogène du kérogène dans le K Br. En général, on s'arrange pour obtenir un mélange à 1 % de kérogène environ,

4 - ensuite, une fraction du mélange est pressée dans un moule à l'aide d'une presse hydraulique. On obtient une pastille,

5 - dont le séchage a lieu dans un dessiccateur pendant sept jours environ,

6 - puis la pastille est introduite dans le spectromètre (Beckman 42.40, dans notre cas) pour être étudiée.

XI - ANALYSES DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE

Les analyses relatives aux isotopes stables du carbone et de l'oxygène ont été réalisées au laboratoire de Géologie Dynamique de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, par Madame VERGNAUD-GRAZZINI.

XII - ANALYSE ELEMENTAIRE

Les dosages de C, H, O, N, S et Fe ont été effectués par le Laboratoire de microanalyses ATX à Nanterre (FRANCE).

DEUXIEME CHAPITRE

ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE
PAR PYROLYSE ROCK-EVAL

I - GENERALITES

Les origines (lacustre, marine et continentale qui correspondent respectivement aux types I, II et III), la qualité (caractérisée par le potentiel pétrolier c'est-à-dire la quantité totale d'huile et de gaz que la matière organique est susceptible de générer par unité de poids), et l'état de maturation (qui reflète la possibilité de produire ou non des hydrocarbures liquides et/ou gazeux) de la matière organique peuvent être mis en évidence par des analyses physiques ou chimiques qu'on applique à la fraction kérogène de la roche et/ou par une pyrolyse effectuée directement sur roche brute.

Les méthodes utilisant la fraction kérogène permettent une caractérisation relativement précise de la matière organique, cependant la complexité de préparation du kérogène en font des méthodes onéreuses. A l'inverse, les techniques de pyrolyse offrent un moyen plus rapide et moins onéreux pour accéder aux mêmes informations. Mais ces techniques sont elles-mêmes sujettes à des phénomènes particuliers qui peuvent modifier les informations recueillies, les rendant ainsi inexploitable dans certains cas.

II - MATERIEL ETUDIE

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Géologie et Géochimie de l'Institut Français du Pétrole.

Elles ont porté sur 142 échantillons qui se répartissent de la façon suivante : 35 pour Nancy et 107 pour Amermont.

Cette étude inclut des échantillons appartenant :

- aux "Marnes micacées" qui surmontent la formation ferrifère,
- aux Couches minéralisées
- aux intercalaires (niveaux séparant des couches minéralisées),
- au "Grès supraliasique" sur lequel repose la formation ferrifère.

A côté des paramètres fournis par la pyrolyse Rock-Eval, nous avons pour certains échantillons calculé :

- la teneur en carbonate de calcium (CaCO_3) pour apprécier son incidence éventuelle sur les valeurs de l'index d'oxygène (IO),
- le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ qui a été utilisé comme critère de l'état d'oxydo-réduction de la roche et qui a permis de subdiviser les échantillons en faciès oxydé ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0,60$), intermédiaire ($0,60 < \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 0,66$) et réduit ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \geq 0,66$).

III - RESULTATS ANALYTIQUES

Les résultats sont consignés dans les tableaux 2.1 et 2.2. et les figures 2.1 et 2.2. correspondant respectivement aux données des échantillons du bassin de Nancy puis de celui d'Amersmont.

ESPITALIE *et al.* (1986) ont fourni certains critères discriminants quant à la crédibilité à accorder à certaines valeurs, ainsi :

1°) lorsque S_1 (quantité d'hydrocarbures libres présents dans la roche) et S_2 (quantité d'hydrocarbures issus du craquage du kérogène) sont respectivement inférieurs à 0,2 mg HC/g de roche, IP (index de production, correspond au rapport $S_1/(S_1 + S_2)$ c'est-à-dire la proportion de la quantité d'hydrocarbures libres par rapport à la totalité des composés hydrocarbonés obtenus par pyrolyse de l'échantillon analysé) et Tmax (température atteinte au sommet du pic S_2), sont aberrants,

2°) pour COT (teneur en carbone organique total) < 0,50 %, l'index d'oxygène (IO) (calculé à partir du CO_2 issu du craquage du kérogène entre 300 et 390° C) n'est pas significatif,

3°) si COT < 0,30 %, tous les paramètres sont sans signification.

En tenant compte de ces facteurs discriminants certaines valeurs n'ont pas été considérées compte tenu de leur manque de crédibilité. Celles-ci ont été soulignées de façon particulière dans les tableaux et quelquefois elles n'ont pas été du tout reportées afin d'éviter une surcharge inutile des tableaux.

I - RESULTATS RELATIFS AU SONDRAGE DE CHAVIGNY - VANDOEUVRE

Pour la quasi totalité des échantillons provenant de ce sondage, les valeurs des IO sont anormalement élevées surtout dans les ferriarénites qui sont riches en oolithes de goethite. Il semblerait que la goethite soit en partie sinon totalement responsable de ces valeurs élevées. Celles-ci peuvent aussi dépendre du mélange goethite et argile ou de l'oxydation de la matière organique. Le carbonate de calcium semble ne pas intervenir sur les valeurs des IO.

Toutes les valeurs de Tmax sont aberrantes probablement du fait des effets de matrice minérale qui peuvent se traduire par la rétention par les argiles des hydrocarbures libérés lors du craquage du kérogène, donnant ainsi des valeurs faibles pour S_2 .

Les faciès réduits sont relativement plus riches en carbone organique (teneurs variant de 0,24 à 0,56 % C. org.) que les faciès oxydés (% C. org. varie de 0,12 à 0,30 %).

Seuls les niveaux montrant une richesse relativement importante en fraction argileuse ont des teneurs en C. org. \geq 0,30 % . Ce fait semble indiquer que la matière organique est essentiellement liée à la fraction fine du sédiment.

L'échantillon appartenant aux "Marnes micacées" est relativement pauvre en carbone organique (0,25 %) par rapport à celui qui appartient au Grès supraliasique (0,47 % C. org.). Il apparaît que tous les échantillons de ce sondage sont pauvres en carbone organique (de 0,09 à 0,56 %).

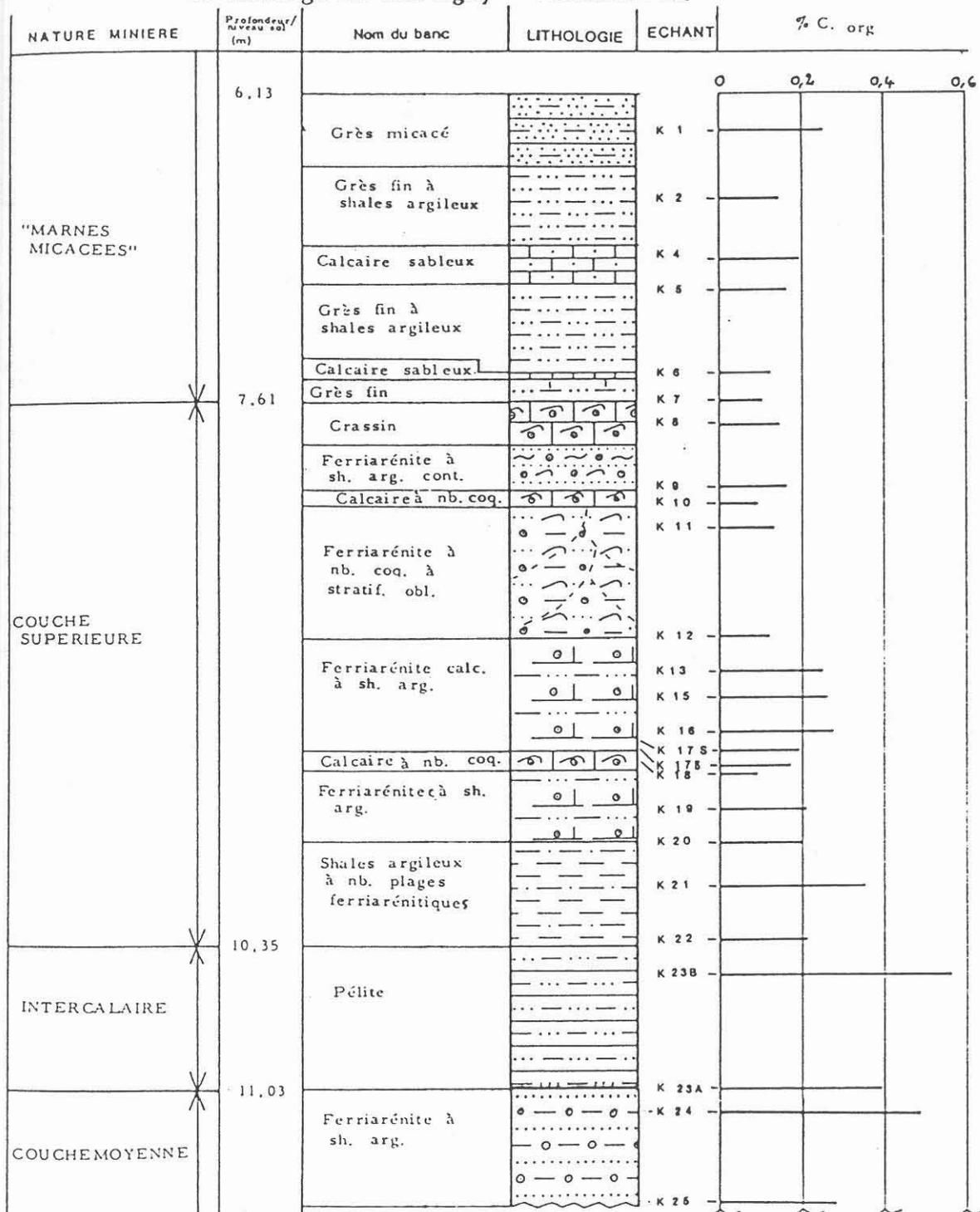
Les valeurs des IH (index d'hydrogène, calculé à partir de S_2 , exprimé en mg HC/g COT) sont quasiment inexploitable vu que, les valeurs de S_2 dont celles-ci dépendent, sont aberrantes.

no Echant	Profond- eur /niv. sol (m)	T max (°C)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Factés	Lithologie	Nature Minière
K 23 B	10.40	428	0.56	14	210	4.89	2.99	R.	pélite	INTER- CALAI- RE
K 23 A	10.95	429	0.39	12	305	13.76				MAR- NEUX
K 24	11.07	434	0.48	10	351	6.19			Ferriarénite à shales argileux	COU- -CHE- MIOYE- -NNE
K 25	11.60	336	0.28	10	785	4.71	0.50	O.		
K 35	13.26	437	0.36	19	847	3.09	0.73	R.		
K 37	13.51	329	0.24	4	862	9.64	1.18	R.	Microgrès ± ferrière à matrice argilocalbonatée	INTER-
K 38	13.79	339	0.19	10	678	24.74			microgrès à ma- trice argilocalbonatée riche en coquilles	CAL- -LAIRE
K 40	14.00		0.23	0	643	34.38				
K 41	14.17		0.16	0	1775	15.03			Ferriarénite à matrice argilocalbonatée	COU- -CHE
K 42	14.21	372	0.23	8	1086	3.09	0.59	O.	Ferriarénite à shales argileux	
K 45	14.94	396	0.39	12	328	11.59	1.05	R.	Pélite à nb. passées ferri- arénitiques léger. carbonatées	INFE- RIEU- RE
K 48	15.53		0.30	2	683	9.75	0.43	O.	Ferriarénite à shales argileux	
K 51	16.03	376	0.34	11	582	11.20	0.62	I.	Pélite gréseuse à passées ferriarénitiques	
K 53	16.31	427	0.47	25	174	8.30			Microgrès à matrice pélitique	GRES SUPRA- MARIO- UE

no Echant	Profond- eur /niv. sol (m)	T max (°C)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Faciés	Lithologie	Nature Minière
K 1	6.31	445	0.25	40	160	1.50			grès micacé	
K 2	6.64		0.14	0	364	5.05			grès fin à shales argileux	MAR- NES
K 4	6.95		0.19	0	247	65.48			calcaire sableux	
K 5	7.08		0.16	0	387	19.51			grès fin à shales argileux	MICA- -CEES
K 6	7.48		0.12	0	400	50.47			calcaire sableux	
K 7	7.61		0.10	0	780	19.51			grès fin à ciment argilo- carbonaté	
K 8	7.72	432	0.14	0	822	59.48			crassin	
K 9	8.03		0.16	0	1293	26.08	0.05	O.	Ferriarénite à shales argileux contournés	
K 10	8.11		0.09	0	1211	60.45			calcaire à nb. coquilles et riche en fer	
K 11	8.23		0.13	0	1369	45.78			Ferriarénite à nb. coquilles à stratification oblique	
K 12	8.75	430	0.12	0	1408	49.72	0.03	O.		
K 13	8.92	403	0.25	0	768	20.34	0.06	O.	Ferriarénite calcaire	COU- -CHE
K 15	9.04		0.26	2	646	21.21	0.32	O.	et à shales argileux	SUPE- RIEU- RE
K 16	9.21		0.27	2	662	30.46				
K 17 S	9.30		0.19	0	1431	6.71	0.03	O.		
K 17 B	9.37		0.17	0	1147	35.35				
K 18	9.41		0.09	0	1955	44.42			calcaire à nb. coquilles et riche en fer	
K 19	9.58		0.21	2	1280	10.17	0.09	O.	Ferriarénite	
K 20	9.76		0.20	0	1050	13.99			à shales argileux	
K 21	9.91		0.35	2	514	8.87			shales argileux à nb. plages	
K 22	10.35	404	0.21	4	1138	15.94	0.13	O.	Ferriarénitiques	

Tableau 2.1 : Paramètres géochimiques obtenus par pyrolyse Rock - Eval, calcimétrie, degré d'oxydo-réduction, lithologie et nature minière des échantillons de Chavigny - Vandoeuvre.

Fig. 2.1 : Log lithologique et variation des teneurs en carbone organique du sondage de Chavigny - Vandoeuvre.



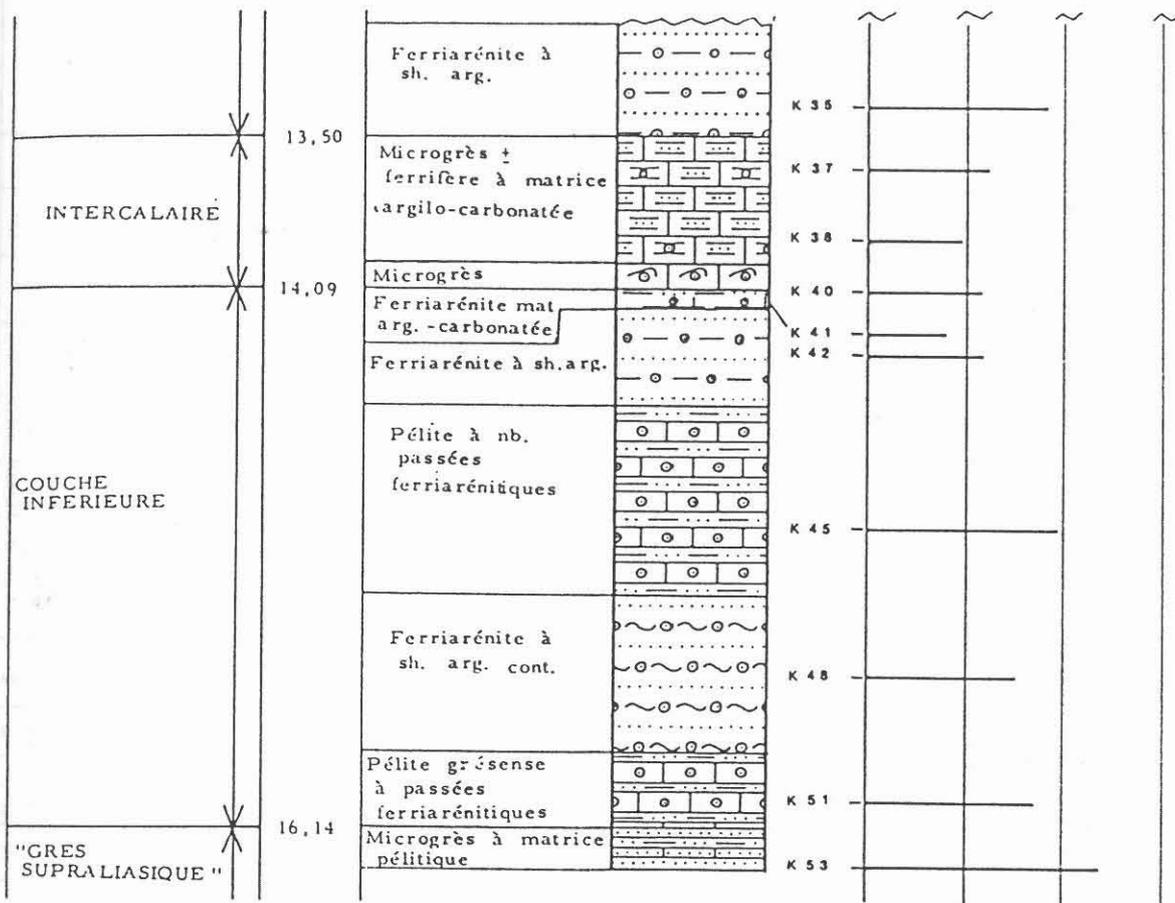


Fig. 2.1 : (suite)

Remarques :

- 1) - Les caractéristiques lithologiques découlent de l'observation macroscopique.
- 2) - Pour le sondage de Malavillers, les échantillons dans lesquels on a taillé des lames minces et/ou réalisés des analyses chimiques ont été désignés par une lettre suivie d'un chiffre ou/nombre.
- 3) - Les lettres ont été utilisées pour désigner surtout des échantillons qui ont été étudiés par pyrolyse Rock-Eval, ceci à cause du prélèvement systématique effectué tous les 50 cm environ.
- 4) - L'ordre numérique des échantillons n'est pas respecté à cause des modalités de prélèvement.
- 5) - Toutes les caractéristiques lithologiques de certains bancs n'ont pas été marquées sur le log lithologique, faute de place, l'on se reportera pour cela aux tableaux 2.1 et 2.2.
- 6) - H' correspond à M 77.

n° Echant.	Profondeur /niv. sol (m)	T max (°C)	S1 mg IIC/g de roche	S2 mg IIC/g de roche	IP S1/(S1+S2)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Fa ciés	Lithologie
M1	162,52	388				0,15	6	2013	5,03	0,36	0	Argilite
M2B	163,02	441				0,21	14	1080	28,12	0,44	0	Microgès à ciment argileux
M3	163,60	398				0,17	17	982	66,73	0,28	0	Calcarénite
M4	163,99	370				0,18	61	988	47,72	0,29	0	Calcaire
A	164,49	433				0,21	14	961				sableux
M5	164,89					0,16	6	1200	17,43	0,94	R	Microarénite à ciment argileux et calcaire
M6	165,54					0,22	9	1522	47,13	0,75	R	Microarénite à galets carbonatés
B	166,02	429				0,27	25	677				Calcaire
C	166,42	434				0,38	31	368				oolithique
D	166,92					0,18	0	1405				Passée conglomératique
E	167,42	382				0,14	35	2514				Férriarénite
F	167,92	432				0,37	32	381				à stratification
M12	168,38					0,22	0	1136	46,88	0,14	0	oblique à
G	168,88					0,11	0	3390				ciment calcaire
M14	169,49	428				0,28	46	642				abondant
M15	170,02	454				0,37	45	548	48,29	0,30	0	Microarénite à ciment argileux et calcaire
H	170,42	446				0,23	56	469				
I	170,92	465				0,15	46	1020				
M18	171,42	434				0,18	5	1955	59,96	0,17	0	Calcarénite
J	171,92	444				0,14	21	1500				

n° Echant.	Profondeur /niv. sol (m)	T max (°C)	S1 mg IIC/g de roche	S2 mg IIC/g de roche	IP S1/(S1+S2)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Fa ciés	Lithologie
M21	172,35	462				0,23	43	995				Calcarénite à
M22	172,79	380				0,27	18	807	62,17	0,58	0	nombreuses
M23	173,48	449	0,23	0,20	0,53	0,35	57	588		0,84	R	coquilles
K	173,92	432	0,59	0,29	0,67	0,39	74	543				
L	174,42	431	0,28	0,20	0,58	0,39	51	464				Microarénite à
M	174,92	445				0,23	52	717				stratification
N	175,42	429	0,54	0,29	0,66	0,43	67	313				contournée
O	175,92	431				0,28	39	378				
M25	176,37	390				0,21	19	1028	55,94	0,36	0	Crassin à ciment calcaire abondant et légèrement argileux
P	176,87					0,18	11	1222				
M27	177,53	419				0,08	25	2375	77,46	0,63	1	Férriarénite à ciment argileux
M28	177,99	411				0,36	41	419				
Q	178,49	416				0,22	68	672				Microarénite à stratif. contournée
M29'	178,92	458				0,12	58	1258				
R	179,42	423				0,47	17	640				
S	179,92	372				0,11	72	1372				Férriarénite à concrétions calcaires et passées argileuses grises
T	180,42					0,15	0	1373				
U	180,92					0,25	0	980				
W	181,42					0,17	17	2452				
X	181,92					0,12	25	3125				
M37	182,42	329				0,31	6	758				
M39	182,98	428				0,21	42	1461	39,09	0,6	0	Microarénite à stratification contournée

Tableau 2.2 : Paramètres géochimiques obtenus par pyrolyse Rock - Eval, calcimétrie, degré d'oxydo-réduction, lithologie des échantillons de Malavillers.

n° Echant.	Profondeur /niv. sol (m)	T max (°C)	S1 mg IIC/g de roche	S2 mg IIC/g de roche	IP S1/(S1+S2)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Fa ciés	Lithologie
Y	183,42	426				0,27	40	785				
M41	183,92	324				0,17	11	1694	54,73	1,00	R	
Z	184,42	447	0,23	0,20	0,55	0,34	58	417				Microarénite à ciment argileux
BB	185,42	436	0,24	0,18	0,57	0,41	43	290				Pélite à léger ciment calcaire alternant avec une argilite noire
CC	185,92	415	0,51	0,55	0,48	0,84	65	110				
DD	186,42	418	0,23	0,26	0,59	0,59	44	164				
EE	186,92	436				0,45	26	302				
FF	187,42	413	0,39	0,28	0,59	0,66	42	171				
GG	187,92	413	0,42	0,22	0,66	0,53	41	171				
HH	188,42	414				0,50	38	130				
II	188,92	418				0,47	19	217				
M43	189,46	401	0,81	0,53	0,60	0,80	66	98	9,72	0,60	0	Férriarénite à stratif. contour. à nb. déb. coq.
M44	189,94	426				0,47	23	431	79,88	0,21	0	crassin
JJ	190,42					0,20	0	875				Férriarénite à concrétions calcaires et passées argileuses grises
KK	190,92					0,24	3	903				
M48	191,48					0,17	0	2505	46,49	0,29	0	
LL	191,98					0,11	0	2418				
M51	192,44					0,11	9	2181	55,79	0,78	R	Microarénite à ciment calcaire alternant avec une calcarénite à nombreux filets argileux
MM	192,92					0,36	30	747				
NN	193,42					0,29	58	458				
M53	194,06	453	0,22	0,26	0,46	0,29	89	503	51,86	0,57	0	

n° Echant.	Profondeur /niv. sol (m)	T max (°C)	S1 mg IIC/g de roche	S2 mg IIC/g de roche	IP S1/(S1+S2)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Fa ciés	Lithologie
M54	194,59					0,27	0	833	38,43	0,49	0	Microarénite à stratif. contournée
OO	194,92					0,32	28	512				
PP	195,42					0,28	28	517				
M55	195,82					0,39	23	446	30,37	0,47	0	
RR	196,88	427	0,39	0,20	0,60	0,47	42	298	28,93	0,56	0	passées de microarénite à ciment calcaire dans de l'argile et passées d'argilite
SS	197,92	428	0,28	0,22	0,56	0,48	48	242				
TT	198,42	423	0,27	0,25	0,52	0,49	51	192				
UU	198,92	422				0,64	34	181				
M57	199,49	424	0,39	0,34	0,54	0,49	69	214	27,07	0,49	0	
VV	199,92	430				0,59	31	323				
WW	200,42	420				0,68	39	119				
M58	200,99	424	0,31	0,21	0,60	0,62	33	290	18,60	0,60	0	Crassin à ciment argileux
M59	201,42	376				0,18	16	1022	32,02	0,26	0	Microarénite à stratif. cont.
M60	202,00	429				0,17	58	711	12,46	0,83	R	Microarénite et pélite très argileuses
M61	202,42	359				0,28	17	671	59,30	0,34	0	crassin à ciment argileux
M62	202,92	435				0,24	54	1066	38,64	1,84	R	Férriarénite à stratif oblique
XX	203,42	429				0,29	51	1217				
M64	203,92	443				0,20	63	4130	4,75	7,29	R	Joint argileux riche en sidérose
M66	204,49	427				0,20	45	1780	15,91	4,15	R	Grès ferrugineux stratif. oblique
M67S	204,92	426				0,20	90	3490	6,40	6,89	R	Microarénite à

Tableau 2.2 : (suite)

n° Echant.	Profondeur /niv. sol (m)	T max (°C)	S1 mg IIC/g de roche	S2 mg IIC/g de roche	IP S1/(S1+S2)	COT (%)	III mg IIC/g COT	IO mg CO ₂ /g COT	% CaCO ₃	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Faciès	Lithologie
YY	205,42	422	0,50	0,38	0,57	0,54	70	277				stratification contournée
M6B	206,06	424	0,25	0,30	0,46	0,39	76	200	14,05	2,49	R	
ZZ	206,42	422				0,34	79	1520				Grès à stratif. oblique
A'	206,92					0,05	100	2270				Pélite et
B'	207,42	425	0,19	0,36	0,35	0,56	64	273				argilite à stratification litée
C'	207,92	424				0,71	40	147				
D'	208,42	422	0,20	0,42	0,32	0,85	49	83				
E'	208,92	422	0,25	0,32	0,45	0,51	62	233				
M70	209,44	414				0,62	11	225	21,11	0,98	R	
M71	209,92	436	0,18	0,24	0,43	0,40	60	1412	25,21	3,12	R	
F'	210,42	356				0,31	12	3251				Férriarénite à à stratif. oblique
M73	210,92	447				0,32	46	1481	15,08	2,51	R	
M75S	211,42	450				0,21	19	661	59,71	2,40	R	Férriarénite à stratif. oblique très riche en quartz
M76S	211,92	425				0,54	42	1037	8,88	9,67	R	Microgrès à ciment argileux
G'	212,42	426	0,38	0,40	0,49	0,45	88	284				Microgrès à stratif. contournée
H'	212,92	423	0,26	0,41	0,39	0,53	77	226	7,02	2,66	R	
I'	213,42	418	0,19	0,25	0,43	0,39	62	305				
J'	213,92	424	0,21	0,27	0,44	0,35	77	345				
K'	214,42	398	0,28	0,35	0,45	0,36	97	155				
L'	214,92	416				0,44	61	131				
M'	215,42	422	0,49	0,22	0,70	0,51	43	223				

Tableau 2.2 : (suite)

2 - RESULTATS RELATIFS AU SONDAGE DE MALAVILLERS

Le sondage de Malavillers (Fig. 2.2) montre 5 zones intéressantes dans la mesure où celles-ci renferment des échantillons dont les paramètres fournis par la pyrolyse Rock-Eval peuvent être considérés comme fiables.

Ces zones sont riches à différents degrés en fraction argileuse et possèdent relativement les teneurs les plus élevées en C. org. Une fois de plus, apparaît l'étroite relation entre la fraction argileuse et la matière organique.

Du point de vue stratigraphique, ces 5 zones se rapportent, de haut en bas pour la formation ferrifère, à :

- 1) la séquence rouge supérieure (1),
- 2) la séquence rouge principale et jaune principale
- 3) la séquence grise,
- 4) la séquence noire, et au
- 5) "Grès supraliasique" sur lequel repose la formation ferrifère.

Les résultats relatifs à ces différentes zones ont été figurés dans le tableau 2.3. Son examen semble montrer une certaine homogénéité de la matière organique quelle que soit sa position stratigraphique. Cette matière organique fossilisée présente les caractéristiques suivantes :

1) le Tmax varie de 419 à 435° C, ce qui indique son caractère peu évolué (ou immature). La dernière valeur de Tmax correspond au début de la zone à huile pour une matière organique de type III,

2) la quantité d'hydrocarbures libres (S_1) est faible (0,28 à 0,41 mg HC/g roche) ainsi que la quantité d'hydrocarbures obtenus par craquage du kérogène (S_2) et dont les teneurs varient de 0,25 à 0,36 mg HC/g roche. S_2 , qui dans notre cas a valeur de potentiel pétrolier, est inférieur à l'unité. Ces roches, du point de vue pétrolier, sont à considérer comme des roches mères pauvres (potentiel pétrolier < 2 mg HC/g roche),

3) l'index de production IP est difficile à interpréter du fait de la liaison apparente argile-matière organique qui peut donner des valeurs de S_2 en dessous de la réalité, tel est souvent le cas des roches argileuses pauvres en matière organique (COT < 0,50 %) et dont S_2 est inférieur à 0,50 mg HC/g roche. Ce qui peut bien correspondre au cas présent,

4) les teneurs moyennes en COT varient de 0,39 à 0,57 %. Cependant, on relève des teneurs relativement élevées (0,62 et 0,85 % COT) dans des échantillons d'argilite,

5) les IH moyens sont faibles (48 à 74 mg HC/g COT),

6) si l'on excepte l'IO moyen (477 mg CO₂/g COT) des échantillons de la séquence rouge supérieure (1), les valeurs des IO vont de 213 à 256 mg CO₂/g COT.

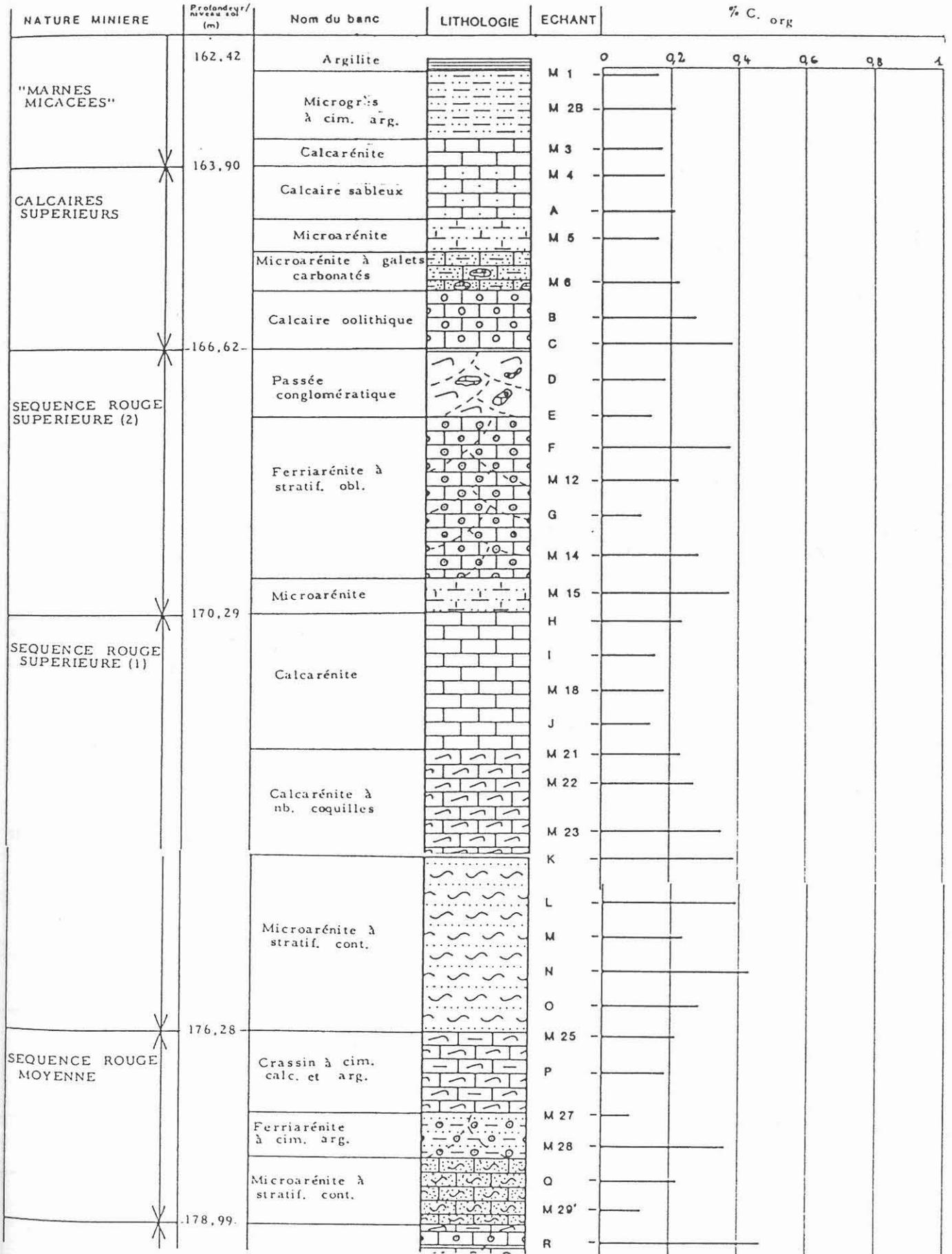
De l'examen du tableau 2.2 il apparaît :

- qu'en général les ferriarénites des faciès oxydés (riches en goethite) montrent des valeurs très élevées en IO qui découlent semble-t-il de l'influence de la goethite,

- que les ferriarénites des faciès réduits (souvent riches en chlorite et sidérose) montrent également des valeurs en IO très importantes, lesquelles dans le cas d'espèce, proviendraient de la destabilisation précoce de la sidérose au cours de la pyrolyse,

- que l'influence du carbonate de calcium sur les valeurs des IO, quoique d'importance relativement modérée par rapport aux deux types de ferriarénites, se fait sentir de façon particulièrement importante dans les calcarénites et crassins (calcarénites très riches en coquilles). De fait il est reconnu que, pour des roches

Fig. 2.2 : Log lithologique et variation des teneurs en carbone organique du sondage de Malavillers.



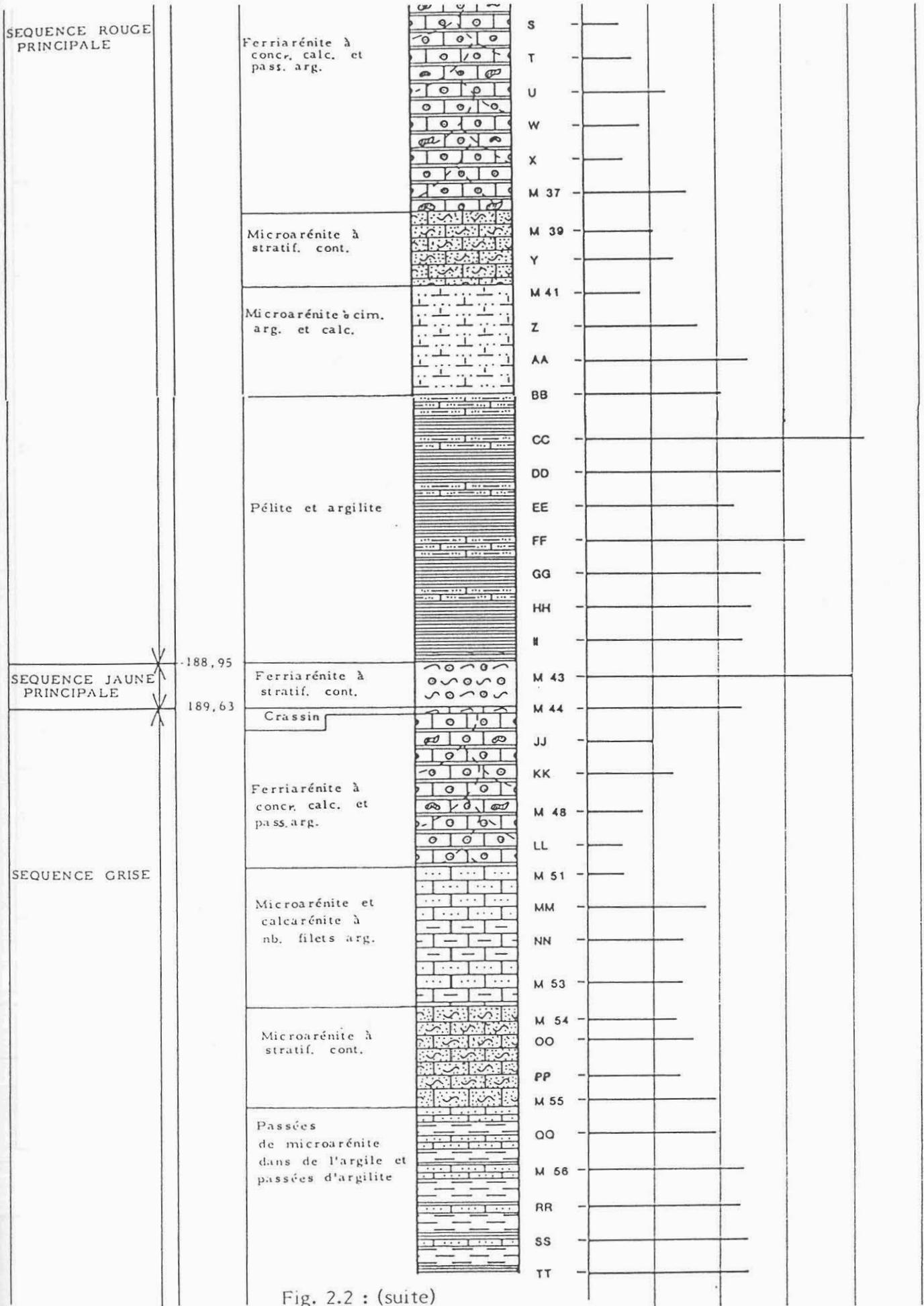


Fig. 2.2 : (suite)

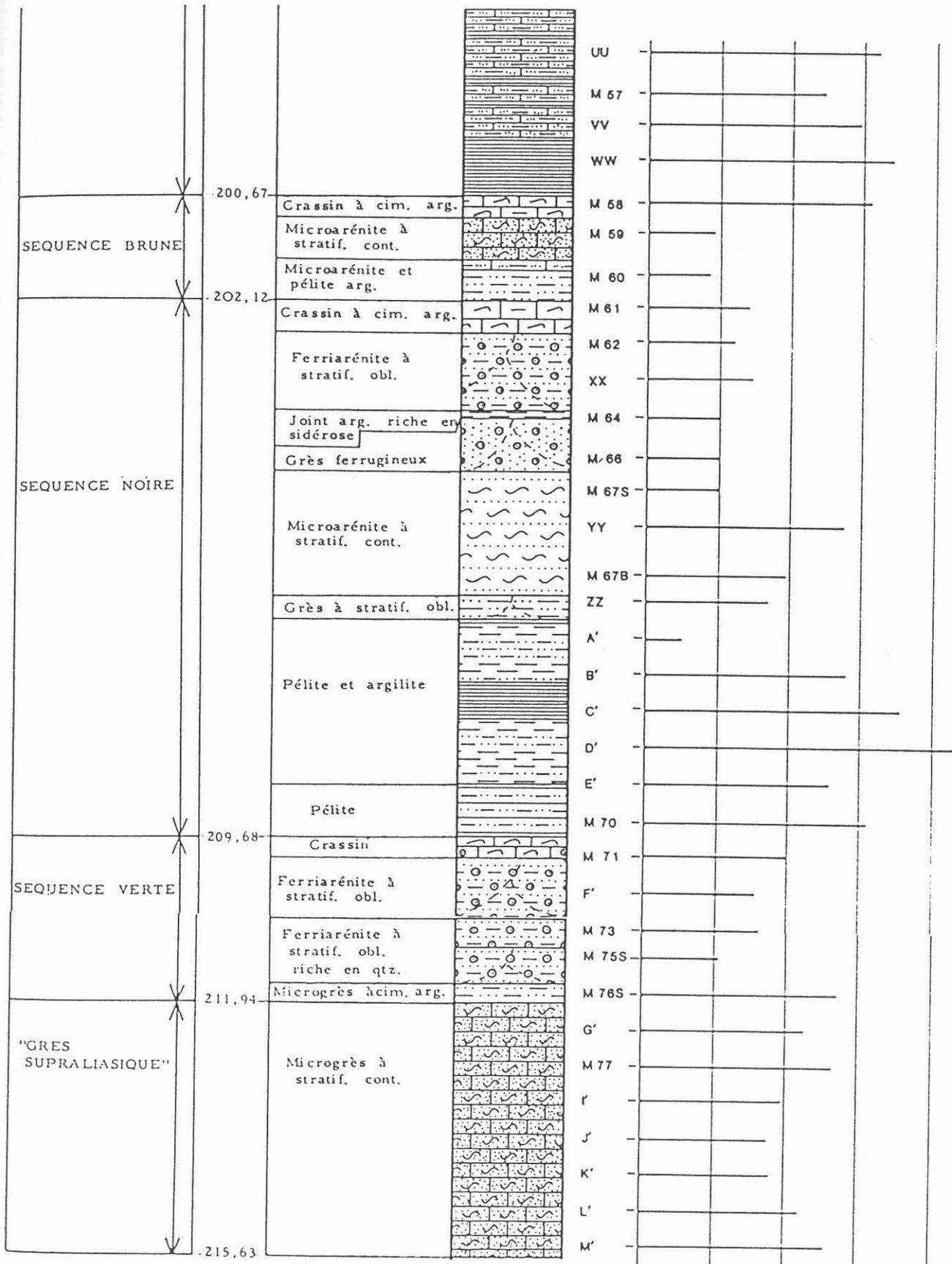


Fig. 2.2 : (suite)

pauvres en matière organique (COT < 0,50 %), toute influence du CaCO₃ même minime peut contribuer à une fluctuation plus ou moins importante des valeurs des IO.

Enfin nous soulignons qu'il peut y avoir, mis à part l'état d'une matière organique oxydée, la combinaison des trois facteurs concourant à l'élévation des valeurs des IO (par exemple une ferriarénite oxydée riche en calcaire et à plages argileuses contenant de la sidérose), ou de deux facteurs (ferriarénite chloriteuse à sidérose et coquilles calcaires).

3 - CONCLUSION

Les éléments retenus dans cette partie ont été extraits des caractéristiques présentées par la matière organique dans le sondage de Malavillers.

En résumé, il apparaît que la matière organique tout au long de ce sondage, comme le montre certaines zones particulières à l'intérieur des séquences, présente une étroite relation avec la fraction argileuse dont l'abondance se corrèle avec un enrichissement conséquent en carbone organique. Ce qui semble indiquer que la matière organique est liée aux apports détritiques. Son plus haut degré de maturation la situe au début de la zone à huile, marquant ainsi son caractère peu évolué. Le potentiel pétrolier des roches contenant cette matière organique est inférieure à 0,5 mg HC/g roche ce qui leur confère le caractère de roches mères pauvres de pétrole. Les valeurs des IO semblent indiquer une relative richesse en oxygène de la matière organique, aussi, pour la caractérisation de son type d'appartenance, nous avons préféré l'utilisation du diagramme IH-Tmax lequel indique sa filiation au type III (Fig. 2.3).

IV - RELATION FRACTION MINERALE - MATIERE ORGANIQUE FOSSILISEE

La liaison apparente qui existe entre l'abondance en argile et la richesse relative en carbone organique nous a conduit à déterminer les différents types de minéraux argileux rencontrés dans les deux sondages.

A - ANALYSE DE LA FRACTION ARGILEUSE

Vingt et un échantillons ont été analysés par diffraction RX. Treize d'entre eux proviennent du sondage de Malavillers et huit de Chavigny-Vandoeuvre.

1 - Résultats

Dans le sondage de Malavillers, la fraction argileuse montre les associations chlorite ferrifère-illite (Fig. 2.4 b) et chlorite ferrifère-chlorite magnésienne-illite (Fig. 2.4 c). Très souvent, la chlorite ferrifère est prédominante.

Les minéraux argileux du sondage de Chavigny-Vandoeuvre montrent également les deux types d'associations déjà signalées ci-dessus. Cependant, deux échantillons parmi les huit analysés, ne contenaient que de l'illite (Fig. 2.4 a).

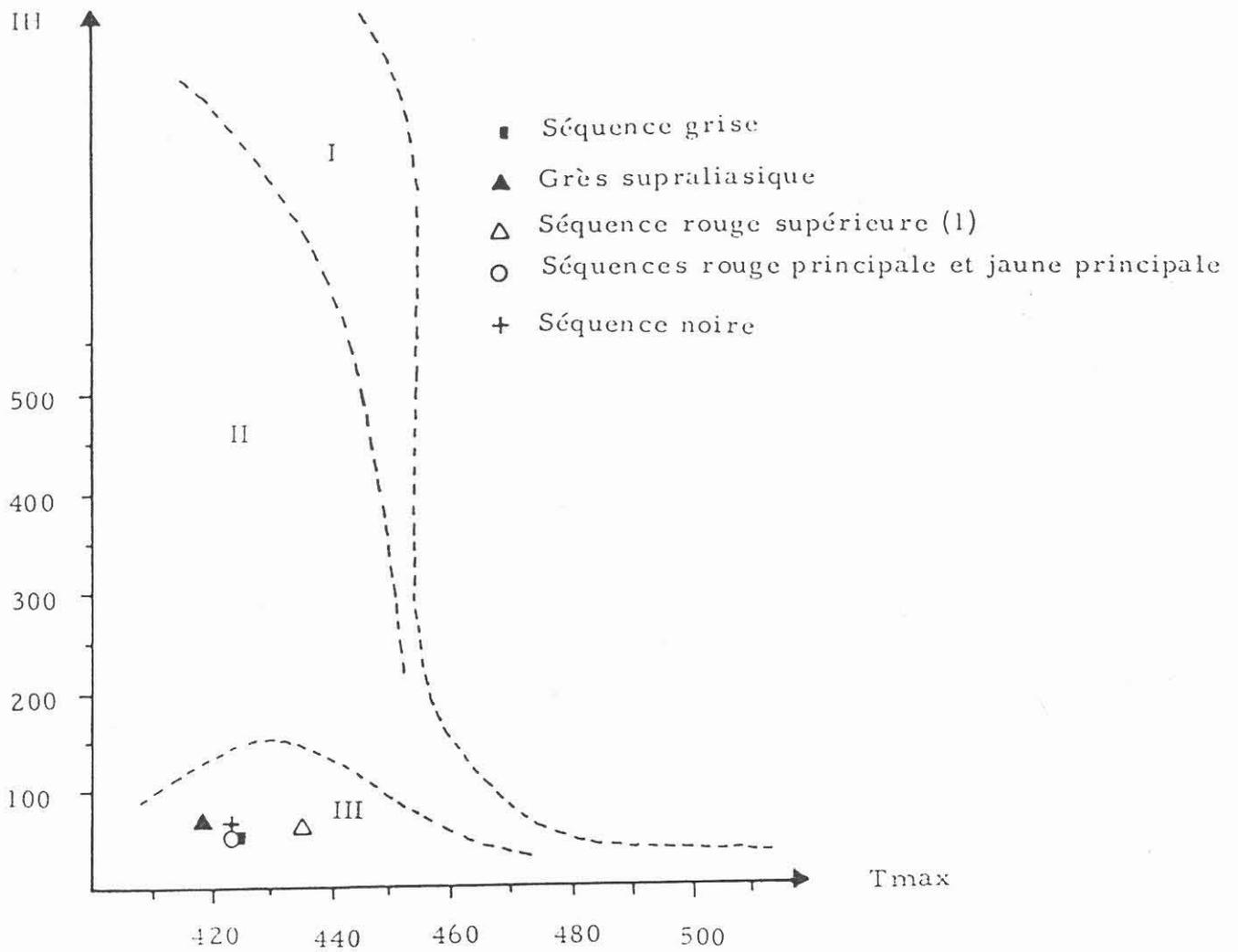
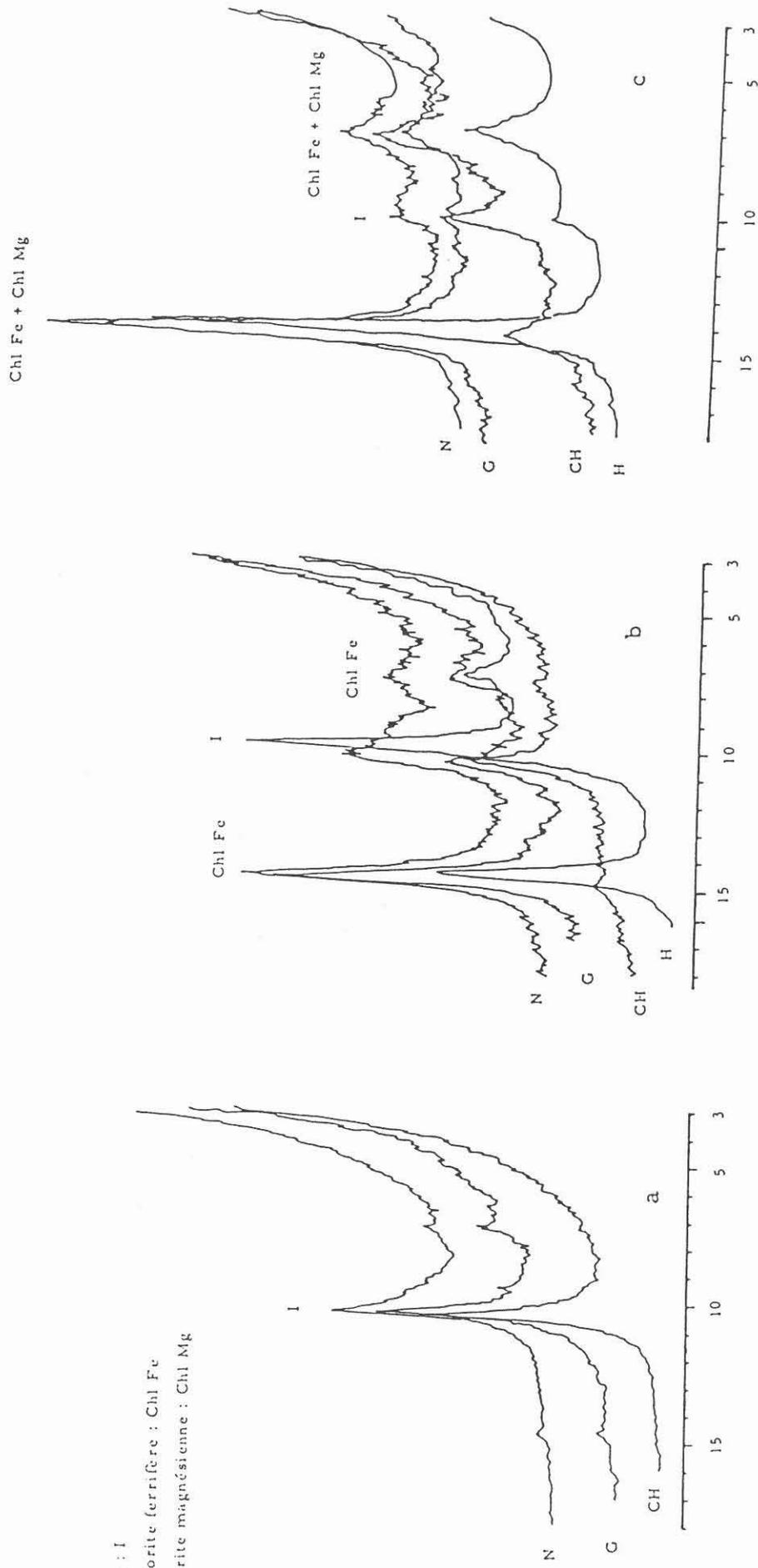


Fig. 2.3 : Caractérisation du type de matière organique dans des groupes d'échantillons de Malavillers appartenant à quelques séquences de la formation ferrifère et au " Grès supraliasique ".



Traitements : N : nature ; G : glycolé ; CH : chauffé à 490° C ; H : hydrazine

Fig. 2.4: Diffractogrammes caractéristiques des associations de minéraux argileux des sondages de Chavigny-vandœuvre (Nancy) et de Malavillers (Amermont).

2 - Conclusion

En résumé on peut retenir que :

- l'illite est partout présente dans les deux sondages,
- l'illite peut représenter à elle seule la totalité de la fraction argileuse de certains échantillons provenant de Chavigny-Vandoeuvre,
- l'association chlorite ferrifère-illite est la plus répandue dans les deux sondages,
- l'association chlorite ferrifère-chlorite magnésienne-illite existe également dans les deux sondages. Dans cette association, la chlorite ferrifère est largement prédominante sur les deux autres minéraux. La présence de la chlorite magnésienne dans le mélange est révélée par le traitement "chauffé" du fait de la persistance du pic à 7 Å.

B - APPLICATION DE L'ANALYSE FACTORIELLE A DES ECHANTILLONS APPARTENANT A DES NIVEAUX PARTICULIERS

Les minéraux constitutifs de la fraction argileuse ayant été identifiés, nous avons sélectionné des échantillons sur la base de certains critères en vue de saisir le comportement du carbone organique par rapport aux autres éléments chimiques exprimés sous forme d'oxydes. Cependant, certains éléments de peu d'importance [Na_2O , TiO_2 , CaO , H_2O (P.F.)] n'ont pas été figurés dans les analyses chimiques afin d'avoir un nombre d'analyses supérieur à celui des variables (éléments chimiques), critère qui influe de façon importante sur la fiabilité des coefficients de corrélation.

1 - Les couches minéralisées du sondage de Chavigny-Vandoeuvre

Les douze échantillons retenus (Tableau 2.4) appartiennent aux différentes couches minéralisées et dans leur quasi totalité, ils répondent au critère $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0,60$ qui leur confère le caractère oxydé.

La matrice de corrélations (Tableau 2.4) montre une très bonne corrélation entre FeO et MgO ($r = + 0,944$), que C. org. est très bien corrélé avec FeO ($r = + 0,776$) et MgO ($r = + 0,723$). Ces faits montrent que la matière organique est étroitement liée à la phase argileuse chlorite.

Les facteurs F_1 et F_2 (Tableau 2.4) contribuent à 74,55 % à la variance. L'analyse factorielle suivant les axes $F_1 - F_2$ (Fig. 2.5) montre trois groupes d'éléments :

- $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{MnO} - \text{C. org.}$, lequel traduit ce qui a déjà été signalé plus haut,
- $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, qui montre la présence de l'illite qui contient des débris d'éléments phosphatés,
- Fe_2O_3 , qui traduit la présence des oolithes de goethite.

2 - Les niveaux oxydés de Malavillers

Nous avons sélectionné dix huit échantillons (Tableau 2.5) dont la presque totalité répond au critère $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0,60$.

L'analyse factorielle (Fig. 2.6) suivant les axes $F_1 - F_2$, et dont les facteurs F_1 et F_2 contribuent à 80,42 % à la variance, montrent quatre regroupements des différents éléments :

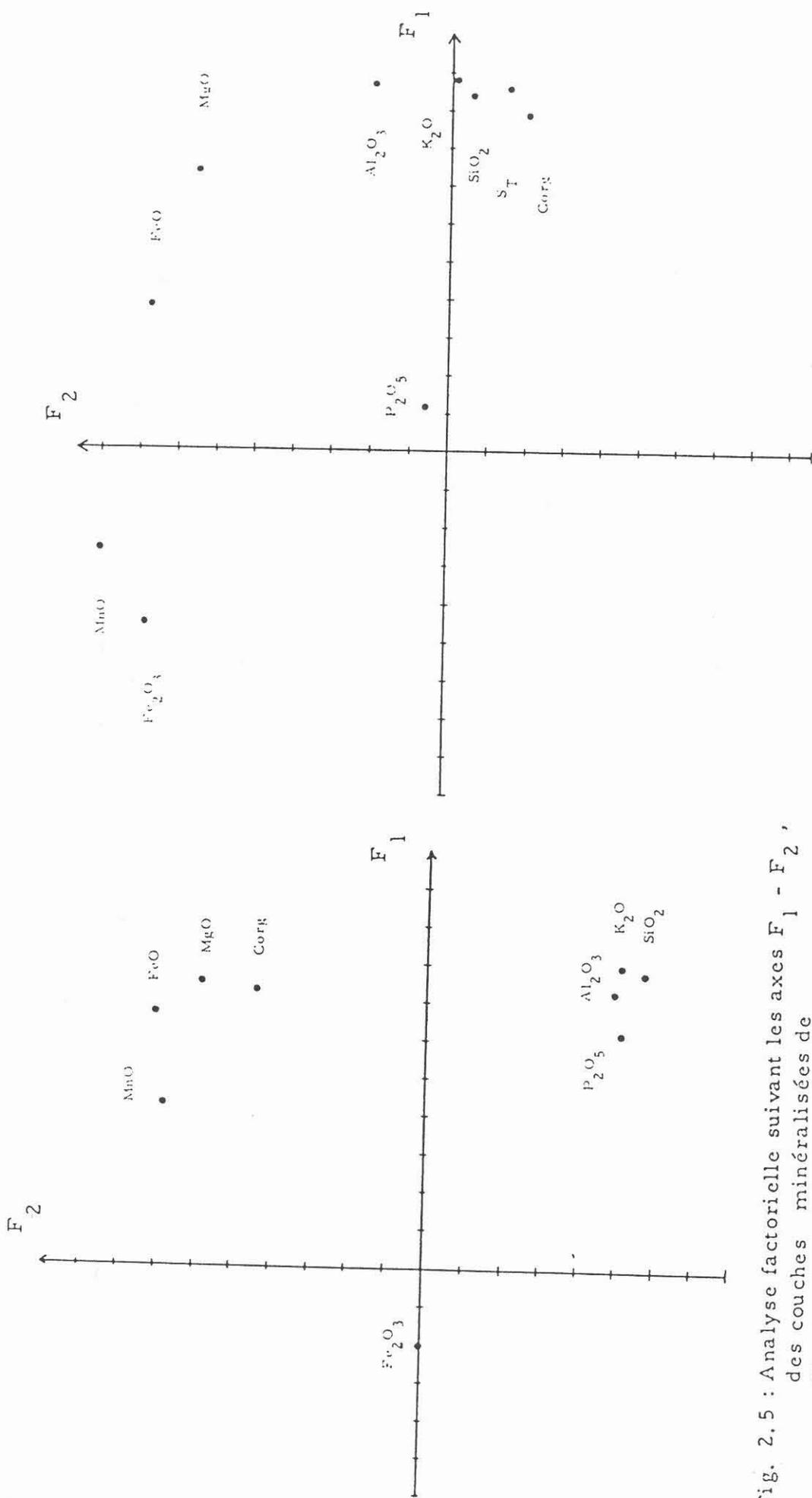


Fig. 2.5 : Analyse factorielle suivant les axes F₁ - F₂ ,
des couches minéralisées de
Chavigny - Vandoeuvre.

Fig. 2.6 : Analyse factorielle suivant les axes F₁ - F₂ ,
des niveaux oxydés de Malavillers.

Séquences	Rouge supérieur (1)	Rouge principale et Jaune principale	Grise	Noire	Grès supraliasique
Paramètres					
T max (° C)	(1) 449 (2) 435 (3) 429	447 423 401	428 425 423	425 423 422	426 419 398
S ₁ (mg HC/g) roche	0,59 0,41 0,23	0,81 0,38 0,22	0,39 0,31 0,27	0,50 0,28 0,19	0,49 0,30 0,19
S ₂ (mg HC/g) roche	0,29 0,25 0,20	0,55 0,30 0,18	0,34 0,24 0,20	0,42 0,36 0,30	0,41 0,32 0,22
IP	0,67	0,66	0,60	0,57	0,70
S ₁	0,62	0,57	0,56	0,43	0,48
S ₁ + S ₂	0,55	0,48	0,52	0,32	0,39
COT (%)	0,43 0,39 0,35	0,84 0,58 0,34	0,62 0,51 0,47	0,85 0,57 0,39	0,53 0,43 0,35
IH (mg HC/g COT)	74 62 51	66 50 41	69 48 33	76 64 49	97 74 43
IO (mg CO ₂ /g COT)	588 477 313	417 222 93	290 229 192	277 213 83	345 256 155
Lithologie	Microarénite à stratif. contournée	Pélite et argillite	Argile et Pélite argileuse	Microarénite à strat. cont. et pélite et argillite	Microgrès à stratification contournée
Echantillons (nombre)	M23, K, L, N (4)	Z, AA, BB, CC, DD, FF, GG, M43 (8)	SS, TT, M56 M57, M 58 (5)	YY, M67 B B', D', E' (5)	G', H', I', J' K', M' (6)

Tableau 2.3 - Moyennes analytiques de certains paramètres de la pyrolyse Rock-Eval de quelques groupes d'échantillons du sondage de Malavillers appartenant à des séquences de la formation ferrifère et au grès supraliasique.

(1) : valeur maximale ; (2) : valeur moyenne ; (3) : valeur minimale.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
K9	20,23	6,64	28,22	1,38	0,98	1,12	0,13	0,68	0,16
K12	4,78	2,92	27,60	0,75	0,19	0,94	0,13	0,22	0,12
K13	20,73	7,84	29,83	1,67	2,01	1,27	0,18	0,87	0,23
K15	17,45	7,28	29,25	8,46	0,99	1,68	0,18	0,72	0,26
K17 B	17,06	7,95	47,51	1,46	1,20	1,05	0,24	0,75	0,19
K19	27,38	10,43	30,49	2,50	1,41	1,78	0,13	1,07	0,21
K22	19,46	6,77	36,08	4,34	1,19	1,28	0,19	0,80	0,21
K25	22,30	9,07	29,06	13,03	1,21	2,16	0,22	1,19	0,28
K35	19,02	7,01	28,07	18,57	0,93	2,67	0,31	0,62	0,36
K42	15,24	6,68	32,01	17,03	1,03	3,05	0,26	0,66	0,23
K48	18,71	7,19	31,68	12,30	0,88	2,43	0,20	0,91	0,30
K51	25,67	7,26	21,03	11,79	2,61	2,27	0,17	1,07	0,34

Moyennes et écarts-types

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
m	19,00	7,25	30,90	7,77	1,22	1,81	0,20	0,80	0,24
e-t	5,42	1,68	6,02	6,28	0,58	0,67	0,05	0,25	0,07

Matrice de corrélations

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
Si	1,000								
Al	0,868	1,000							
Fe3	-0,167	0,161	1,000						
Fe2	0,135	0,100	-0,310	1,000					
P	0,738	0,503	-0,248	0,049	1,000				
Mg	0,256	0,235	-0,322	0,944	0,136	1,000			
Mn	-0,035	0,111	0,294	0,730	-0,058	0,612	1,000		
K2	0,892	0,860	-0,089	0,196	0,683	0,298	-0,003	1,000	
C. org.	0,509	0,369	-0,361	0,776	0,484	0,723	0,563	0,503	1,000

Valeurs propres

4,19734	2,51246	1,35375	0,50209	0,19082
---------	---------	---------	---------	---------

Contribution des facteurs à la variance (%)

46,6372	27,9163	15,0417	5,5787	2,1202
---------	---------	---------	--------	--------

Contributions cumulées (%)

46,63716	74,55343	89,59515	95,17389	97,29410
----------	----------	----------	----------	----------

Tableau 2.4 : Analyses chimiques et matrice des corrélations des couches minéralisées de Chavigny - Vandoeuvre.

- le groupe C. org. - ST - SiO₂ - K₂O - Al₂O₃ traduit le fait que la matière organique fossilisée est liée à l'illite dans laquelle la pyrite [Soufre total (ST)] se développe à partir de particules organiques.

- le groupe Fe₂O₃ - MnO montre l'étroite relation entre le fer ferrique et le manganèse dans les oolithes de goethite qui caractérisent les niveaux oxydés,

- le groupe FeO - MgO traduit l'existence de la chlorite qui en lames-minces s'exprime sous forme de matrice ou de ciment pelliculaire vert entourant les éléments.

- P₂O₅ traduit la présence de débris d'éléments phosphatés.

3 - Les niveaux réduits de Malavillers

Les échantillons retenus dans ces niveaux sont au nombre de treize (Tableau 2.6). Leur caractère réduit se traduit par la caractéristique $Fe^{2+}/Fe^{3+} \geq 1$.

Le dosage du carbone organique à l'opposé des niveaux précédemment étudiés n'a pas été réalisé par pyrolyse Rock-Eval mais au carmographe afin d'éviter toute influence de la destabilisation précoce de la sidérose, dont ces niveaux sont riches, sur cette mesure.

L'analyse factorielle suivant les axes F₁ - F₂ (Fig. 2.7), et dont les deux facteurs contribuent à 66,13 % à la variance, montre trois groupes d'éléments :

- K₂O - Al₂O₃ - C. org., reflet de l'association étroite de la matière organique fossilisée avec l'illite,

- FeO - MnO - MgO, qui représente la sidérose laquelle se développe en corrodant le quartz, tel qu'on peut l'observer en lames-minces. Ce développement de la sidérose au détriment du quartz est semble-t-il à l'origine des forts coefficients de corrélation négatifs (Tableau 2.6) entre : FeO et SiO₂ ($r = - 0,796$), MgO et SiO₂ ($r = - 0,784$), MnO et SiO₂ ($r = - 0,630$).

- SiO₂ - Fe₂O₃ - ST - P₂O₅. Ce groupe d'éléments est fort complexe du fait que la majeure partie de ces échantillons sont touchés par des phénomènes diagénétiques importants révélés lors de l'étude en lames-minces :

* le développement de la pyrite au détriment des oolithes de chlorite, de bioclastes calcaires, de la sidérose,

* le développement de la sidérose par corrosion du quartz.

L'étude au M.E.B. a révélé :

* la néoformation de cristaux d'apatite dans des oolithes de chlorite,

* la présence de phosphore (P) à l'état diffus dans la pyrite.

Tous ces éléments font que l'interprétation de ce groupe soit assez difficile. Cependant, le fait le plus important à retenir est le lien entre la matière organique et l'illite.

C - CONCLUSION

La matière organique fossilisée est intimement liée à :

- la chlorite dans le sondage de Chavigny-Vandoeuvre,

- l'illite dans le sondage de Malavillers.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
M9	9,59	2,54	21,93	3,48	1,77	0,06	1,29	0,17	0,11	0,18
M12	10,85	2,98	26,32	3,25	1,16	0,04	1,23	0,16	0,10	0,22
M15	14,72	3,43	19,58	5,28	0,80	0,13	1,26	0,14	0,15	0,37
M16	9,77	1,77	15,96	2,80	1,23	0,05	0,99	0,11	0,08	0,23
M18	7,89	2,49	19,09	2,98	0,84	0,03	0,98	0,13	0,03	0,18
M22	8,74	2,41	12,69	6,60	0,67	0,19	1,03	0,12	0,12	0,27
M25	9,30	3,55	17,47	5,59	1,06	0,15	1,44	0,12	0,17	0,21
M33	8,10	4,83	42,94	11,29	1,38	0,05	2,24	0,31	0,14	0,09
M39	13,71	4,06	18,99	10,30	1,02	0,04	1,81	0,23	0,26	0,21
M43	40,24	9,63	17,19	9,33	0,49	0,56	2,21	0,13	1,50	0,80
M45	5,22	2,65	21,72	5,60	0,81	0,03	1,34	0,23	0,12	0,20
M48	5,74	3,16	26,87	7,00	1,02	0,03	1,56	0,26	0,09	0,17
M53	20,36	4,16	11,01	5,67	0,83	0,21	1,44	0,15	0,43	0,29
M54	24,76	5,83	13,28	5,89	2,74	0,37	1,81	0,14	0,73	0,27
M55	29,17	6,79	14,97	6,37	0,86	0,36	1,91	0,14	0,96	0,39
M56	34,39	8,53	11,79	5,94	0,87	0,56	1,93	0,15	1,37	0,47
M58	36,50	7,32	13,11	7,07	2,28	0,53	2,06	0,16	1,08	0,62
M59	30,43	4,48	21,17	4,96	0,84	0,08	1,65	0,24	0,52	0,18

Moyennes et écarts-types

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
m	17,75	4,48	19,23	6,08	1,15	0,19	1,57	0,17	0,44	0,30
e-t	11,37	2,20	7,31	2,30	0,56	0,19	0,40	0,06	0,46	0,17

Matrice de corrélations

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
Si	1,000									
Al	0,900	1,000								
Fe3	-0,463	-0,246	1,000							
Fe2	0,219	0,480	0,327	1,000						
P	0,107	0,082	-0,018	-0,046	1,000					
ST	0,874	0,905	-0,543	0,251	0,180	1,000				
Mg	0,659	0,844	0,173	0,768	0,218	0,609	1,000			
Mn	-0,234	-0,084	0,764	0,522	0,009	-0,406	0,384	1,000		
K2	0,947	0,968	-0,439	0,308	0,070	0,946	0,716	-0,237	1,000	
C.org.	0,809	0,805	-0,486	0,231	-0,046	0,874	0,482	-0,437	0,853	1,000

Valeurs propres

	5,48153	2,56095	1,04994	0,38415	0,28170
--	---------	---------	---------	---------	---------

Contribution des facteurs à la variance (%)

	54,8153	25,6095	10,4994	3,8415	2,8170
--	---------	---------	---------	--------	--------

Contributions cumulées (%)

	54,81533	80,42487	90,92430	94,76577	97,58278
--	----------	----------	----------	----------	----------

Tableau 2.5 : Analyses chimiques et matrice des corrélations des niveaux oxydés de Malavillers.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
M62	24,73	2,37	7,81	12,94	1,00	0,10	2,46	0,29	0,08	0,12
M63	55,40	9,26	8,65	9,81	0,39	0,88	2,49	0,16	1,11	0,60
M64	6,40	2,82	6,60	43,32	0,44	0,54	3,61	0,61	0,28	0,25
M65	50,70	3,67	9,92	11,32	2,51	2,81	2,47	0,22	0,10	0,17
M66	45,46	2,61	4,42	16,51	1,27	0,48	2,21	0,35	0,08	0,09
M67 S	26,09	3,80	5,00	31,05	0,76	0,14	2,98	0,56	0,35	0,18
M67 B	41,30	5,76	6,68	14,96	1,65	0,43	2,28	0,34	0,63	0,32
M68	51,10	5,37	8,12	14,08	2,20	1,12	2,61	0,28	0,29	0,14
M69 S	23,87	4,48	5,38	31,44	1,64	0,33	3,67	0,65	0,45	0,25
M71	16,17	5,00	7,77	21,82	1,63	0,07	3,88	0,33	0,28	0,28
M73	16,45	5,14	11,13	25,16	2,62	0,89	4,11	0,35	0,23	0,14
M74	16,49	4,78	7,68	25,11	0,68	1,22	3,96	0,35	0,44	0,27
M76 S	28,57	3,04	3,07	26,74	0,54	1,30	2,48	0,41	0,40	0,21

Moyennes et écarts-types

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
m	30,98	4,47	7,09	21,87	1,33	0,79	3,02	0,38	0,36	0,23
e-t	15,37	1,75	2,15	9,42	0,75	0,71	0,69	0,14	0,26	0,13

Matrice de corrélations

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	ST	MgO	MnO	K ₂ O	C. org.
Si	1,000									
Al	0,411	1,000								
Fe3	0,079	0,413	1,000							
Fe2	-0,796	-0,381	-0,366	1,000						
P	0,220	0,021	0,568	-0,327	1,000					
ST	0,416	0,037	0,355	-0,300	0,347	1,000				
Mg	-0,784	0,036	0,294	0,621	0,100	-0,188	1,000			
Mn	-0,630	-0,442	-0,536	0,897	-0,242	-0,425	0,424	1,000		
K2	0,292	0,857	0,001	-0,140	-0,407	-0,087	-0,079	-0,171	1,000	
C.org.	0,211	0,824	0,116	-0,138	-0,425	-0,044	0,002	-0,230	0,938	1,000

Valeurs propres

	3,93305	2,67992	1,82116	0,73228	0,52787
--	---------	---------	---------	---------	---------

Contribution des facteurs à la variance (%)

	39,3305	26,7992	18,2116	7,3228	5,2787
--	---------	---------	---------	--------	--------

Contributions cumulées (%)

	39,33052	66,12976	84,34140	91,66418	96,94285
--	----------	----------	----------	----------	----------

Tableau 2.6 : Analyses chimiques et matrice des corrélations des niveaux réduits de Malavillers.

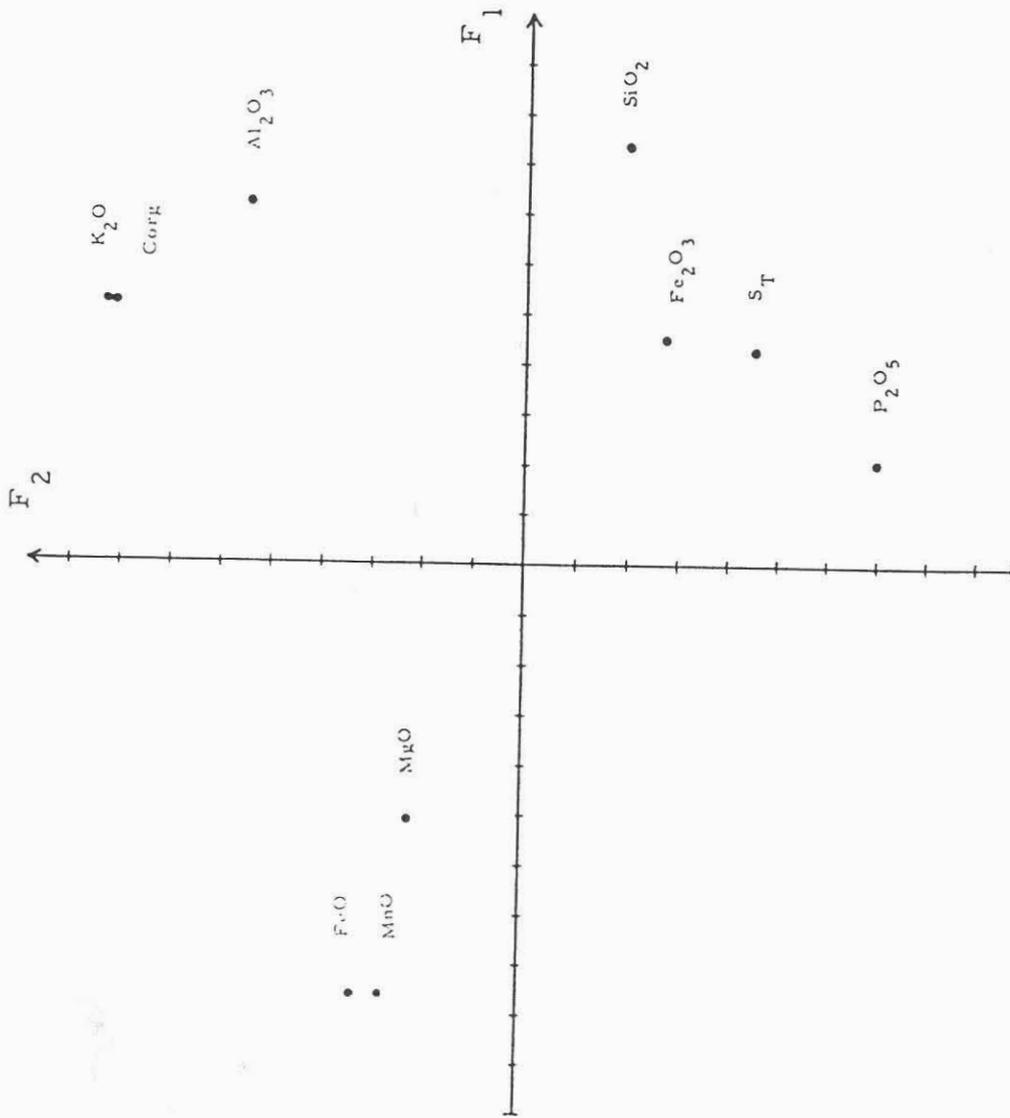


Fig. 2.7 : Analyse factorielle suivant les axes F₁ - F₂, des niveaux réduits de Malavillers.

TROISIEME CHAPITRE

ANALYSE ELEMENTAIRE ET PYROLYSE DES KEROGENES

I - GENERALITES

I - CLASSIFICATION DES MATIERES ORGANIQUES

Le kérogène est la fraction de la matière organique sédimentaire insoluble dans les solvants organiques usuels (Chloroforme, benzène ...) (DURAND, 1980).

L'analyse élémentaire, à travers la composition atomique des trois principaux éléments (C, H, O) constitutifs des matières organiques, exprimée sous la forme des rapports H/C et O/C, permet la classification des kérogènes en vue de déterminer leurs origine et évolution (DURAND *et al.*, 1972 ; DURAND *et al.*, 1973 ; TISSOT *et al.*, 1974 ; TISSOT *et al.*, 1978 ; DURAND *et al.*, 1980 a), sur le modèle établi par VAN KREVELEN (1961) pour les macéraux (Alginites, exinites et vitrinites) des charbons. Cette classification relève de l'étude faite à partir de formations dans lesquelles on a suivi en fonction de la profondeur, c'est-à-dire de la diagenèse thermique l'évolution de la composition de matières organiques ayant une origine déterminée et reconnue.

Fondamentalement, trois chemins d'évolution auxquels correspondent trois types ou lignées de matières organiques de natures différentes ont donc été définis (Fig. 3.2 et 3.3) :

- le type I correspond à des matières organiques d'origine algale et microbienne. Il a été défini à partir de la formation des Green River Shales du bassin de Uinta aux Etats Unis. Ce type est caractérisé à l'origine par un rapport O/C faible et un rapport H/C élevé (FORSMAN *et al.*, 1958 ; MARCHAND *et al.*, 1969 ; TISSOT *et al.*, 1978) ;

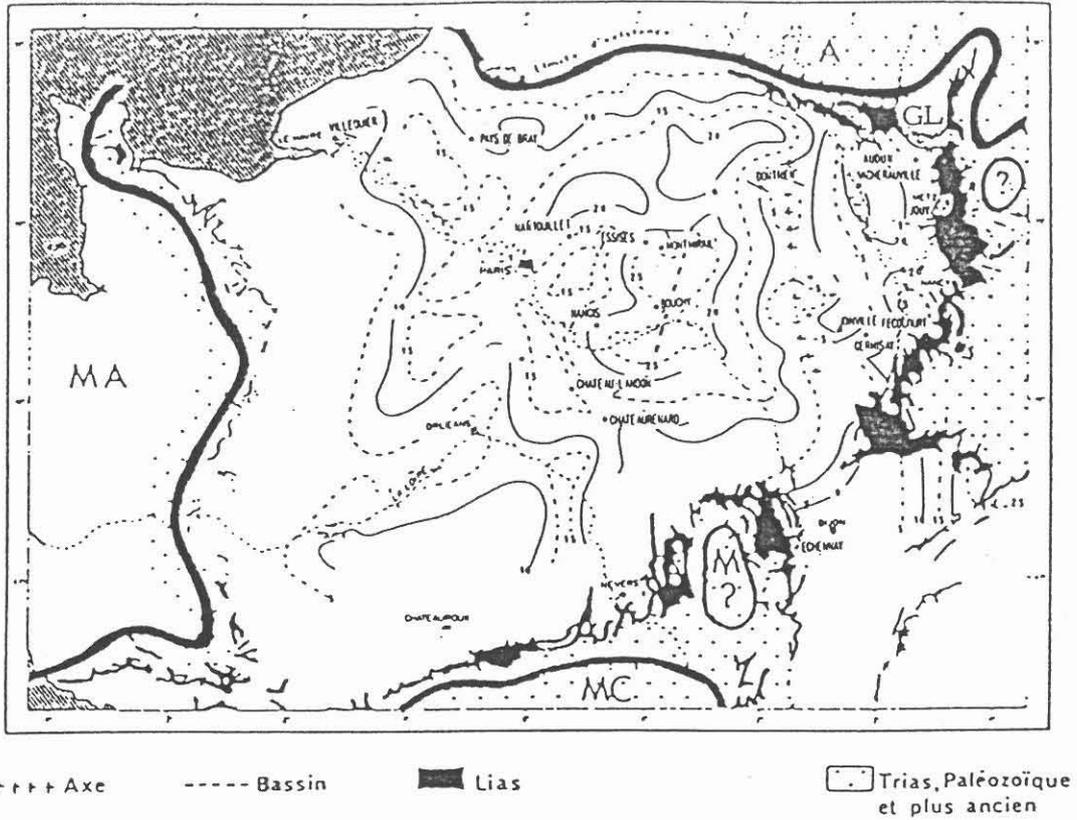
- le type II correspond aux matières organiques d'origine marine, mélange de phytoplancton et de microorganismes (bactéries). Il a été défini à partir des schistes du Toarcien inférieur du bassin de Paris et des schistes du Silurien du Sahara (en Algérie et en Libye). Il est caractérisé par des rapports H/C et O/C respectivement plus bas et plus élevé que ceux de la matière organique du type I (TISSOT *et al.*, 1971 ; DURAND *et al.*, 1972 ; TISSOT *et al.*, 1978) ;

- le type III concerne des matières organiques issues essentiellement de débris de végétaux supérieurs et de matières humiques d'origine continentale. Défini dans le Crétacé supérieur de la série deltaïque de Logbaba (bassin de Douala, Cameroun). Le kérogène présente un rapport H/C initial relativement faible, inférieur à 1 habituellement, et un rapport O/C fort, souvent supérieur à 0,2 (DURAND *et al.*, 1976 ; HUC *et al.*, 1977 ; TISSOT *et al.*, 1978).

2 - COMPOSITION CHIMIQUE DES KEROGENES

On peut considérer les kérogènes, d'après les travaux de TISSOT *et al.* (1978) comme constitués d'édifices moléculaires tridimensionnels comprenant des noyaux reliés entre eux par des chaînes. Les noyaux sont formés de cycles aromatiques qui constituent les unités de base des kérogènes dont le degré d'organisation augmentera avec l'enfouissement. Ces noyaux sont unis entre eux essentiellement par des ponts aliphatiques $[(-CH_2)_n]$ ou oxygénés (azotés, soufrés ...). Des fonctions polaires (OH, COOH ...) sont souvent fixées à la périphérie des noyaux ou en substitution sur les chaînes.

La composition globale des kérogènes varie en fonction de la nature des êtres vivants qui ont généré ces particules organiques et de l'histoire géologique, au sens le plus large du terme, de ces particules organiques.



A: Massif Ardenno-Rhénan, GL: Golfe du Luxembourg,
 MA: Massif Armoricain, MC: Massif Central, M: Morvan.

Fig. 3.1 : Limites d'existence et affleurements du Lias à l'EST du bassin de Paris. (D'après HUC, 1978)

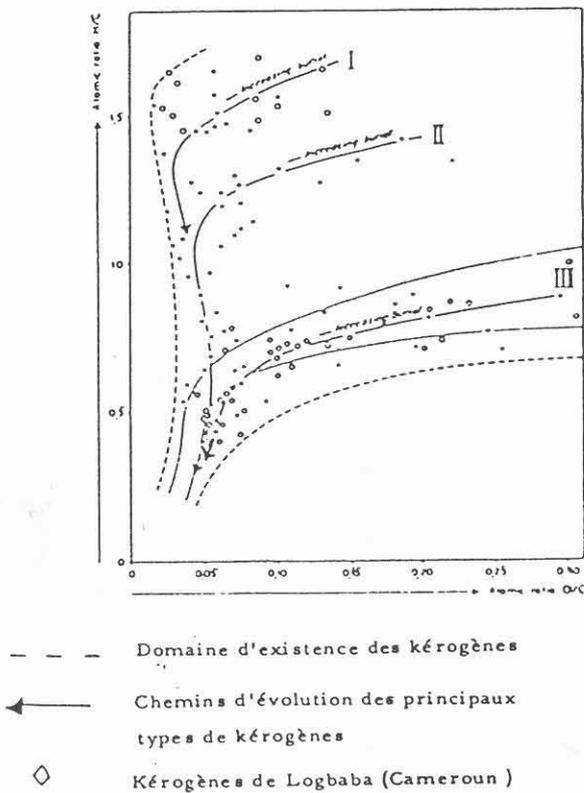


Fig. 3.2 : Situation des kérogènes de Logbaba dans un diagramme H/C-O/C. (D'après TISSOT et al., 1978)

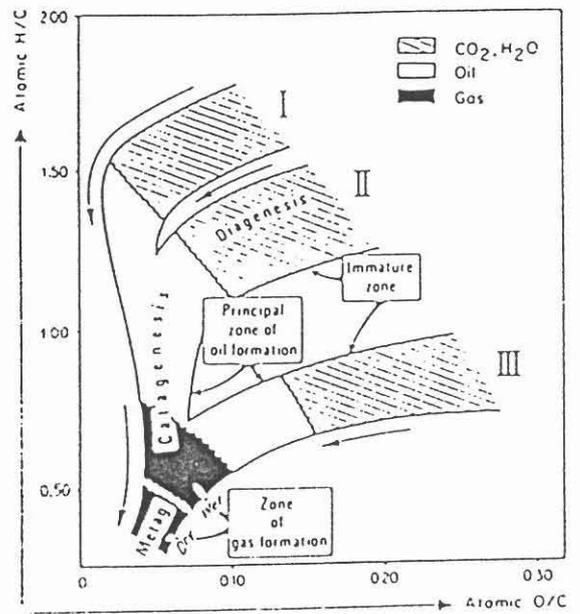


Fig. 3.3 : Les principaux produits générés par les kérogènes au cours de leur évolution. (D'après TISSOT et al., 1978)

a - Marques d'origine des particules organiques

Les traits de la composition chimique des matières organiques vivantes qui ont été à l'origine des particules organiques se retrouvent au mieux dans les valeurs des rapports H/C et O/C des particules venant d'être produites :

- les kérogènes de type I sont riches en structures aliphatiques et possèdent donc un nombre de noyaux aromatiques et de ligands oxygénés relativement faible (rapports H/C élevés, O/C faibles),

- dans les kérogènes de type II, les noyaux aromatiques sont plus nombreux que dans le type I mais les chaînes aliphatiques et les structures cycliques (hydrocarbures) sont très abondantes (valeurs des rapports H/C et O/C "moyennes"),

- la structure des kérogènes de type III est très aromatique et les chaînes aliphatiques y sont relativement peu représentées (rapports H/C faibles, O/C élevés) (Fig. 3.4).

b - Marques d'évolution de la composition chimique des particules organiques au cours de leur histoire géologique

Le type fondamental d'évolution subie par les particules organiques après leur dépôt dans un bassin sédimentaire est celui qu'elles subissent au cours de l'enfouissement c'est-à-dire au cours de leur diagenèse thermique. Leur composition varie donc progressivement selon les voies indiquées dans le diagramme de VAN KREVELEN. Globalement et d'une manière très générale on assiste à une perte d'atomes d'oxygène, d'hydrogène et de carbone à des taux relatifs sur lesquels renseigne le mouvement, de la droite vers la gauche, des courbes I, II et III (Fig. 3.2 et 3.3). Le grand intérêt du diagramme de VAN KREVELEN est précisément de fournir ce type d'information pour trois grands types très fondamentaux de matières organiques.

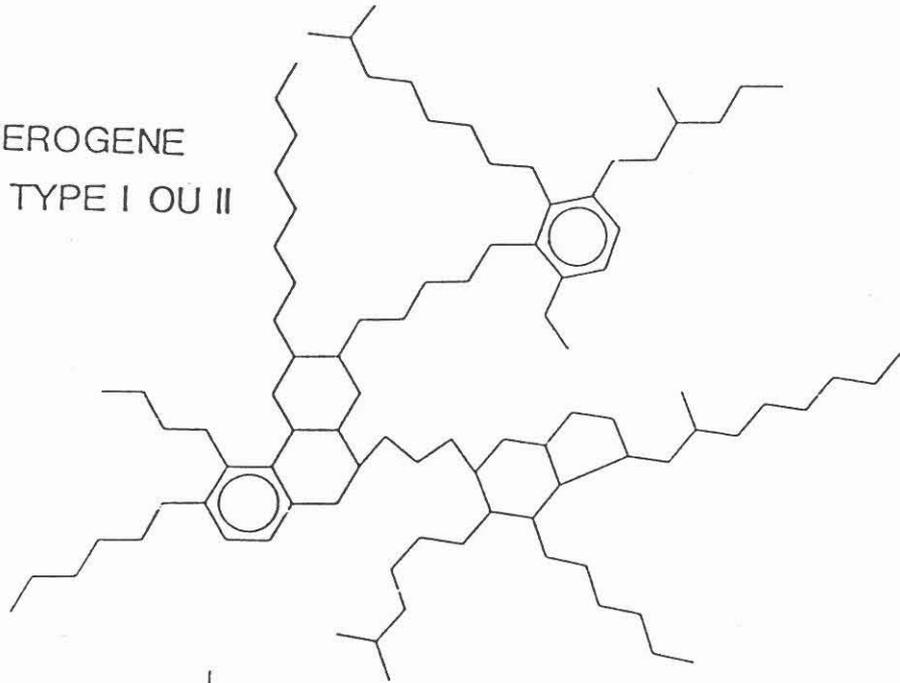
Mais des processus autres que l'évolution thermique peuvent affecter la composition des particules organiques au cours de leur histoire. En fonction de leur effet sur les teneurs relatives en H, O et C, la position des points représentatifs de la composition des particules s'écartera plus ou moins gravement des courbes I, II ou III correspondant à la lignée biochimique d'origine de la particule, rendant alors difficile et, parfois impossible le rattachement d'un type de particules à sa lignée d'origine c'est-à-dire l'utilisation du diagramme de VAN KREVELEN d'une manière univoque.

Les processus les plus importants de ce point de vue sont ceux d'oxydo-réduction et de biodégradation. Les effets de ces processus sur la composition des particules peuvent être très variés et nous nous en tiendrons donc à la seule évocation des effets globaux des processus d'oxydo-réduction. Ceux-ci se traduisent par un enrichissement relatif en atomes d'oxygène ou une perte relative en atomes d'hydrogène dans le cas de processus d'oxydation et par des phénomènes inverses dans le cas de processus de réduction. Le déplacement des points représentatifs de la composition des particules est alors aisé à comprendre dans un diagramme de VAN KREVELEN (H/C, O/C).

Les effets de la biodégradation sont en général assimilables à des effets d'oxydation mais leur expression est très variée en fonction des types de populations microbiennes mises en jeu.

Enfin, à côté de ces effets de nature chimique, d'autres processus de nature géodynamique sont à même de rendre difficile, voire impossible l'interprétation de la position d'un point représentatif de la composition d'un kérogène globalement extrait d'un sédiment. Il s'agit avant tout des processus de mélange ou de remaniement ou de disparition que peuvent subir les particules organiques élémentaires au cours de leur histoire géologique. Dans le cas d'un mélange par exemple, les points représentatifs sont plus ou moins dispersés dans le champ du diagramme

KEROGENE
DE TYPE I OU II



KEROGENE
DE TYPE III

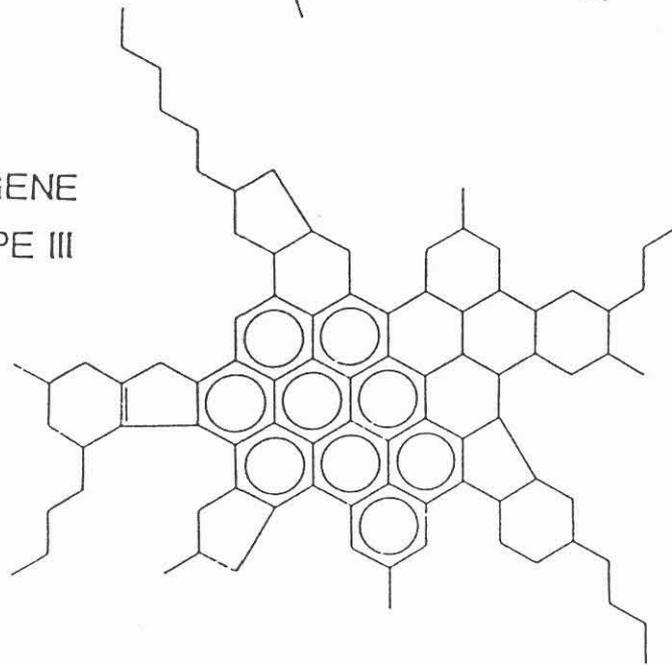


Fig. 3.4: Structures schématiques des kérogènes de types I ou II et III. (D'après HUNT , 1979)

(H/C, O/C) et le rattachement des particules à des lignées d'origine est alors ambigu ou aventureux.

3 - ANALYSE DES KEROGÈNES PAR LA PYROLYSE ROCK-EVAL

Lorsque, pour un échantillon de roche brute, la teneur en carbone organique total mesurée par pyrolyse Rock-Eval est faible, c'est-à-dire inférieure à 0,50 % ce qui est le cas pour la quasi totalité des échantillons que nous avons étudiés (Tableau 3.3), l'analyse du kérogène extrait permet de s'affranchir de l'effet de matrice minérale qui rend difficile la détermination de la lignée d'appartenance des particules organiques. L'analyse par pyrolyse Rock-Eval du kérogène extrait peut donc permettre de caractériser l'origine des matières organiques à travers le diagramme IH - IO sur lequel sont représentés les trois lignées d'évolution des matières organiques et qui correspondent aux lignées décrites dans le diagramme de VAN KREVELEN.

II - RESULTATS

1 - ANALYSE ELEMENTAIRE DU KEROGÈNE

L'isolement du kérogène a été réalisé au Laboratoire de Géochimie de l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.). Le protocole utilisé a été mentionné par les auteurs suivants : DURAND *et al.*, 1976 ; HUC *et al.*, 1977 ; HUC, 1978 ; DURAND *et al.*, 1980 b. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire de microanalyses ATX (à Nanterre, France).

Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2 et le diagramme H/C et O/C (Fig. 3.5).

L'examen du tableau 3.1 montre que les kérogènes étudiés sont riches en pyrite (FeS_2) avec une teneur moyenne de l'ordre de 50 % (propriété confirmée par les photos 3.3 et 3.4 donnant respectivement les images X du soufre et du fer).

Au microscope électronique à balayage, cette pyrite est framboïdale (Photos 3.1 et 3.2), c'est-à-dire qu'elle se présente sous la forme d'agrégats sphériques constitués de microcristaux. La teneur moyenne en minéraux résiduels autres que la pyrite (teneur égale à $100 - [\text{C} + \text{H} + \text{O} + \text{N} + \text{S} + \text{Fe}]$) c'est-à-dire ceux ayant résisté aux différentes attaques acides est de l'ordre de 10 %. Compte tenu de ces différentes valeurs dont la conséquence est la "dilution" du kérogène, nous avons rapporté par le calcul à 100 % la somme des teneurs des éléments organiques C, H, O, N, Sorg. en attribuant tout le fer à la pyrite (FeS_2) ; le soufre qui reste après constitution de la pyrite est considéré comme du soufre organique (Tableau 3.2).

Le tableau 3.2 et la figure 3.5 montrent que les rapports atomiques H/C et O/C varient respectivement de 0,63 à 0,81 et de 0,15 à 0,25. La représentation de la composition de ces kérogènes dans le diagramme H/C et O/C (Fig. 3.5) montre un regroupement des points autour de la lignée III, domaine des kérogènes immatures qui dérivent des débris de végétaux supérieurs et de matières humiques d'origine continentale. La filiation des particules organiques de la formation ferrifère de Lorraine par rapport à des végétaux supérieurs est ainsi fortement suggérée mais ne pourra être définitivement retenue que si elle est confirmée par des méthodes indépendantes de celle de la seule analyse du kérogène, à savoir par des méthodes de géochimie et de pétrographie organiques fournissant sur la composition de ces particules des informations significatives de leur origine.

Eléments Echantillons	C	H	O	N	S _{Tot}	Fe	FeS ₂	Minéraux résiduels
	K 23 B	28.17	1.59	7.07	0.85	29.92	24.39	52.26
K 24	28.55	1.50	6.70	0.85	26.34	22.47	48.15	13.59
K 38	32.39	1.92	8.41	0.92	21.98	19.23	41.21	15.15
K 42	51.39	3.34	12.45	1.52	12.34	10.80	23.14	8.16
M 56	27.20	1.66	9.13	0.68	29.51	25.82	55.33	6.00
M 57	26.13	1.60	7.01	0.70	30.57	26.75	57.32	7.24
M 60	26.05	1.60	6.81	0.70	27.84	24.36	52.20	12.64
M 67 B	31.18	2.10	6.17	0.88	27.98	24.48	52.46	7.21
*M 77	24.38	1.54	5.61	0.64	32.75	27.83	59.63	7.25

Tableau 3.1 : Analyses élémentaires des kérogènes.
Pourcentages pondéraux bruts.

Eléments Echantillons	C	H	O	N	S	Rapports atomiques			Fe ²⁺ /Fe ³⁺	
						H/C	O/C	N/C		
K 23 B	1	70.90	4.00	17.80	2.14	5.16	0.68	0.19	0.026	2.99
	2	52.12	35.29	9.82	1.35	1.42				
K 24	1	74.62	3.92	17.51	2.22	1.73	0.63	0.18	0.025	
	2	54.34	34.25	9.56	1.38	0.47				
K 38	1	74.22	4.40	19.27	2.11	0	0.71	0.19	0.024	
	2	51.82	36.84	10.08	1.26					
K 42	1	74.80	4.86	18.12	2.21	0	0.78	0.18	0.025	0.59
	2	50.33	39.24	9.15	1.28					
M 56	1	70.34	4.29	23.61	1.76	0	0.73	0.25	0.021	0.56
	2	49.86	36.50	12.56	1.07					
M 57	1	73.73	4.52	19.78	1.97	0	0.73	0.20	0.023	0.49
	2	51.03	37.54	10.26	1.17					
M 60	1	74.09	4.55	19.37	1.99	0	0.74	0.20	0.023	0.83
	2	51.11	37.69	10.03	1.18					
M 67 B	1	77.31	5.21	15.30	2.18	0	0.81	0.15	0.024	2.49
	2	50.46	40.82	7.49	1.22					
*M 77	1	73.61	4.65	16.94	1.93	2.87	0.76	0.17	0.022	2.66
	2	50.82	38.52	8.77	1.14	0.75				

1 ; % pondéral
2 ; % atomique

Tableau 3.2 : Analyses élémentaires des kérogènes.
Pourcentages corrigés rapportés à C + H + O + N + S_{org} = 100 %.

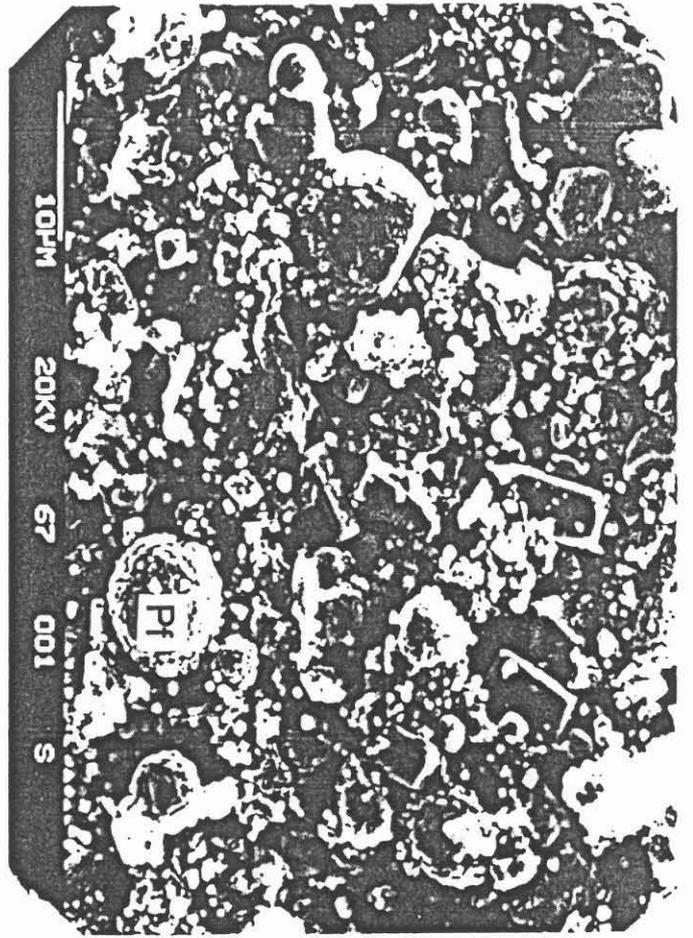


Photo 3. 1 : Aspect de la pyrite framboïdale (Pf) dans les kéroènes

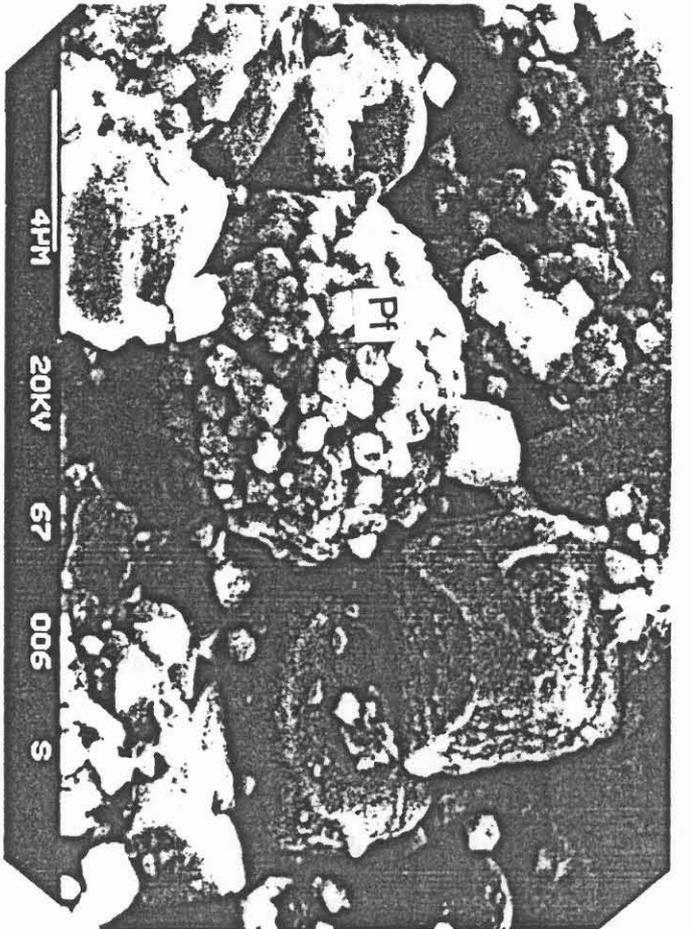
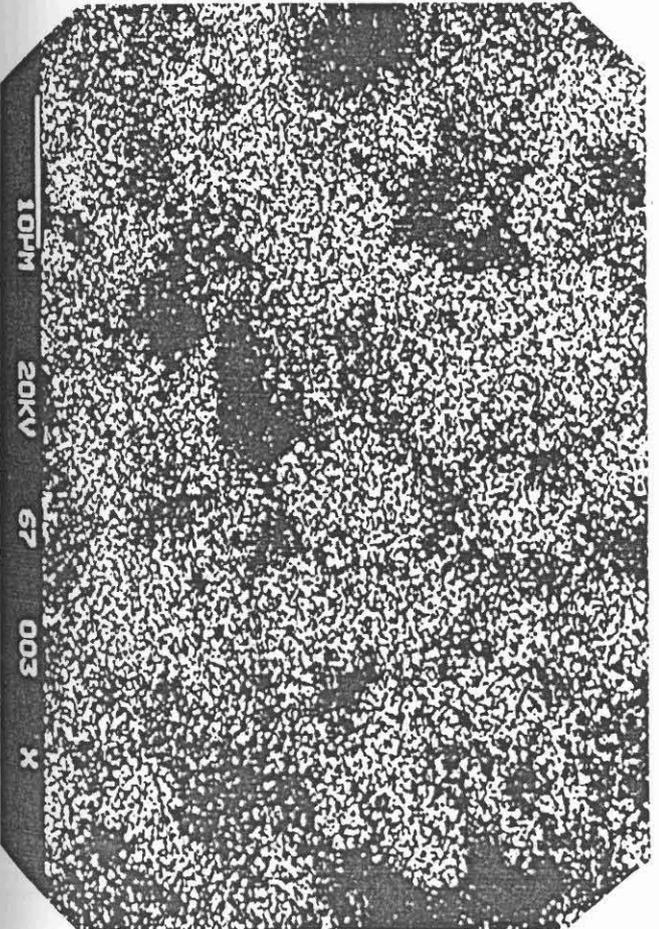
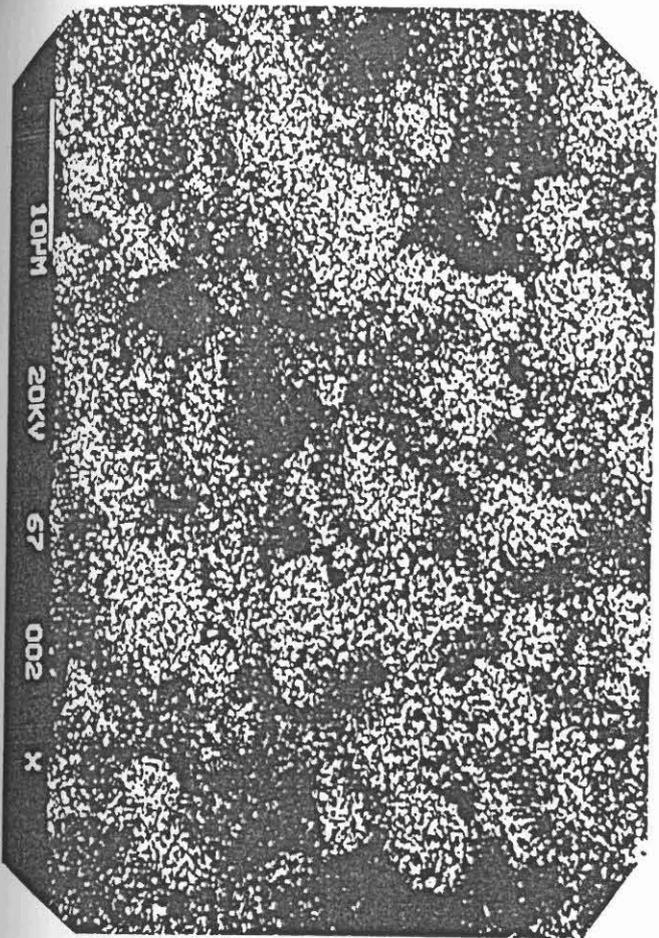


Photo 3. 2 : Détail de la pyrite framboïdale



Par ailleurs, l'analyse élémentaire des différents kérogènes a révélé des teneurs élevées en pyrite et minéraux résiduels (Tableau 3.1), ce qui dans certains cas limite les possibilités d'interprétation de la composition élémentaire (DURAND *et al.*, 1980 a).

REMARQUES :

- 1) - La dernière colonne du tableau 3.2 rappelle le caractère oxydé ($Fe^{2+}/Fe^{3+} \leq 0,60$) ou réduit ($Fe^{2+}/Fe^{3+} \geq 0,66$) des roches dont le kérogène a été étudié. Ce caractère ne permet pas de discriminer les échantillons les uns des autres quant à leur composition (H/C, O/C).
- 2) - L'échantillon M77 est situé sous le mur de la formation ferrifère.

2 - APPLICATION DE LA PYROLYSE ROCK-EVAL A L'ETUDE DES KEROGENES

Les résultats de l'étude des kérogènes extraits, par pyrolyse Rock-Eval et de leurs équivalents en roches brutes sont reportés dans le tableau 3.3 et figurés dans un diagramme IH - IO (Fig. 3.6). L'examen de ce diagramme montre que l'effet de matrice minérale est globalement, sans pour autant exclure l'oxydation quel que soit son degré qui peut se superposer au premier phénomène, responsable des valeurs élevées en index d'oxygène (IO) des kérogènes contenus dans les roches brutes surtout pour ceux du bassin de Nancy. De plus, leurs index d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO) permettent de les classer dans le domaine des matières organiques dispersées de type III.

Pour l'ensemble des échantillons, la destruction de la fraction minérale se traduit par la diminution des IO et l'augmentation des IH (points situés à gauche du diagramme et qui représentent les kérogènes extraits dont les équivalents en "roches brutes" sont à l'opposé).

La position des kérogènes extraits confirme la similitude de comportement thermique de leurs particules et des matières organiques de type III. Par ailleurs, le même diagramme permet de distinguer parmi les kérogènes extraits deux groupes d'échantillons, l'un caractérisé par des valeurs de IH ≥ 200 mg HC/g COT, l'autre par des valeurs légèrement faibles comprises entre 100 et 150 mg HC/g COT.

		M 77	M 67 B	K 42	K 24	M 57	K 38	K 23 B
IH (mg HC/g COT)	(1)	222	208	203	135	132	132	109
	(2)	77	76	8	10	69	10	14
IO (mg CO ₂ /g COT)	(1)	27	23	38	40	26	44	37
	(2)	226	200	1086	354	214	678	210
% COT (R.B.)	(2)	0,53	0,39	0,23	0,48	0,49	0,19	0,56

Tableau 3.3. - Paramètres géochimiques : index d'hydrogène (IH), index d'oxygène (IO) et teneur en Carbone organique total (COT), des kérogènes extraits (1) et leurs équivalents "roches brutes" (2) des bassins d'Amermont et de Nancy (K).

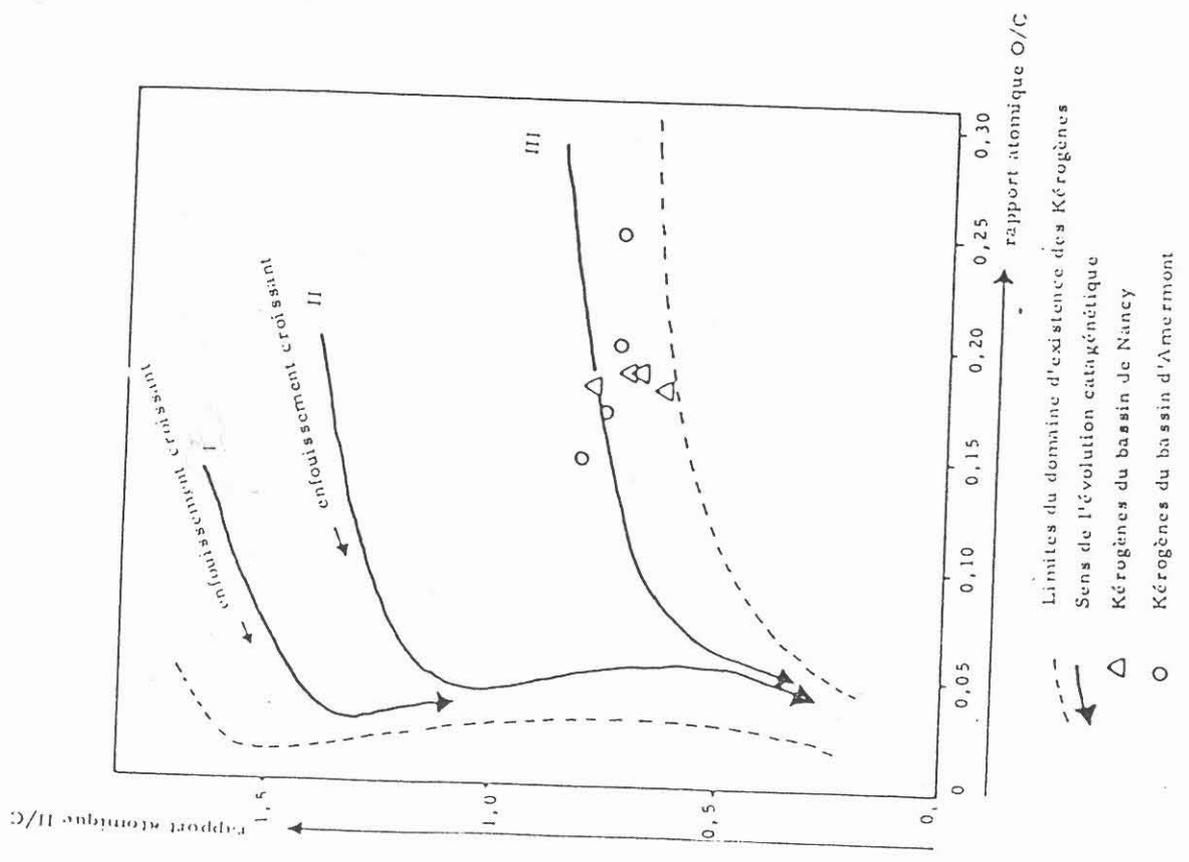


Fig. 3.5 : Diagramme H/C - O/C des kérogènes des bassins d'Amermont et de Nancy.

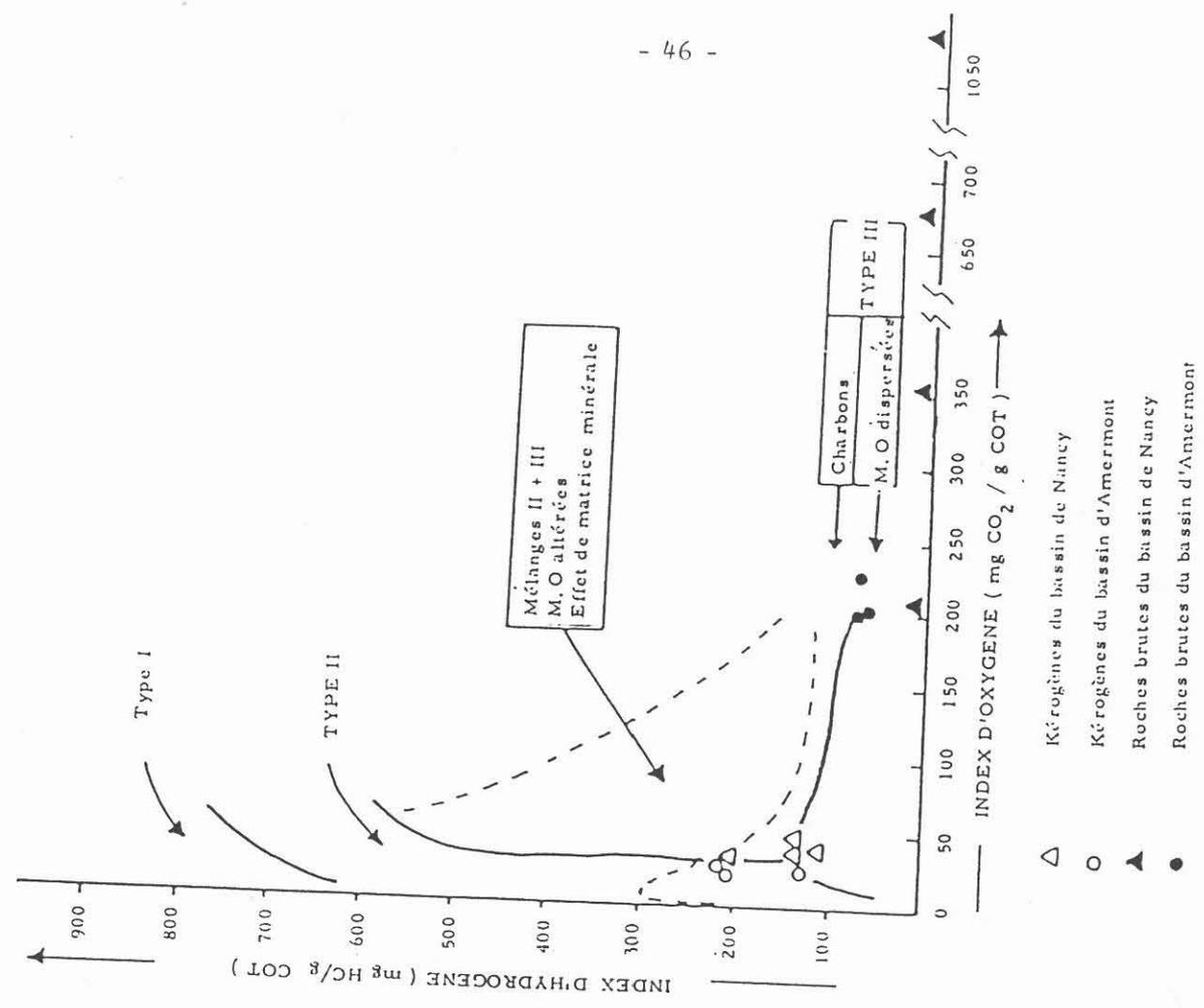


Fig. 3.6 : Diagramme IH - IO des kérogènes et leurs équivalents en roches brutes.

III - CONCLUSIONS

1 - APPORTS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE ET DE LA PYROLYSE ROCK-EVAL A L'ETUDE DES KEROGÈNES DE LA FORMATION FERRIFÈRE DE LORRAINE

L'analyse élémentaire des kérogènes suggère que l'essentiel de la matière organique fossilisée est du type III dans les deux bassins. Cependant cette seule analyse ne nous permet pas de trancher de façon univoque sur l'appartenance de l'ensemble des particules organiques à cette lignée. Cette incertitude est levée grâce à la pyrolyse Rock-Eval des kérogènes extraits dont la ressemblance avec des charbons plus ou moins oxydés confirme le type de matière organique originelle. Cette filiation est également confirmée par les données disponibles sur la phytogéographie du bassin à l'époque.

2 - DONNES PHYTOPALEONTOLOGIQUES ET TYPE DE MATIERE ORGANIQUE

Les gisements liasiques à végétaux signalés par DE SAPORTA (1873) se situent particulièrement pour le Nord-Est de la France aux abords des massifs vosgiens et ardennais en Lorraine (Metz, Hettange) (Fig. 3.1). Rares sont les stations sinémuriennes et plus récentes toarciennes des environs de Metz. Cela tient sans doute au fait qu'une transgression marine s'est produite vers le massif armoricain et qu'elle a été peu favorable à la conservation des fossiles végétaux autour du massif ardennais (DEPAPE, 1961). On notera cependant qu'à ces étages supérieurs ont été trouvés des bois fossilisés dans la région de Metz. Parmi les espèces ou genres liasiques signalés par DE SAPORTA (1873), on peut souligner :

- les "Equisetum", à présence moins importante qu'au Trias,
- les Fougères : "Thaumatopteris", "Dictyophyllum", "Clathropteris", "Thinnfeldia", "Taeniopteris" ; abondants au Rhétien et à l'Hettangien alors que "Lomatopteris" sera plus important à partir du Lias moyen,
- le groupe des Cycadales ("Otozamites"), est particulièrement important dans l'Hettangien,
- les Coniférales dont le genre "Brachyphyllum" sera l'un des plus importants des flores jurassiques et crétacés avec d'autres parmi lesquelles les "Pagyophyllum",
- les Bennettitales ("Williamsonia") à Hettange,
- les Gingkoales ("Baiera münsteriana") à Hettange,
- les Proangiospermes ("Yuccites") à Hettange.

Notons aussi que MAUBEUGE (1950) signale en Lorraine :

- des Calamariées ("Néocalamites") dans le Toarcien inférieur à Baschange,
- des Gingkoales ("Gingko digitata") dans le Toarcien d'Ars-sur-Moselle.

Enfin, HUC (1978) résume la couverture végétale au Toarcien comme s'agissant d'une végétation tropicale où les Coniférales étaient abondants ; parmi eux des "Tsuga" dont des pollens ont été retrouvés à Monbard, Jouy-aux-Arches, Echennay (goubin), Villequier et Berneval (Choffe) et des "Pagyophyllum peregrinum" dont un rameau a été découvert au Luxembourg (MAUBEUGE, 1957). La présence de ptérydophytes et la description de restes de Filicales ("Lomatopteris liasina") à Sainte Honorine la Guillaume, Orne (DE SAPORTA, 1873) suggèrent l'existence de sous bois de fougères. A ces espèces dominantes sont associés des Gingkoales, des Cycadales et quelques représentants d'espèces marquant une dégénérescence des Calamariées du Primaire.

Par ailleurs, l'étude des paléocourants dans les minerais de fer oolithiques du Luxembourg et de la Lorraine réalisée par TEYSSEN (1984) montre que les apports de matériau au bassin se font du nord-est vers le sud-ouest et d'est en ouest, à partir du massif des Ardennes pendant les courants de jusant. Ainsi donc, une contribution de matière organique de type III au stock global de celle-ci est encore une fois de plus fortement suggérée.

QUATRIEME CHAPITRE

ETUDE DES KEROGENES EN SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE d'ABSORPTION

I - PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE IR.

La spectroscopie infrarouge, méthode complémentaire des autres méthodes pour l'étude du kérogène, est capable de fournir des informations sur la présence de quelques groupes fonctionnels spécifiques. Ces groupes fonctionnels ont des fréquences de vibration caractéristiques dans le domaine infrarouge (WILLIAMS et FLEMING, 1973).

Le spectromètre consiste en une source de lumière infrarouge. Cette lumière est divisée en deux faisceaux d'égale intensité dont l'un traverse l'échantillon. Lorsque la fréquence de vibration de la molécule recherchée se situe à l'intérieur de la gamme des fréquences émises par la source lumineuse, la molécule absorbe l'énergie correspondant à cette vibration. Le spectre est, par conséquent, obtenu par comparaison des intensités des deux faisceaux dont l'un a traversé l'échantillon. Le spectre final comporte des pics d'absorption plus ou moins marqués apparaissant à des fréquences ou des longueurs d'onde bien déterminées.

II - ANALYSE ELEMENTAIRE DES KEROGENES ETUDIES EN SPECTROSCOPIE IR.

Les roches dont les kérogènes font l'objet de la présente étude sont au nombre de quatre à raison de deux par bassin.

Pour le sondage de Chavigny - Vandoeuvre dans le bassin de Nancy, il s'agit de :

- K 23 B, un microgrès à matrice calcaro-pélitique, qui est une couche relativement moins riche en fer (19 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$) que celles qui l'entourent,

- K 42, une ferriarénite oxydée à matrice d'argile riche en sidérose, qui est une couche minéralisée (51 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$).

Les échantillons du sondage de Malavillers (bassin d'Amermont) sont :

- M 57, un grès fin à matrice pélitique, relativement moins riche en fer (17 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$),

- M 77, un grès fin à matrice d'argile contenant de la sidérose, situé sous le mur de la formation ferrifère et pauvre en fer (14 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$).

Nous avons consigné dans le tableau ci-dessous la teneur pondérale en carbone organique de l'échantillon brut et la profondeur de prélèvement (par rapport au niveau du sol) de ce dernier.

Echantillon	% C org.	Profondeur (m)
K 23 B	0,56	10,40
K 42	0,23	14,21
M 57	0,49	199,49
M 77	0,53	212,92

Tableau 4.1 - Teneurs en C organique et profondeur des échantillons.

Les résultats de l'analyse élémentaire des kérogènes sont contenus dans les tableaux 4.2 et 4.3 qui présentent respectivement les données brutes et les données corrigées obtenues en attribuant tout le fer à la pyrite (FeS_2) ; le soufre qui reste après constitution de la pyrite est considéré comme du soufre organique (DURAND *et al.*, 1976 ; HUC *et al.*, 1977).

Echantillon	C	H	O	N	S _T	Fe	FeS ₂	Minéraux résiduels
K 23 B	28,17	1,59	7,07	0,85	29,92	24,39	52,26	8,01
K 42	51,39	3,34	12,45	1,52	12,34	10,80	23,14	8,32
M 57	26,13	1,60	7,01	0,70	30,57	26,75	57,32	7,70
M 77	24,38	1,54	5,61	0,64	32,75	27,83	59,64	7,25

Tableau 4.2 - Analyses élémentaires des kérogènes.
Pourcentages pondéraux bruts.

Echantillon		C	H	O	N	S	Rapports atomiques	
							H/C	O/C
K 23 B	(1)	70,90	4,00	17,80	2,14	5,16	0,05	0,25
	(2)	52,12	35,29	9,82	1,35	1,42	0,68	0,19
K 42	(1)	74,80	4,86	18,12	2,21	0,00	0,06	0,24
	(2)	50,33	39,24	9,15	1,28	0,00	0,78	0,18
M 57	(1)	73,73	4,52	19,78	1,97	0,00	0,06	0,26
	(2)	51,03	37,54	10,26	1,17	0,00	0,73	0,20
M 77	(1)	73,61	4,65	16,94	1,93	2,87	0,06	0,23
	(2)	50,82	38,52	8,77	1,14	0,75	0,76	0,17

(1) : % pondéral ; (2) : % atomique

Tableau 4.3 - Analyses élémentaires des kérogènes. Pourcentages corrigés rapportés à $C + H + O + N + S_{org.} = 100 \%$.

L'examen du tableau 4.2 montre que mis à part l'échantillon K 42, les teneurs en pyrite sont élevées (> 50 %) pour K 23 B, M 57 et M 77. Même si de tels échantillons ne sont pas recommandables pour une étude en spectroscopie infrarouge (DURAND et MONIN, 1980), nous les avons cependant étudiés quand même à des fins de comparaison qualitative avec d'autres échantillons.

Signalons qu'après l'élimination par correction de la pyrite et des minéraux résiduels (ayant résisté au traitement), tous les échantillons montrent une composition assez voisine (tableau 4.3).

Le diagramme H/C - O/C (voir chapitre consacré à l'analyse élémentaire et à la pyrolyse des kérogènes) indique l'appartenance à la lignée III (kérogènes dérivant des débris de végétaux supérieurs) des matières organiques des quatre échantillons étudiés.

III - INTERPRETATION DES SPECTRES

Afin de déterminer la nature des groupements fonctionnels responsables des pics d'absorption IR, nous nous sommes appuyés sur les résultats des auteurs suivants : DEBYSER et GADEL (1983), ESPITALIE *et al.* (1973), JONATHAN *et al.* (1976), ROUXHET *et al.* (1980), TISSOT et WELTE (1978), WILLIAMS et FLEMING (1973).

Tous les spectres obtenus montrent 4 bandes d'absorption se développant respectivement dans les régions suivantes (Fig. 4.1) :

- 1) 1400-1480 cm^{-1} avec un maximum à 1455 cm^{-1} ,
- 2) 1480-1780 cm^{-1} avec un maximum à 1600 cm^{-1} ,
- 3) 1650-1760 cm^{-1} avec un maximum situé à environ à 1710 cm^{-1} ,
- 4) 2700-3000 cm^{-1} , pic dédoublé à 2850 et 2930 cm^{-1} .

L'attribution de ces bandes est consignée dans le tableau ci-dessous :

Bande	Position du maximum de la bande (en cm^{-1})	Attribution
1	1455	Vibration de déformation assymétrique due aux CH_3 et aux groupements linéaires et cycliques CH_2 .
2	1600	- Vibration de valence de la liaison C = C aromatique, polyaromatique et oléfinique. - Vibration de valence de C = O des carbonyles chélatés (par ponts hydrogènes intramoléculaires) avec des groupements OH des acides.
3	1710	Vibration de valence de la liaison C = O du groupement carbonyle des cétones et aldéhydes et aussi du groupement carboxyle (COOH) des acides et des esters.
4	2850 2930	Vibrations de valence symétrique et assymétrique des groupements CH_2 et CH_3 aliphatiques.

Tableau 4.4 - Position et attribution des bandes infrarouges des kérogènes.

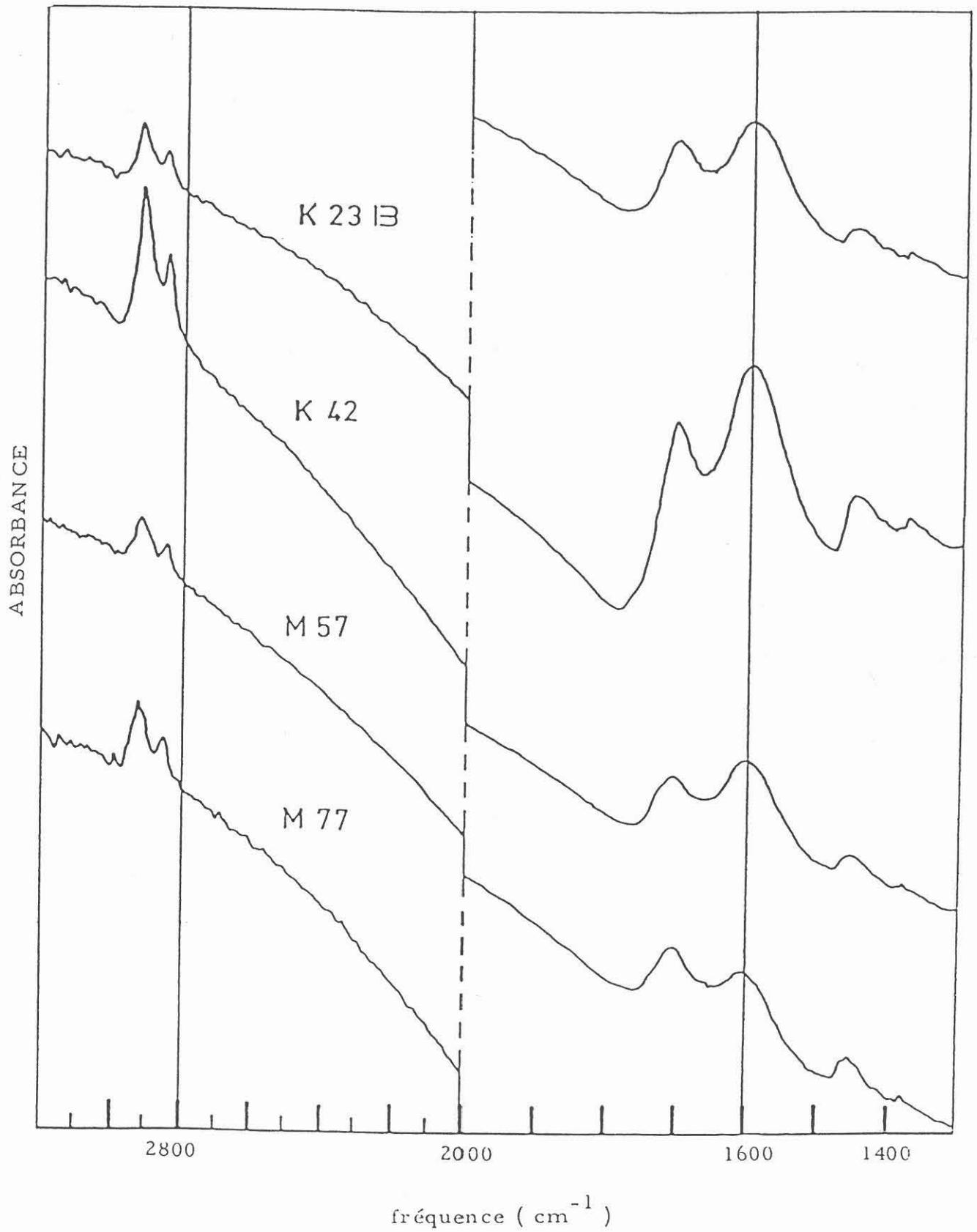


Figure 4.1 : Spectres infrarouges des kérogènes

IV - CONCLUSION

Il nous a paru important de souligner de façon particulière les faits suivants :

- L'oxygène contenu dans les kérogènes est essentiellement engagé dans des liaisons C = O, d'où l'importance des bandes à 1600 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} qui dénotent des kérogènes peu évolués (HUC, 1973).

- Tous les spectres obtenus traduisent l'homogénéité du kérogène quelle que soit son origine (Chavigny - Vandoeuvre ou Malavillers) et quelle que soit sa position dans le sondage. (Fig. 4.1).

- Les spectres de tous ces échantillons présentent une grande analogie avec ceux d'échantillons organiques de la série de Logbaba dans le bassin de Douala au Cameroun (voir chapitre consacré à l'analyse élémentaire des kérogènes). Cette série est deltaïque (environnement marin) et d'âge crétacé supérieur. Sa matière organique homogène est d'origine continentale, issue des végétaux supérieurs et donc de lignée III (DURAND et ESPITALIE, 1976).

CINQUIEME CHAPITRE

ETUDE DES AMINOACIDES

I - GENERALITES

L'étude du kérogène, qui représente 80 à 99 % de la matière organique des sédiments anciens (TISSOT et WELTE, 1978) renseigne sur le type et le degré d'évolution de la matière organique globale contenue dans le sédiment. Il nous a paru intéressant d'étudier les aminoacides pour plusieurs raisons parmi lesquelles :

- la possibilité d'obtenir des informations complémentaires sur la nature et la diagenèse des sédiments à travers l'étude de tels marqueurs biochimiques. Les aminoacides sont, en effet, des composés révélateurs du milieu de diagenèse du sédiment ainsi, qu'à un moindre titre, de l'origine de la matière organique sédimentaire (DEGENS, 1965). En outre, la présence éventuelle de certains acides aminés peu stables dans le temps peut indiquer des contaminations du stock organique sédimentaire par des matières carbonées récentes (AKIYAMA, 1985) ou signaler la permanence d'activités bactériennes.

- le dosage des acides aminés séparant de faibles quantités de matières (quelques nanomolécules dans 100 g de roche) est une pratique aisée tant sur des échantillons totaux que sur des kérogènes extraits.

II - MATERIEL ETUDIE ET SIGNIFICATION DES DES FRACTIONS EXTRAITES

Les analyses microscopiques et chimiques des différents échantillons étudiés sont consignées dans les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3.

Les échantillons ont été sélectionnés selon leur appartenance à des niveaux :

- dits "réduits" ($Fe^{2+}/Fe^{3+} \geq 0,66$), c'est le cas de M 71 ;
- dits "oxydés" ($Fe^{2+}/Fe^{3+} \leq 0,60$), cas de M 33 et K 42 ;
- dits "intercalaires", séparant des couches minéralisées (K 23 B).

Eléments Chimiques	Echantillons			
	M 33	M 71	K 23 B	K 42
SiO ₂	8.10	16.17	45.84	15.24
Al ₂ O ₃	4.83	5.00	14.28	6.68
Fe ₂ O ₃	42.96	7.80	4.84	32.06
Fe ₂ O ₃ t	55.49	32.02	19.20	50.96
FeO	11.29	21.82	12.94	17.03
P ₂ O ₅	1.38	1.63	0.86	1.03
TiO ₂	0.21	0.21	0.81	0.29
CaO	8.90	16.37	4.35	3.07
MgO	2.24	3.88	1.85	3.05
MnO	0.31	0.33	0.15	0.26
K ₂ O	0.14	0.28	2.42	0.66
Na ₂ O	0.13	0.20	0.21	0.13
P.F.	18.00	23.94	10.19	17.63
Total	99.73	100.03	100.16	99.00
C. org	0.09	0.40	0.56	0.23

Tableau 5.1 : Analyses chimiques (teneurs exprimées en pourcentages pondéraux) des échantillons étudiés pour les acides aminés.
 (Principe du calcul de la teneur en Fe₂O₃ :
 $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ t} - (\% \text{ FeO} \times 1,11)$).

ETUDE MICROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

Echantillon M 33 (faciès oxydé)

oolithes de goethite, taille comprise entre 150 et 400 μ	70-75 %
quartz et feldspaths (180 μ)	2-3 %
grains phosphatés (350 μ)	1 %
fragments d'éléments phosphatés	< 1 %
bioclastes (foraminifères, échinodermes, lamellibranches, brachiopodes)...	16 %
<u>Ciment</u> : - pelliculaire vert autour des éléments	3 %
- calcitique en remplissage des pores	1 %

Texture : grainstone.

Nom de la roche : Ferriarénite oxydée bioclastique à ciment pelliculaire vert.

Echantillon M 71 (faciès réduit)

oolithes de chlorite (250 μ)	20 %
quartz et feldspaths (200 μ)	10 %
pyrite	2-3 %
sidérose (corrodant le quartz, les feldspaths et oolithes de chlorite) ...	30-35 %
grains phosphatés (taille maximum > 1 mm)	1-2 %
fragments d'éléments phosphatés	< 1 %
muscovite	<< 1 %
bioclastes (foraminifères, échinodermes, lamellibranches)	15 %
<u>Matrice</u> : pélite verte	20 %

Texture : grainstone - packstone.

Nom de la roche : Ferriarénite chlorito-sidéritique bioclastique à matrice pélitique

Tableau 5.2. - Analyses microscopiques des échantillons de Malavillers (Bassin d'Amermont).

Echantillon K 23 B (faciès mixte)

Oolithes de goethite (180-250 μ)	5 %
quartz et feldspaths (taille comprise entre 30 et 100 μ)	15-20 %
pyrite framboïdale (disséminée dans la matrice 7,5 à 60 μ)	1-2 %
muscovite	2-4 %
grains de chlorite (à bordure parfois goethitisée, 70 à 200 μ)	< 1 %
fragments d'éléments phosphatés	< 1 %
zircon (60 μ)	<< 1 %
bioclastes (foraminifères, brachiopodes, échinodermes, lamellibranches)	10 %
<u>Matrice</u> : pélite (vert-jaune)	35-40 %
<u>Ciment</u> : calcite spathique	15 %
<u>Nom de la roche</u> : grès très fin bioclastique à éléments ferrugineux à matrice pélitique et ciment calcaire.	

Echantillon K 42 (faciès oxydé)

oolithes de goethite (200-400 μ)	50 %
oolithes de chlorite (300 μ)	< 1 %
quartz et feldspaths (20-200 μ)	1-2 %
muscovite	< 1 %
pyrite	<< 1 %
bioclastes (lamellibranches, foraminifères)	1-2 %
<u>Ciment</u> : sidérose (en grain de riz, 25 μ m, dans la matrice)	25 %
<u>Matrice</u> : argile verte	20 %
<u>Texture</u> : packstone - mudstone.	
<u>Nom de la roche</u> : Ferriarénite oxydée à matrice argileuse très riche en sidérose.	

Tableau 5.3 - Analyses microscopiques des échantillons de Chavigny - Vandoeuvre (Bassin de Nancy).

La méthode que nous avons utilisée pour l'extraction des aminoacides permet de préciser le partage d'un aminoacide donné entre trois fractions dites libre, combinée et résiduaire :

- l'attaque à froid des fragments de l'échantillon de roche par HCl 5,6 N conduit à la libération d'acides aminés solubles dans ces conditions et qui constituent la fraction que nous désignerons sous le qualificatif de libre (L) en attirant l'attention du lecteur sur le fait que ce qualificatif s'applique généralement à la fraction des acides aminés solubles dans l'eau (DEGENS, 1965),

- le résidu de l'attaque précédente est recueilli puis soumis à une hydrolyse par HCl 5,6 N à chaud (110-120° C) pendant 24 heures. Le filtrat obtenu à l'issue de cette opération contient les aminoacides "combinés" (C),

- enfin, le résidu de cette hydrolyse est soumis à une attaque à froid pendant 24 heures par un mélange d'HF 5N et d'HCl 0,1 N. Le but de cette attaque est de détruire les minéraux silicatés (argiles essentiellement) afin de libérer la matière organique qui y est associée. La matière organique ainsi obtenue est hydrolysée à chaud (110 - 120° C) par HCl 5,6 N. Le filtrat qui en découle contient les acides aminés "résiduaire" (R).

A chaque étape de l'extraction on procède à la concentration et la purification des acides aminés avant de les séparer par chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

III - RESULTATS ET CONCLUSIONS

Les résultats obtenus font l'objet des tableaux 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8 dans lesquels les résultats sont exprimés en nanomoles/g de roche ou en résidus/1000 (c'est-à-dire nombre de moles/1000). Pour faciliter l'analyse des données contenues dans les quatre derniers tableaux, nous avons traduit les résultats sous forme d'histogrammes dans les figures 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4.

Les mêmes résultats ont été exprimés en micromoles/g de carbone organique dans les tableaux 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 et 5.13 et illustrés par rapport à la même référence dans les figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8. La référence au carbone organique est naturelle dans la mesure où les acides aminés appartiennent tous à la fraction organique de la roche et où la proportion entre la fraction minérale et organique de cette roche est variable en fonction de l'histoire sédimentaire et diagénétique de celle-ci.

Nous discuterons les résultats obtenus en comparant les teneurs et la nature des acides aminés dans les quatre échantillons étudiés qui représentent une série allant d'un pôle réduit à un pôle oxydé dans l'ordre suivant : K 23 B → M 71 → K 42 → M 33.

La variation des teneurs en carbone organique d'une part et celle du rapport atomique Fe^{2+}/Fe^{3+} , mis à part M 71 dont les oolithes de chlorite ferrifère justifient la relative richesse en FeO, correspond à cet ordre.

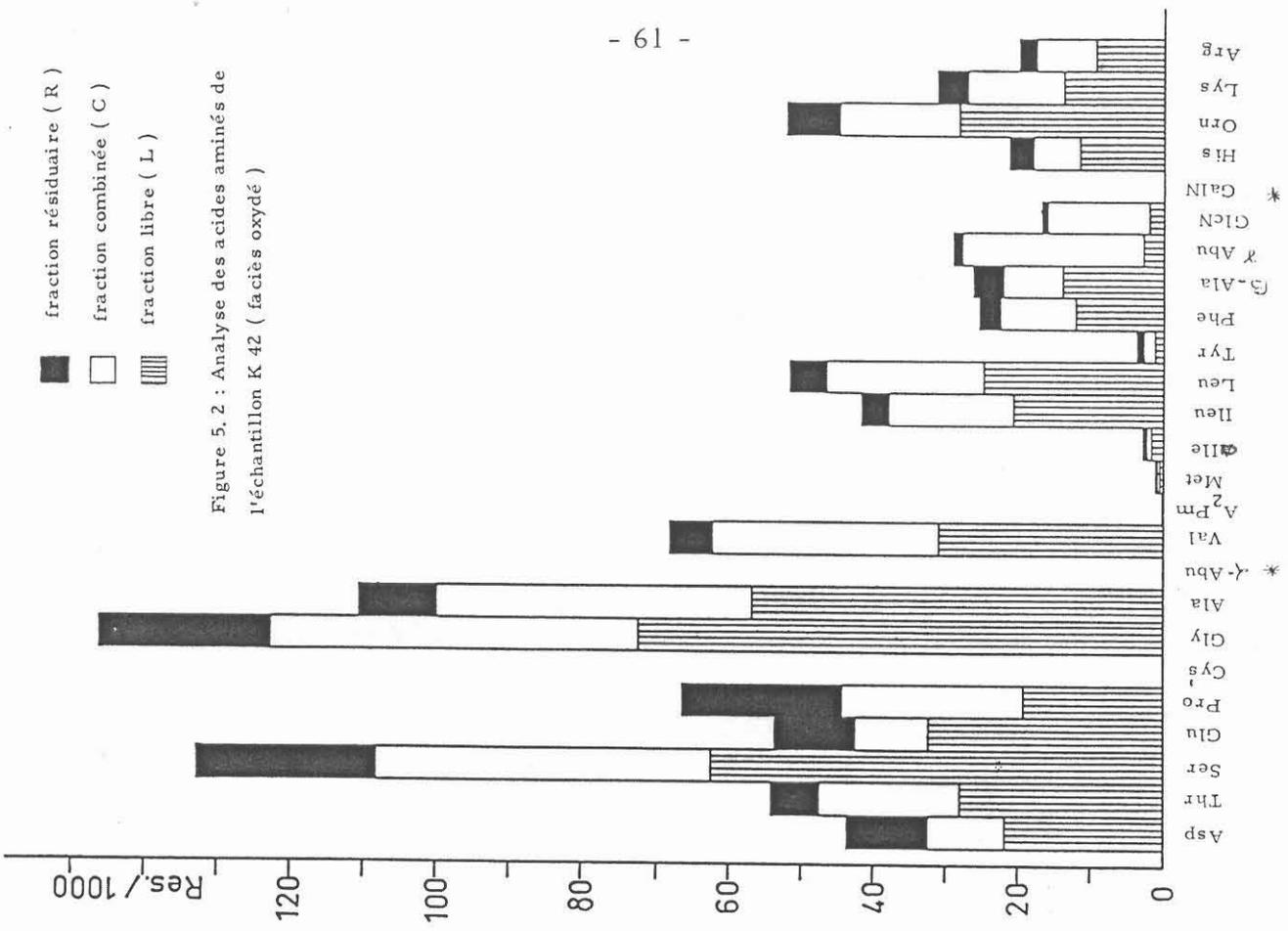
Les tableaux 5.5 à 5.8 et 5.9 à 5.13 permettent de dégager les résultats suivants :

a - les teneurs totales en acides aminés rapportées au carbone organique (tableau 5.9) montrent que les niveaux les plus réduits sont relativement les moins riches en acides aminés.

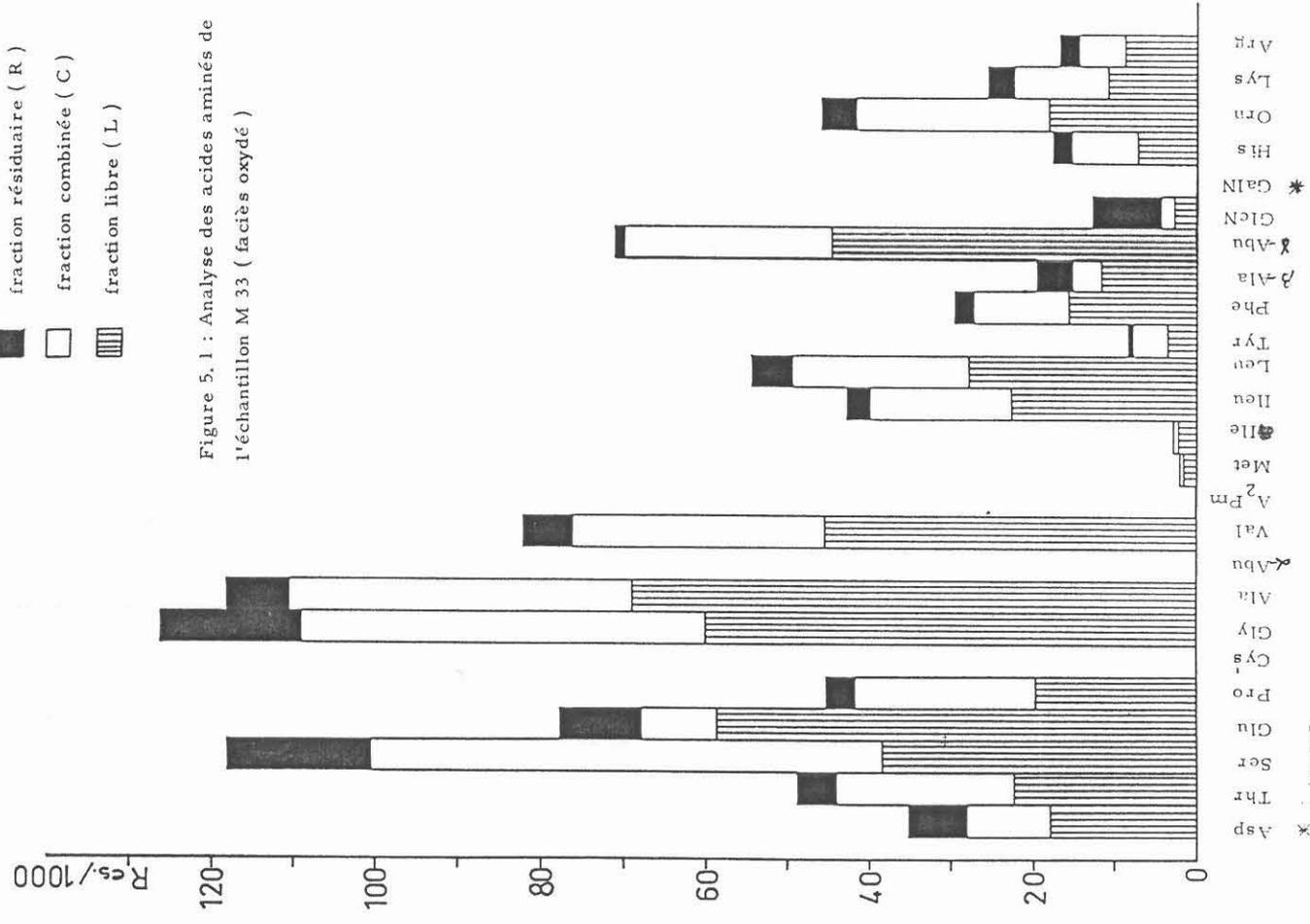
Si ce résultat semble cohérent avec le fait que la réduction du fer a été associée à une oxydation de la matière organique et donc vraisemblablement à une diminution de la teneur relative en acides aminés par rapport au carbone organique, ce processus diagénétique n'explique pas la richesse en acides aminés des niveaux oxydés pauvres par ailleurs en carbone organique ;

b - la présence et le pourcentage d'acides aminés réputés instables ou marqueurs bactériens comme respectivement la méthionine acide aminé soufré et l'acide diaminopimélique, témoignent de contaminations ou d'activités microbiennes récentes et suggèrent que l'importance de la contamination estimée d'après la quantité de méthionine (tableaux 5.10 à 5.13) est relativement plus grande dans les niveaux oxydés que dans les niveaux réduits.

Les quantités élevées de sérine et de thréonine, acides aminés réputés instables donc utilisables comme indicateurs de contamination (BAJOR, 1960 ; VALLENTYNE, 1964 ; AKIYAMA, 1985) confirment cette probable contamination mais ne montrent pas de différences significatives entre les niveaux oxydés et réduits (tableaux 5.5 à 5.8).



* : traces



* : traces

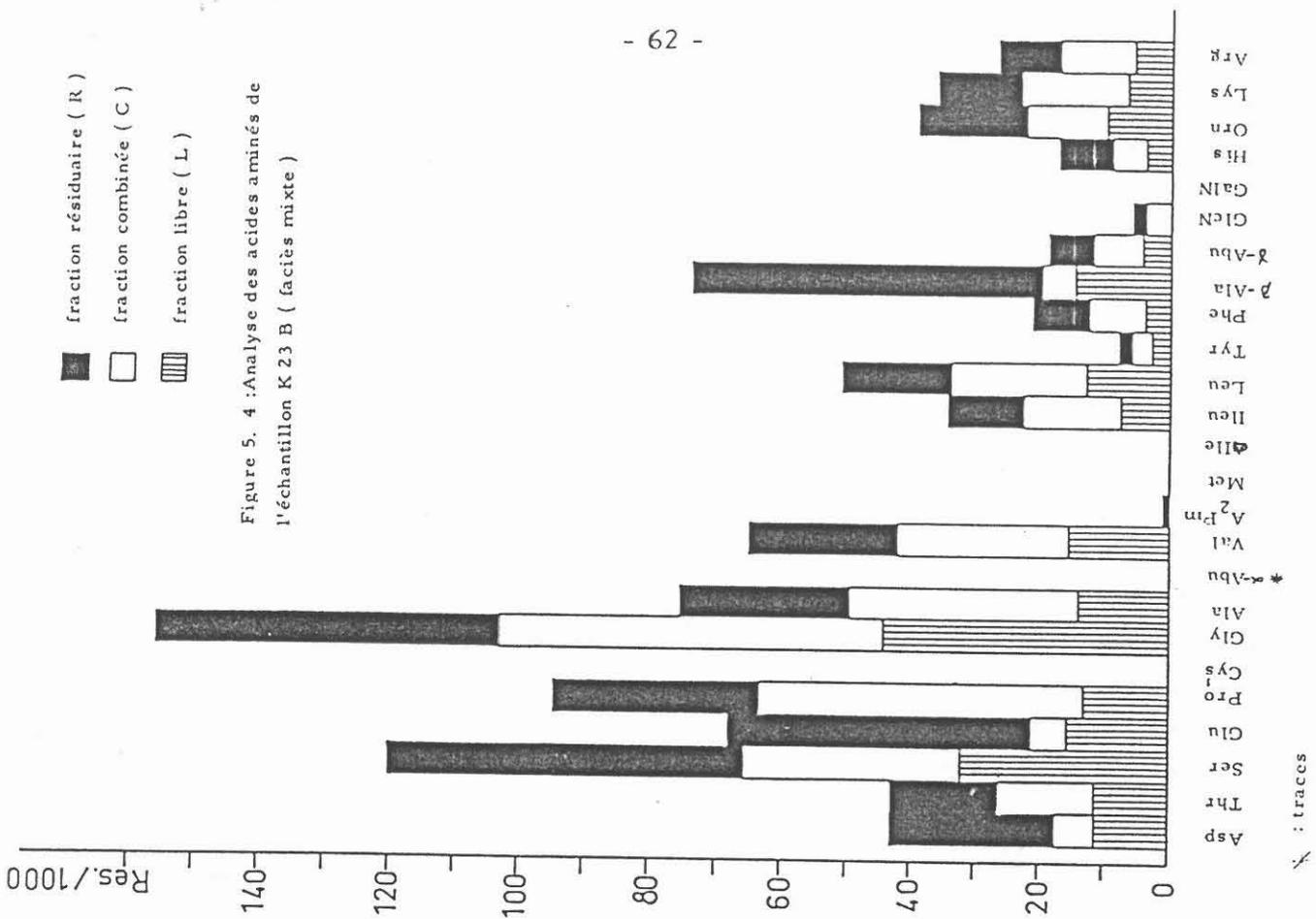


Figure 5. 4 : Analyse des acides aminés de l'échantillon K 23 B (faciès mixte)

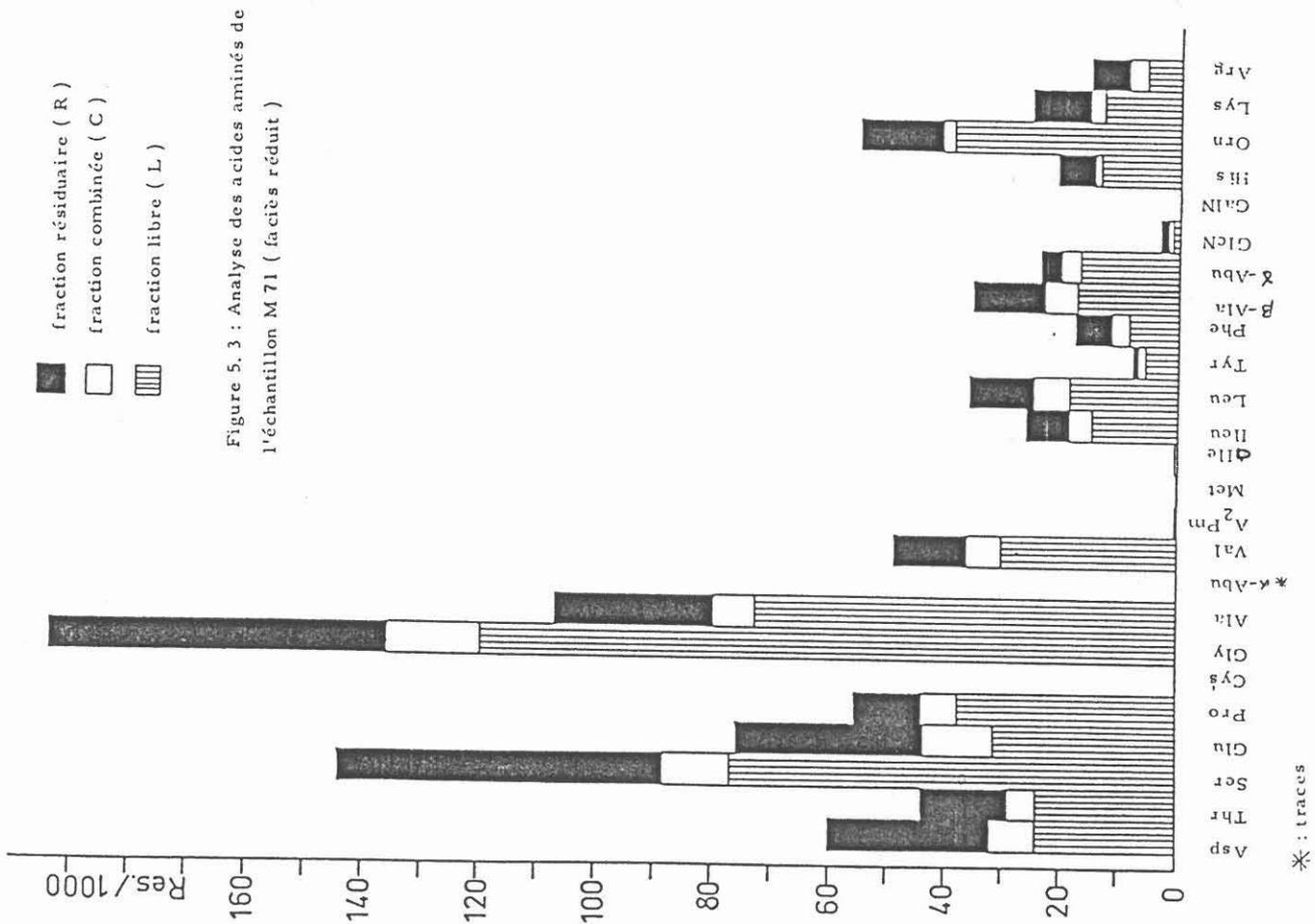


Figure 5. 3 : Analyse des acides aminés de l'échantillon M 71 (faciès réduit)

Figure 5. 5 : Analyse des acides aminés de l'échantillon M 33 (faciès oxydé)

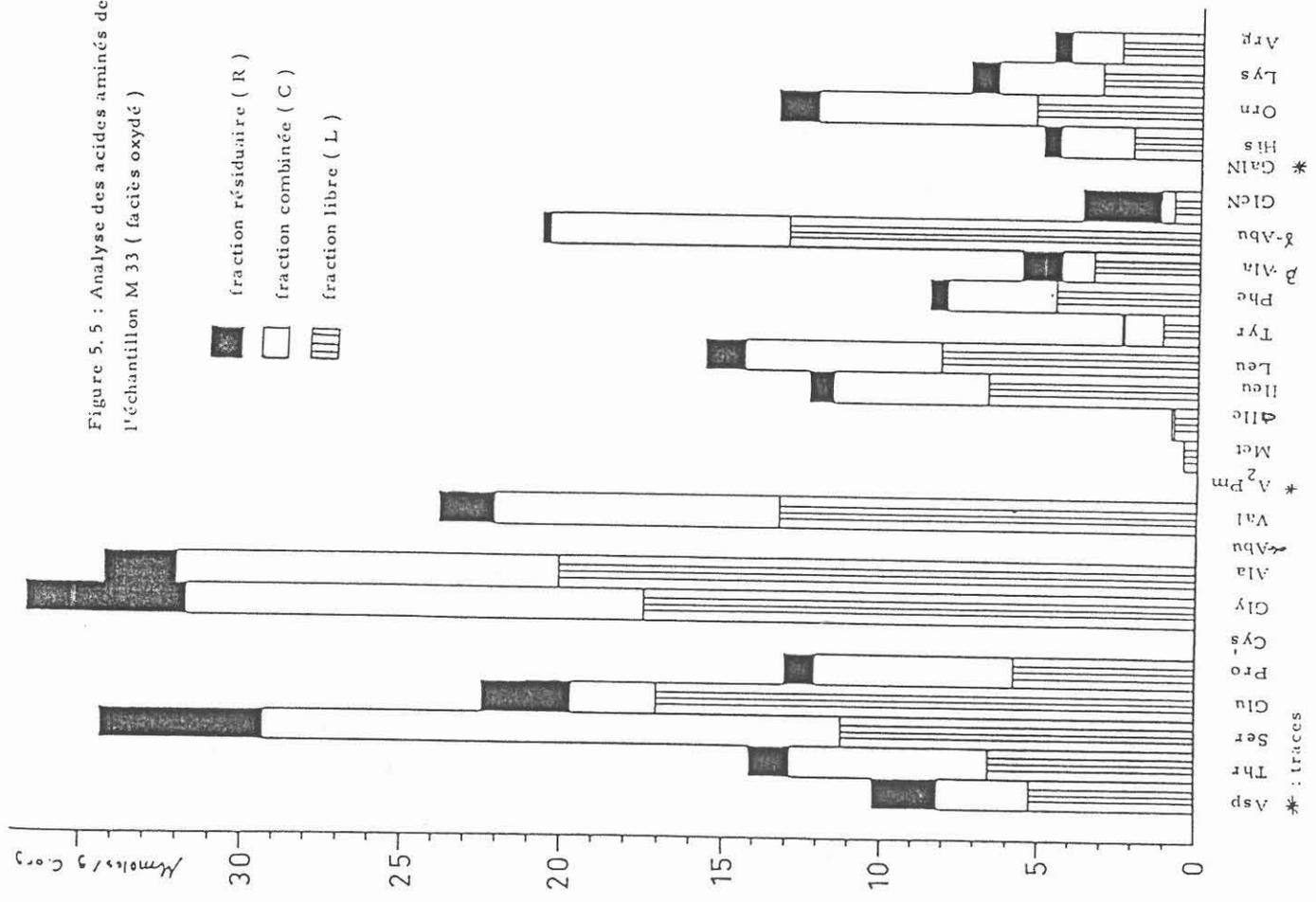
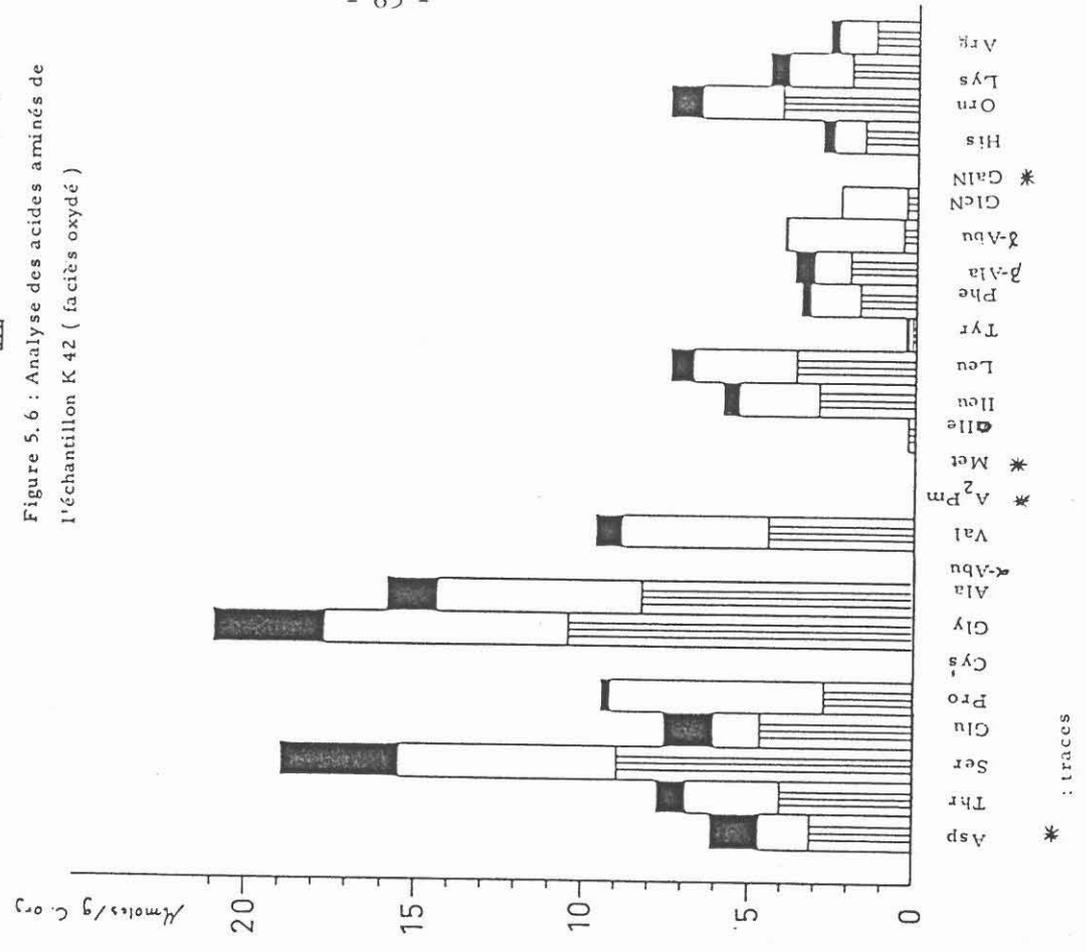
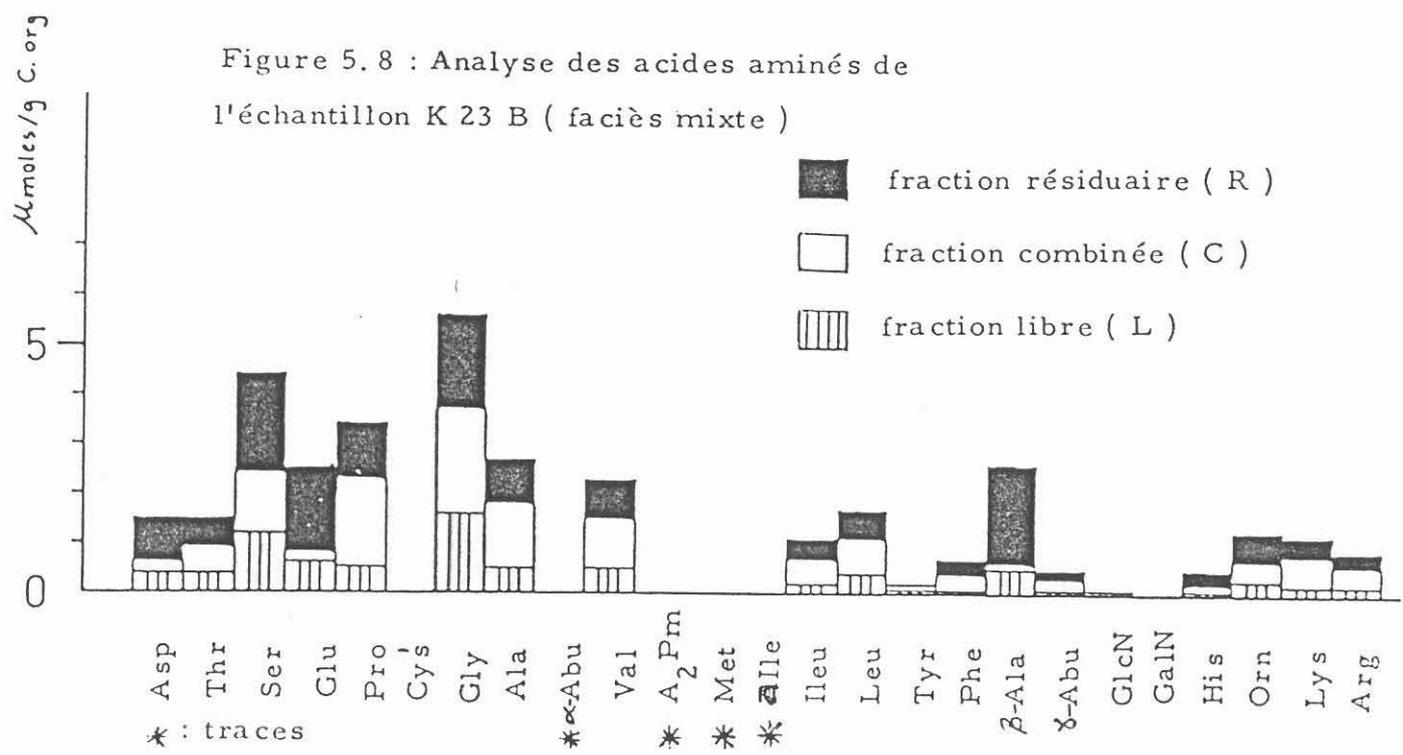
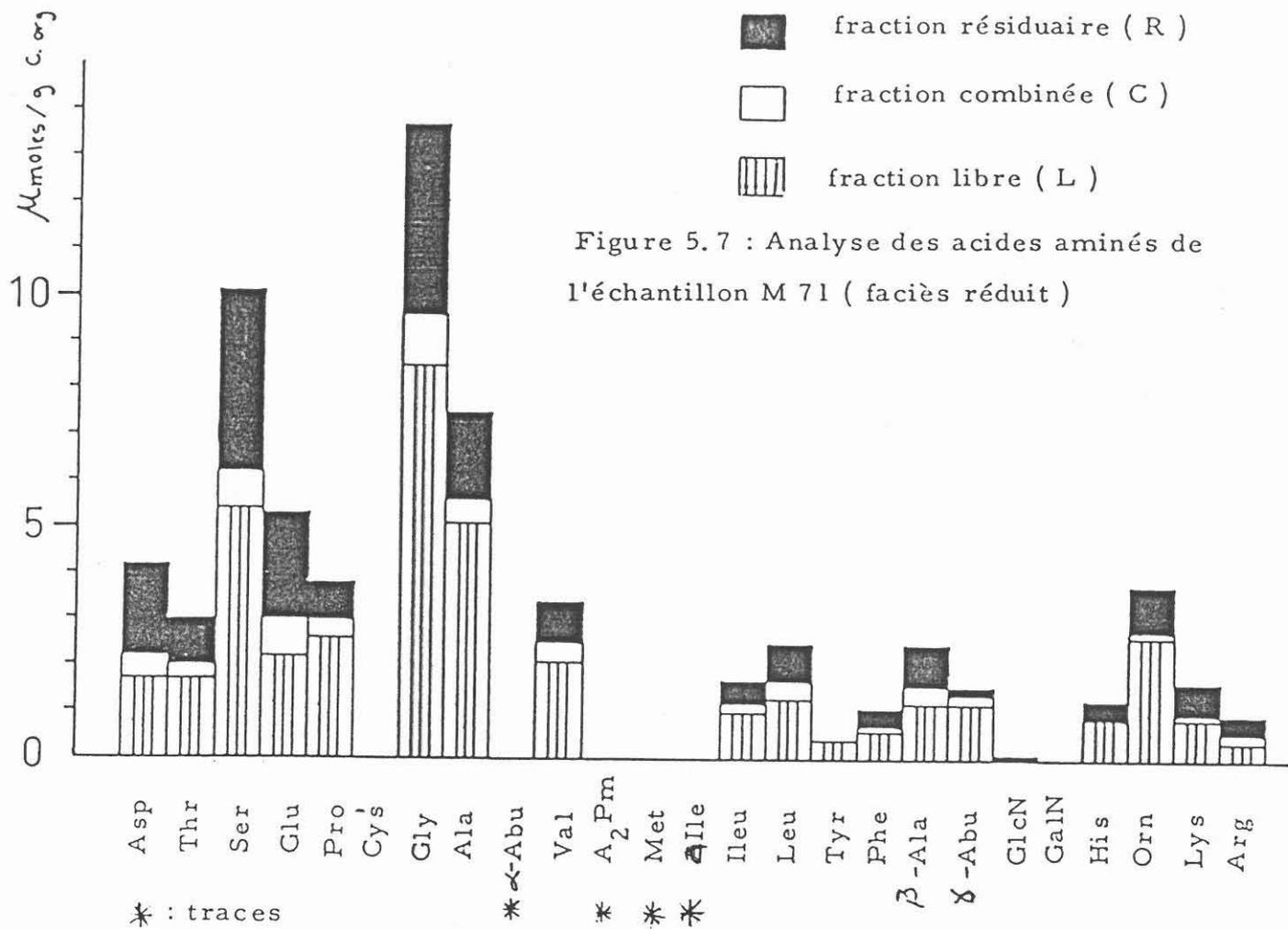


Figure 5. 6 : Analyse des acides aminés de l'échantillon K 42 (faciès oxydé)





Au total, la différence essentielle entre les acides aminés contenus dans les niveaux plus ou moins réduits ou oxydés réside dans leur proportion au sein du stock organique et non pas dans leur nature. La différence observée entre les proportions résulte vraisemblablement de l'oxydation de tels composés associés à la réduction du fer. Il eut été intéressant et significatif de comparer les teneurs observées dans les niveaux réduits (34,7 et 68,7 μ moles/g C. org.) aux teneurs rencontrées dans des niveaux réduits mais peu riches en fer, dans lesquels les teneurs pourraient être notablement plus élevées.

A côté de ces différences dans les teneurs des acides aminés dans les divers types de niveaux apparaît clairement, dans les résultats représentés graphiquement dans les figures 5.5 à 5.8 ainsi que dans les tableaux 5.5 à 5.8 et 5.10 à 5.13, le contrôle lithologique exercé par les phases minéralogiques présentes dans les échantillons sur la localisation des acides aminés. Ceux-ci sont essentiellement associés aux phases solubles dans HCl dans les échantillons oxydés et pauvres en argiles alors qu'ils sont présents en quantités notables dans les phases argileuses des faciès réduits lorsque ces phases sont elles-mêmes abondantes (échantillon M 71). La localisation de l'allo-isoleucine (alle), de la β - Alanine (β -Ala), de l'acide γ -Amino butyrique (γ -Abu), de la Glucosamine (GlcN) ou de la Méthionine (Met) ou de la Sérine (Ser) et de la Glycine (Gly) est significative de ce point de vue. Mais malheureusement cette affinité entre les niveaux argileux et les acides aminés ne renseigne pas sur l'ancienneté de ceux-ci au sein de la roche. Elle confirme seulement l'affinité déjà décrite par plusieurs auteurs : AKIYAMA (1985) pour la sérine (Ser), COLE et LEE (1986) pour γ -Abu et β -Ala.

Remarques :

1) - Les abréviations utilisées pour désigner les différents aminoacides et sucres aminés sont :

Asp : acide aspartique , Thr : thréonine, Ser : sérine, Glu : acide glutamique, Pro : proline, Cys : cystine, Gly : glycine, Ala : alanine, α -Abu : acide α -aminobutyrique, Val : valine, A₂ Pm : acide diaminopimélique, Met : méthionine, alle : allo-isoleucine, Ileu : isoleucine, Leu : leucine, Tyr : tyrosine, Phe : phénylanine, β -Ala : β -alanine, γ -Abu : acide γ -aminobutyrique, Glc N : glucosamine, Gal N : galactosamine, His : histidine, Orn : ornithine, Lys : lysine, Arg : arginine.

2) - Les acides aminés suivants ont été également reconnus 3 amino - L - tyrosine, 2 amino-éthanol, citrulline, L₁ méthyl histidine.

3) - De nombreux pics n'ont pu être déterminés dans les chromatogrammes.

Tableau 5.4 : Dosage des quantités totales d'acides aminés.
(Teneurs en nanomoles/g. de roche représentant L+C+R).

acides aminés	n° des échantillons	K 23 B faciès mixte	M 71 faciès réduit	K 42 faciès oxydé	M 33 faciès oxydé
Asp		8.88	17.21	14.43	9.25
Thr		8.91	12.49	18.00	12.78
Ser		24.95	41.15	43.92	30.99
Glu		14.11	21.66	17.73	20.31
Pro		19.57	16.02	22.01	11.82
Cys					
Gly		32.23	55.29	48.46	33.02
Ala		15.66	30.50	36.68	30.92
α -Abu		traces	traces	traces	
Val		13.46	14.02	22.62	21.56
A ₂ pm		0.18	0.19	0.06	0.05
Met		0.07	0.13	0.34	0.48
α Ile		0.04	0.18	0.95	0.75
Ileu		7.16	7.52	13.84	11.19
Leu		10.63	10.31	17.23	14.24
Tyr		1.66	2.16	1.17	2.25
Phe		4.42	5.11	8.50	7.73
β -Ala		15.38	10.23	8.79	5.11
γ -Abu		3.92	6.86	9.68	18.73
GlcN		1.27	0.95	5.60	3.37
GalN				traces	traces
His		3.66	5.98	7.02	4.61
Orn		8.18	15.94	17.36	12.12
Lys		7.60	7.34	10.43	6.68
Arg		5.56	4.51	6.61	4.45
Total		207.5	285.75	331.43	262.41

Tableau 5.5 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en résidus / 1000)
Echantillon : M 33 (faciès oxydé)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires(R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
<u>A.A. neutres</u>						
Gly	59.68	48.93	17.22	125.83	425.58	42.56
Ala	68.90	41.04	7.89	117.83		
Val	45.50	30.22	6.44	82.16		
Leu	27.97	21.53	4.76	54.26		
Ileu	22.79	17.03	2.82	42.64		
alle	2.44	0.42	-----	2.86		
Total	227.28	159.17	39.13			
<u>A.A. hydroxylés</u>						
Ser	38.53	61.81	17.76	118.10	211.84	21.18
Pro	22.48	21.68	4.53	48.69		
Thr	19.74	21.84	3.47	45.05		
Total	80.75	105.33	25.76			
<u>A.A. acides</u>						
Glu	58.57	9.15	9.68	77.40	112.65	11.27
Asp	17.83	10.10	7.32	35.25		
Total	76.40	19.25	17.00			
<u>A.A. basiques</u>						
Orn	18.03	23.67	4.50	46.20	106.19	10.62
Lys	10.63	11.51	3.32	25.46		
His	7.24	8.04	2.29	17.57		
Arg	8.88	5.72	2.36	16.96		
Total	44.78	48.94	12.47			
<u>A.A. non protéiques</u>						
β-Ala	44.74	25.42	1.22	71.38	91.05	9.11
γ-Abu	11.51	3.51	4.46	19.48		
A ₂ Pm	-----	-----	0.19	0.19		
α-Abu	-----	-----	-----	-----		
Total	56.25	28.93	5.87			
<u>A.A. aromatiques</u>						
Phe	15.66	11.66	2.13	29.45	38.03	3.80
Tyr	3.85	4.23	0.50	8.58		
Total	19.51	15.89	2.63			
<u>Sucres aminés</u>						
GlcN	2.74	1.52	8.57	12.83	12.83	1.28
GalN	traces	-----	-----	traces		
Total	2.74	1.52	8.57			
<u>A.A. soufrés</u>						
Met	1.64	0.19	-----	1.83	1.83	0.18
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	1.64	0.19	-----			
Total fraction	509.35	379.22	111.43			
% chaque fraction	50.94	37.92	11.14			

Tableau 5.6 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en résidus / 1000)
Echantillon : K 42 (faciès oxydé)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires(R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
<u>A.A. neutres</u>						
Gly	72.56	50.21	23.44	146.21	421.73	42.17
Ala	57.06	42.90	10.71	110.67		
Val	31.14	31.20	5.91	68.25		
Leu	25.10	21.54	5.34	51.98		
Ileu	20.70	17.32	3.74	41.76		
alle	1.96	0.57	0.33	2.86		
Total	208.52	163.74	49.47			
<u>A.A. hydroxylés</u>						
Ser	62.31	45.59	24.62	132.52	253.23	25.32
Pro	19.37	44.41	2.62	66.40		
Thr	28.12	19.73	6.46	54.31		
Total	109.80	109.73	33.70			
<u>A.A. basiques</u>						
Orn	28.48	16.66	7.24	52.38	124.98	12.50
Lys	14.00	13.28	4.19	31.47		
His	11.44	6.43	3.32	21.19		
Arg	9.35	8.15	2.44	19.94		
Total	63.27	44.52	17.19			
<u>A.A. acides</u>						
Glu	32.31	10.23	10.95	53.49	97.03	9.70
Asp	21.97	10.56	11.01	43.54		
Total	54.28	20.79	21.96			
<u>A.A. non protéiques</u>						
β-Ala	3.08	24.95	1.18	29.21	55.91	5.59
γ-Abu	14.00	8.30	4.22	26.52		
A ₂ Pm	-----	-----	0.18	0.18		
α-Abu	-----	-----	traces	traces		
Total	17.08	33.25	5.58			
<u>A.A. aromatiques</u>						
Phe	12.22	10.71	2.72	25.65	29.18	2.92
Tyr	1.33	1.36	0.84	3.53		
Total	13.55	12.07	3.56			
<u>Sucres aminés</u>						
GlcN	2.38	13.97	0.54	16.89	16.89	1.69
GalN	-----	traces	-----	traces		
Total	2.38	13.97	0.54			
<u>A.A. soufrés</u>						
Met	0.57	0.30	0.15	1.02	1.02	0.10
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	0.57	0.30	0.15			
Total fraction	469.45	398.37	132.15			
% chaque fraction	46.95	39.84	13.21			

Tableau 5.7 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en résidus / 1000)
Echantillon : M 71 (faciès réduit)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires(R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
A.A. neutres						
Gly	119.27	16.03	58.20	193.50	412.30	41.23
Ala	72.58	7.24	26.91	106.73		
Val	30.10	6.33	12.63	49.06		
Leu	18.51	6.19	11.37	36.07		
Ileu	14.49	3.85	7.98	26.32		
alle	-----	0.24	0.38	0.62		
Total	254.95	39.88	117.47			
A.A. hydroxylés						
Ser	76.15	11.90	55.96	144.01	243.78	24.38
Pro	37.59	6.47	12.00	56.06		
Thr	24.01	4.76	14.94	43.71		
Total	137.75	23.13	82.90			
A.A. acides						
Glu	31.22	12.32	32.27	75.81	136.03	13.60
Asp	24.18	7.87	28.17	60.22		
Total	55.40	20.19	60.44			
A.A. basiques						
Orn	39.02	2.03	14.73	55.78	118.15	11.82
Lys	12.77	2.41	10.50	25.68		
His	13.47	0.84	6.61	20.92		
Arg	5.84	3.11	6.82	15.77		
Total	71.10	8.39	38.66			
A.A. non protéiques						
β -Ala	17.46	5.63	12.70	35.79	60.45	6.05
γ -Abu	17.04	3.25	3.71	24.00		
A ₂ Pm	-----	-----	0.66	0.66		
ϵ -Abu	-----	-----	traces	traces		
Total	34.50	8.88	17.07			
A.A. aromatiques						
Phe	8.75	2.62	6.51	17.88	25.43	2.54
Tyr	5.70	1.22	0.63	7.55		
Total	14.45	3.84	7.14			
Sucres aminés						
GlcN	1.29	0.38	1.64	3.31	3.31	0.33
GalN	-----	-----	-----	-----		
Total	1.29	0.38	1.64			
A.A. soufrés						
Met	-----	-----	0.45	0.45	0.45	0.05
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	-----	-----	0.45			
Total fraction	569.44	104.69	325.77			
% chaque fraction	56.94	10.47	32.58			

Tableau 5.8 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en résidus/1000)
Echantillon : K 23 B (faciès mixte)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires(R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
A.A. neutres						
Gly	44.43	58.51	52.39	155.33	381.59	38.16
Ala	14.31	35.42	25.73	75.46		
Val	15.47	26.99	22.41	64.87		
Leu	12.92	21.06	17.25	51.23		
Ileu	7.76	14.99	11.76	34.51		
alle			0.19	0.19		
Total	94.89	156.97	129.73			
A.A. hydroxylés						
Ser	32.39	33.45	54.41	120.25	257.50	25.75
Pro	13.64	49.78	30.89	94.31		
Thr	11.33	15.08	16.53	42.94		
Total	57.36	98.31	101.83			
A.A. basiques						
Orn	9.83	12.63	16.96	39.42	120.47	12.05
Lys	7.18	16.58	12.87	36.63		
Arg	6.02	11.37	9.40	26.79		
His	3.95	5.20	8.48	17.63		
Total	26.98	45.78	47.71			
A.A. acides						
Glu	16.19	5.49	46.31	67.99	110.79	11.08
Asp	11.57	5.88	25.35	42.80		
Total	27.76	11.37	71.66			
A.A. non protéiques						
β -Ala	14.99	4.77	54.36	74.12	93.88	9.39
γ -Abu	4.43	7.52	6.94	18.89		
A ₂ Pm			0.87	0.87		
ϵ -Abu			tr	tr		
Total	19.42	12.29	62.17			
A.A. aromatiques						
Phe	4.05	8.24	9.01	21.30	29.31	2.93
Tyr	3.04	2.99	1.98	8.01		
Total	7.09	11.23	10.99			
Sucres aminés						
GlcN		3.81	2.31	6.12	6.12	0.61
GalN						
Total		3.81	2.31			
A.A. soufrés						
Met			0.34	0.34	0.34	0.03
Cys						
Total			0.34			
Total fraction	233.50	339.76	426.74			
% chaque fraction	23.35	33.98	42.67			

Tableau 5.9 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en $\mu\text{moles/g. c. org.}$).

acides aminés	n° des échantillons	K 23 B	M 71	K 42	M 33
		(L+C+R)	(L+C+R)	(L+C+R)	(L+C+R)
Asp		1.5	4.2	6.1	10.2
Thr		1.5	3.0	7.7	14.1
Ser		4.4	10.1	18.9	34.3
Glu		2.5	5.3	7.5	22.4
Pro		3.4	3.8	9.4	13.0
Cys					
Gly		5.6	13.7	20.9	36.6
Ala		2.7	7.5	15.8	34.2
α -Abu		traces	traces	traces	
Val		2.3	3.4	9.6	23.8
A ₂ Pm		traces	traces	traces	traces
Met		traces	traces	traces	0.4
α Ile		traces	traces	0.2	0.8
Ileu		1.1	1.7	5.8	12.3
Leu		1.7	2.5	7.4	15.6
Tyr		0.2	0.4	0.3	2.4
Phe		0.7	1.1	3.5	8.5
β -Ala		2.6	2.5	3.7	5.6
γ -Abu		0.5	1.6	4.0	20.7
GlcN		0.1	0.1	2.3	3.7
GalN				traces	traces
His		0.5	1.3	2.9	5.0
Orn		1.3	3.8	7.5	13.4
Lys		1.2	1.7	4.5	7.3
Arg		0.9	1.0	2.7	4.7
Total		34.7	68.7	140.7	289.0
C. org.		0.56 %	0.40 %	0.23 %	0.09 %
F _e O		12.94 %	21.82 %	17.03 %	11.29 %
F _e 2O ₃		4.80 %	7.77 %	32.01 %	42.94 %
rapport atomique Fe ²⁺ /Fe ³⁺		2.99	3.12	0.59	0.29

Tableau 5.10 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en μ moles/g. c. org.).
Echantillon : M 33 (faciès oxydé)

$\Delta\Delta$, neutres	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires (R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
Gly	17.4	14.2	5.0	36.6		
Ala	20.0	11.9	2.3	34.2		
Val	13.2	8.8	1.8	23.8	123.3	42.66
Leu	8.1	6.2	1.3	15.6		
Ileu	6.6	4.9	0.8	12.3		
alle	0.7	0.1	-----	0.8		
Total	66.0	46.1	11.2			
$\Delta\Delta$, hydroxylés						
Ser	11.2	18.0	5.1	34.3		
Pro	5.7	6.3	1.0	13.0	61.4	21.25
Thr	6.5	6.3	1.3	14.1		
Total	23.4	30.6	7.4			
$\Delta\Delta$, acides						
Glu	17.0	2.6	2.8	22.4		
Asp	5.2	2.9	2.1	10.2	32.6	11.28
Total	22.2	5.5	4.9			
$\Delta\Delta$, basiques						
Orn	5.2	6.9	1.3	13.4		
Lys	3.1	3.3	0.9	7.3	30.4	10.52
His	2.1	2.3	0.6	5.0		
Arg	2.5	1.6	0.6	4.7		
Total	12.9	14.1	3.4			
$\Delta\Delta$, non protéiques						
β -Ala	3.3	1.0	1.3	5.6		
γ -Abu	13.0	7.4	0.3	20.7	26.3	9.10
A ₂ Pm	-----	-----	traces	traces		
α -Abu	-----	-----	-----	-----		
Total	16.3	8.4	1.6			
$\Delta\Delta$, aromatiques						
Phe	4.5	3.4	0.6	8.5	10.9	3.77
Tyr	1.1	1.2	0.1	2.4		
Total	5.6	4.6	0.7			
Sucres aminés						
GlcN	0.8	0.4	2.5	3.7	3.7	1.28
GalN	traces	-----	-----	traces		
Total	0.8	0.4	2.5			
$\Delta\Delta$, soufrés						
Met	0.4	traces	-----	0.4	0.4	0.00
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	0.4	traces	-----			
Total fraction	147.6	109.7	31.7	289.0		
% chaque fraction	51.07	37.96	10.97			

Tableau 5.11 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en μ moles/g. c. org.).
Echantillon : K 42 (faciès oxydé)

$\Delta\Delta$, neutres	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires (R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
Gly	10.4	7.2	3.3	20.9		
Ala	8.2	6.1	1.5	15.8		
Val	4.4	4.4	0.8	9.6	59.7	42.43
Leu	3.6	3.1	0.7	7.4		
Ileu	2.9	2.4	0.5	5.8		
alle	0.2	traces	traces	0.2		
Total	29.7	23.2	6.8			
$\Delta\Delta$, hydroxylés						
Ser	8.9	6.5	3.5	18.9		
Pro	2.7	6.4	0.3	9.4	36.0	25.59
Thr	4.0	2.8	0.9	7.7		
Total	15.6	15.7	4.7			
$\Delta\Delta$, basiques						
Orn	4.1	2.4	1.0	7.5		
Lys	2.0	1.9	0.6	4.5	17.6	12.51
His	1.6	0.9	0.4	2.9		
Arg	1.3	1.1	0.3	2.7		
Total	9.0	6.3	2.3			
$\Delta\Delta$, acides						
Glu	4.6	1.4	1.5	7.5		
Asp	3.1	1.5	1.5	6.1	13.6	9.67
Total	7.7	2.9	3.0			
$\Delta\Delta$, non protéiques						
β -Ala	2.0	1.1	0.6	3.7		
γ -Abu	0.4	3.5	0.1	4.0	7.7	5.47
A ₂ Pm	-----	-----	traces	traces		
α -Abu	-----	-----	traces	traces		
Total	2.4	4.6	0.7			
$\Delta\Delta$, aromatiques						
Phe	1.7	1.5	0.3	3.5	3.8	2.7
Tyr	0.1	0.1	0.1	0.3		
Total	1.8	1.6	0.4			
Sucres aminés						
GlcN	0.3	2.0	traces	2.3	2.3	1.6
GalN	-----	traces	-----	traces		
Total	0.3	2.0	traces			
$\Delta\Delta$, soufrés						
Met	traces	traces	traces	traces	traces	-----
Cys	-----	-----	-----	-----	traces	-----
Total	traces	traces	traces	traces		
Total fraction	66.5	56.3	17.9	140.7		
% chaque fraction	47.26	40.01	12.72			

Tableau 5.12 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en μ moles/g. c. org.).
Echantillon : M 71 (faciès réduit)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires (R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
Δ.Δ. neutres						
Gly	8.5	1.1	4.1	13.7		
Ala	5.1	0.5	1.9	7.5		
Val	2.1	0.4	0.9	3.4	28.8	41.92
Leu	1.3	0.4	0.8	2.5		
Ileu	1.0	0.2	0.5	1.7		
alle	-----	traces	traces	traces		
Total	18.0	2.6	8.2			
Δ.Δ. hydroxyliés						
Ser	5.4	0.8	3.9	10.1		
Pro	2.6	0.4	0.8	3.8	16.9	24.60
Thr	1.7	0.3	1.0	3.0		
Total	9.7	1.5	5.7			
Δ.Δ. acides						
Glu	2.2	0.8	2.3	5.3		
Asp	1.7	0.5	2.0	4.2	9.5	13.83
Total	3.9	1.3	4.3			
Δ.Δ. basiques						
Orn	2.7	0.1	1.0	3.8		
Lys	0.9	0.1	0.7	1.7	7.8	11.35
His	0.9	traces	0.4	1.3		
Arg	0.4	0.2	0.4	1.0		
Total	4.9	0.4	2.5			
Δ.Δ. non protéiques						
β -Ala	1.2	0.4	0.9	2.5		
γ -Abu	1.2	0.2	0.2	1.6	4.1	5.97
Δ_2 Pm	-----	-----	traces	traces		
α -Abu	-----	-----	traces	traces		
Total	2.4	0.6	1.1			
Δ.Δ. aromatiques						
Phe	0.6	0.1	0.4	1.1	1.5	2.18
Tyr	0.4	traces	traces	0.4		
Total	1.0	0.1	0.4			
Sucres aminés						
GlcN	traces	traces	0.1	0.1	0.1	0.00
Galn	-----	-----	-----	-----		
Total	traces	traces	0.1			
Δ.Δ. soufrés						
Met	-----	-----	traces	traces	traces	-----
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	-----	-----	traces			
Total fraction	39.9	6.5	22.3	68.7		
% chaque fraction	58.08	9.46	32.46			

Tableau 5.13 : Analyse des acides aminés.
(Teneurs en μ moles/g. c. org.).
Echantillon : K 23 B (faciès mixte)

	AA Libres (L)	AA Combinés (C)	AA Résiduaires (R)	Total (L+C+R)	Total groupe	% chaque groupe
Δ.Δ. neutres						
Gly	1.6	2.1	1.9	5.6		
Ala	0.5	1.3	0.9	2.7		
Val	0.5	1.0	0.8	2.3	13.4	38.62
Leu	0.4	0.7	0.6	1.7		
Ileu	0.2	0.5	0.4	1.1		
alle	-----	-----	traces	traces		
Total	3.2	5.6	4.6			
Δ.Δ. hydroxyliés						
Ser	1.2	1.2	2.0	4.4		
Pro	0.5	1.8	1.1	3.4	9.3	26.80
Thr	0.4	0.5	0.6	1.5		
Total	2.1	3.5	3.7			
Δ.Δ. basiques						
Orn	0.3	0.4	0.6	1.3		
Lys	0.2	0.6	0.4	1.2	3.9	11.24
Arg	0.2	0.4	0.3	0.9		
His	0.1	0.1	0.3	0.5		
Total	0.8	1.5	1.6			
Δ.Δ. acides						
Glu	0.6	0.2	1.7	2.5	4.0	11.53
Asp	0.4	0.2	0.9	1.5		
Total	1.0	0.4	2.6			
Δ.Δ. non protéiques						
β -Ala	0.5	0.1	2.0	2.6		
γ -Abu	0.1	0.2	0.2	0.5	3.1	8.93
Δ_2 Pm	-----	-----	traces	traces		
α -Abu	-----	-----	traces	traces		
Total	0.6	0.3	2.2			
Δ.Δ. aromatiques						
Phe	0.1	0.3	0.3	0.7	0.9	2.59
Tyr	0.1	0.1	traces	0.2		
Total	0.2	0.4	0.3			
Sucres aminés						
GlcN	-----	0.1	traces	0.1	0.1	0.03
Galn	-----	-----	-----	-----		
Total	-----	0.1	traces			
Δ.Δ. soufrés						
Met	-----	-----	traces	traces	traces	
Cys	-----	-----	-----	-----		
Total	-----	-----	traces			
Total fraction	7.9	11.8	15.0	34.7		
% chaque fraction	22.77	34.00	43.23			

SIXIEME CHAPITRE

GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU CARBONE ET DE L'OXYGENE
DES CARBONATES

I - GENERALITES

Les réactions de transfert isotopique entre deux composés qui comportent le même élément et qui ont lieu soit au cours d'une transformation chimique, soit au cours d'un simple échange isotopique obéissent à la loi d'action de masse. Celle-ci, appliquée à la réaction suivante :



signifie qu'à l'équilibre chimique et isotopique, et pour une température donnée, les concentrations a , b , c , d en isotopes des composés A, B, C, D sont reliées par une constante qui est le facteur de fractionnement isotopique α , tel que :

$$\alpha = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b}$$

Les valeurs de α sont très proches de l'unité et varient en fonction inverse de la température.

Les très faibles concentrations en isotopes lourds des composés naturels ne permettent pas de mesurer avec précision leurs variations absolues. Le rapport isotopique d'un composé est donc comparé à celui d'un étalon de référence qui est connu. La composition isotopique, δ , d'un échantillon correspond à la différence relative entre les rapports isotopiques de l'échantillon et de l'étalon de référence, exprimée en parts pour mille :

$$\delta = \left(\frac{R_e}{R_r} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad \text{avec } R = \frac{\text{Isotopes lourds}}{\text{Isotopes légers}}$$

e : échantillon,
 r : référence.

Les valeurs positives (ou négatives) de δ signifient que l'échantillon est enrichi (ou appauvri) en isotopes lourds par rapport à la référence.

L'étalon de référence utilisé pour les besoins de notre étude est le PDB (Pee Dee Belemnite). Il correspond à la calcite du rostre d'une bélemnite de la "Pee Dee Formation", du Crétacé supérieur de la Caroline du Sud (CRAIG, 1953, 1957 ; STAHL, 1979). Celui-ci en effet sert de référence pour les carbonates sédimentaires (^{18}O , ^{13}C) et pour des composés carbonés.

II - LES VARIATIONS ISOTOPIQUES NATURELLES : LE CAS DES CARBONATES

La dissolution et la cristallisation d'un carbonate solide sont contrôlées par :
- la température

- le pH et
- la pression partielle du CO_2 des solutions.

Les changements de phase liquide-solide qui interviennent au cours de ces réactions impliquent donc des transferts des isotopes de l'oxygène et du carbone entre le milieu aqueux (eau et carbone total minéral dissous) et le carbonate solide.

1 - COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE

Dans le domaine sédimentaire, la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ d'un carbonate de calcium cristallisé en eau marine est proche de 0 (zéro) dans l'échelle PDB, les basses teneurs en ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}$ inférieur à - 4 ‰) témoignent d'une cristallisation en eau continentale non évaporée.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ très positives caractérisent des carbonates précipités dans des eaux, d'origine marine ou météorique, enrichies en isotopes lourds par évaporation.

2 - COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CARBONE

Les teneurs en ^{13}C des carbonates sont liées à la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone total dissous (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3) dont l'origine est inorganique (CO_2 atmosphérique, dissolution des minéraux carbonatés) ou organique (oxydation de la matière organique évoluée ou non) (Fig. 6.1).

La valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du réservoir de CO_2 atmosphérique est très homogène ($\delta^{13}\text{C} = - 6,4$ ‰ PDB) de telle sorte que, dans des conditions d'équilibre entre le carbone total dissous et l'atmosphère, les teneurs en ^{13}C des carbonates sédimentaires sont comprises entre 0 et + 4,5 ‰.

Au cours de l'élaboration de la matière organique (animale ou végétale), les catalyses enzymatiques se font préférentiellement à partir des molécules à isotopes légers ; les matières organiques sont ainsi très appauvries en ^{13}C et $\delta^{13}\text{C}$ PDB compris entre : -18 et -7 pour les organismes marins, -28 et -11 pour les plantes terrestres.

Les différentes réactions qui conduisent à la dégradation de la matière organique s'effectuent au cours des étapes successives de la sédimentation et de la diagenèse, soit précocement dans l'eau libre ou interstitielle soit tardivement au cours de l'enfouissement (IRWIN *et al.*, 1977).

Les compositions isotopiques du carbone des carbonates permettent donc de déceler les différents effets, inorganiques ou organiques, qui ont intéressé le réservoir de carbone dissous au cours de leur cristallisation.

III - RESULTATS

Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ (tableau 6.1) ne fournissent pas d'information remarquable. Elles correspondent à des eaux continentales plus ou moins diluées par des eaux marines ou à des eaux de diagenèse en aquifères continentaux.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (Tableau 6.1. et Fig. 6.1) sont plus significatives. En effet,

- les valeurs > 0 , et qui concernent les échantillons M12 et M33, témoignent pour la constitution des carbonates d'une source de CO_2 proche de l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique.

- les valeurs comprises entre -2 et -1 , c'est le cas pour les échantillons K10 et M48 auxquels on pourrait joindre les échantillons K12, K17B et K35, témoignent d'eau de percolation légèrement organiques,

- les valeurs très négatives (M 73, M 65, M 71 et M 75 B) témoignent de sources de CO_2 (HCO_3^-) indubitablement organiques. De plus, ces 4 échantillons appartiennent bien aux faciès réduits avec pour rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ respectivement de 2,51 ; 1,27 ; 3,12 et 2,40.

Echantillon	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	C. org. (%)	CaCO_3 (%)
M 33	+ 1,43	- 3,40	0,29 (O)	0,09	14,26
M 12	+ 0,72	- 5,08	0,14 (O)	0,22	46,88
M 48	- 0,95	- 3,29	0,29 (O)	0,17	46,49
K 10	- 2,02	- 4,51	0,05 (O)	0,09	60,45
K 12	- 2,89	- 5,07	0,03 (O)	0,12	49,72
K 17 B	- 2,96	- 4,02	0,03 (O)	0,17	6,71
K 35	- 2,77	- 3,48	0,73 (R)	0,36	3,09
M 73	- 3,81	- 4,97	2,51 (R)	0,32	15,08
M 65	- 6,87	- 6,70	1,27 (R)	0,20	13,02
M 71	- 10,52	- 5,67	3,12 (R)	0,40	25,21
M 75 B	- 15,35	- 2,80	2,40 (R)	0,21	0,94

Tableau 6.1 - Compositions isotopiques en carbone et oxygène des carbonates, degré d'oxydo-réduction et teneurs en carbone organique et carbonate de calcium des échantillons dont les carbonates ont été analysés.

Remarques :

1) (O) : oxydé ; (R) : réduit.

Rappelons que ces distinctions reposent sur les critères suivants :

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0,60$ pour le faciès oxydé,

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \geq 0,66$ pour le faciès réduit,

2) l'échantillon K 35 montre de nombreux rhomboédres de sidérose dans la matrice, ce qui expliquerait son appartenance au faciès réduit.

1 - VARIATION DE $\delta^{13}\text{C}$ EN FONCTION DE $\delta^{18}\text{O}$

Le diagramme $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ (Fig. 6.2) montre trois groupes d'échantillons, groupes essentiellement discriminés par les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ vu que pour les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ l'on peut s'en tenir à un seuil qui est -4 ‰ lequel nous permet de subdiviser nos carbonates en deux groupes à savoir : ceux dont la cristallisation s'est effectuée dans des eaux continentales non évaporées ($\delta^{18}\text{O} < -4$ ‰) et les autres qui se sont formés dans des eaux marines plus ou moins diluées par des eaux continentales ($\delta^{18}\text{O} > -4$ ‰). Ces deux caractéristiques de $\delta^{18}\text{O}$ se rencontrent donc dans chaque groupe.

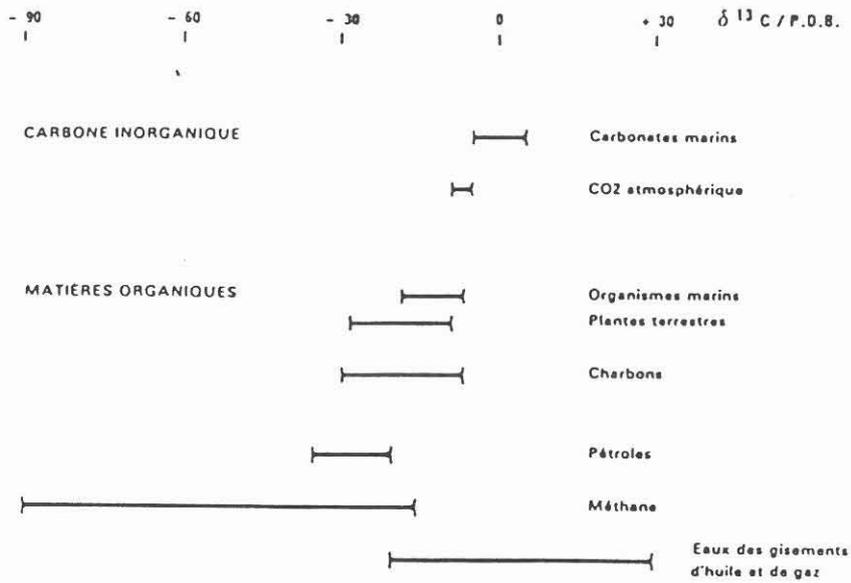


Fig. 6.1 : Teneurs en ^{13}C de certains composés naturels.
(D'après C. PIERRE, 1986)

	Average	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Range
Authigenic carbonates (this study)	-17.20		-7.16 to -21.09
Biogenic carbonates (this study)	+1.29		-0.70 to +2.64
Recent biogenic sediments and marine biogenic calcite	n.d.		-2.0 to -3.0
Organic matter			
Terrestrial	n.d.	(~)-23 to -28	
Marine plankton	n.d.	(~)-18 to -23	
Crude oil	n.d.	(~)-25 to -30	
DSDP gases			
CO ₂ Biogenic	-18.8		-7.5 to -32.0
CH ₄	-72.3		-47.1 to -90.0
Gases experimenta			
CO ₂ Biogenic	-14.0		-9.2 to -18.5
CH ₄	-83.9		-70.6 to -94.3

Tableau 6.2 : $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) de divers carbonates, gaz et composés organiques (d'après HEIN *et al.*, 1979).

Le premier groupe de carbonates montre une variation de $\delta^{13}\text{C}$ de + 1,40 à + 0,70 qui nous permet de les classer dans la catégorie des carbonates biogéniques (Tableau 6.2). les échantillons concernés sont M 12 et M 33.

Dans le deuxième groupe, la fluctuation de $\delta^{13}\text{C}$ s'effectue dans la fourchette -1 à -4 et elle semble indiquer la présence de calcite biogénique marine (Tableau 6.2). Les échantillons appartenant à ce groupe sont : M 48, K 10, K 12, K 17 B, K 35 et M 73.

Le troisième groupe d'échantillons est représenté par ceux dont $\delta^{13}\text{C}$ varie de -7 à -15. Les carbonates de ce groupe entrent dans la catégorie des carbonates néoformés (Tableau 6.2). Les échantillons concernés sont M 65, M 71 et M 75 B. les analyses microscopiques de ces échantillons montrent que ceux-ci sont riches en sidérose (FeCO_3), 25 à 40 %, qui se développe souvent au détriment du quartz. L'alignement des points de ce groupe, de la gauche vers la droite, traduit un enrichissement en l'isotope léger du carbone dans la sidérose, qui se manifeste également par le passage progressif des eaux continentales non évaporées à des eaux continentales plus ou moins diluées par des eaux marines. Il semblerait donc que la contribution du carbone d'origine organique à la constitution du carbonate néoformé a lieu de façon importante dans des eaux continentales plus ou moins diluées par des eaux marines.

2 - FLUCTUATION DE $\delta^{13}\text{C}$ DES CARBONATES EN FONCTION DU DEGRÉ D'OXYDO-REDUCTION DE LA ROCHE

Le diagramme $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du degré d'oxydo-réduction (Fig. 6.3) de l'échantillon de roche montre que :

- le regroupement des échantillons appartenant au faciès oxydé ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0,60$) a lieu dans un domaine où les valeurs extrêmes de $\delta^{13}\text{C}$ sont + 1,4 et - 3,0 ‰. Les carbonates de ceux-ci appartiennent donc au domaine des carbonates biogéniques et de la calcite biogénique marine,
- le faciès réduit ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \geq 0,66$) se subdivise en deux sous faciès. Le premier d'entre eux montre une variation de $\delta^{13}\text{C}$ qui va de -3 à -4 ‰ (échantillons K 35 et M 73).

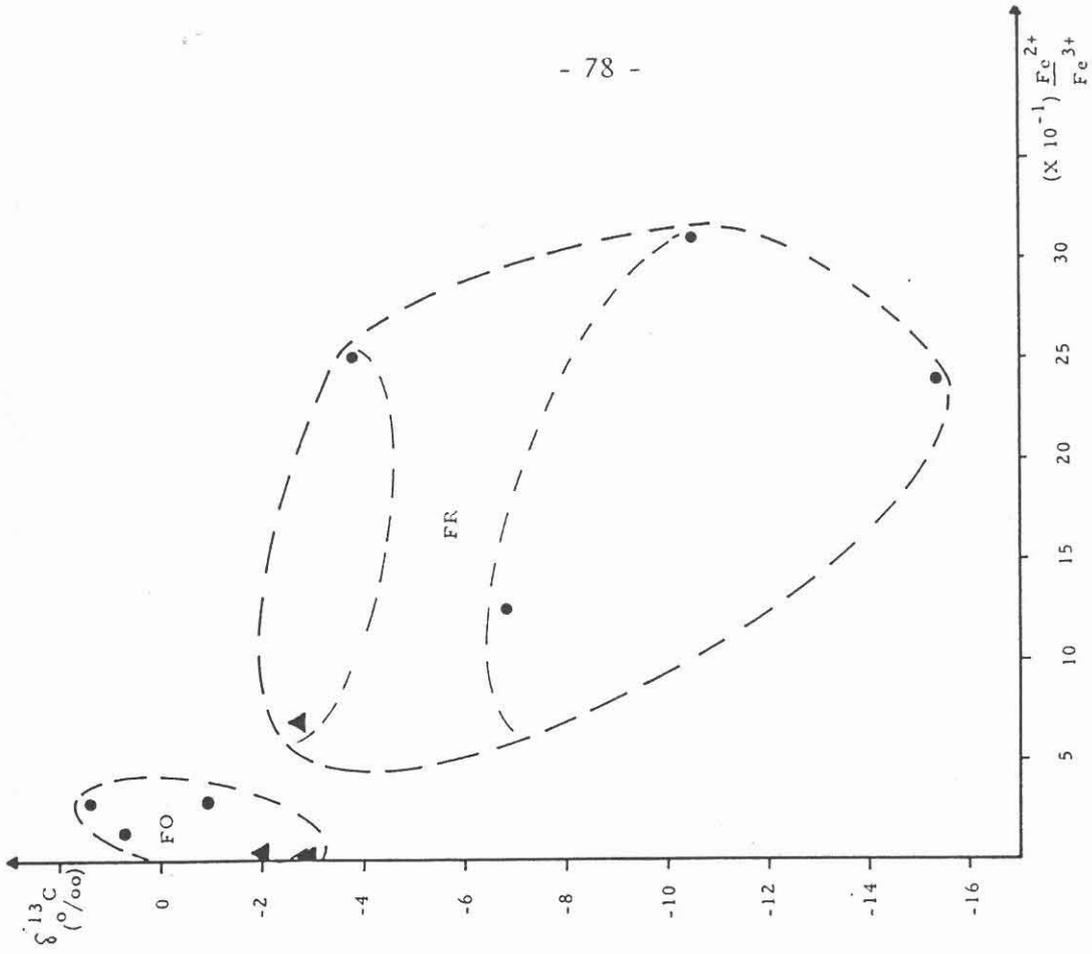
Ces deux échantillons contiennent de la sidérose et très peu de carbonate de calcium comparativement. Il semblerait dans ce cas que le carbone organique n'ait pu participer de façon considérable à l'élaboration du carbonate néoformé. Il serait difficile d'évoquer une influence quelconque du carbonate de calcium parce que, à titre d'exemple, l'échantillon K 35 est très pauvre en ce minéral. Nous pourrions retenir probablement l'hypothèse selon laquelle ce carbonate dans ces échantillons se serait formé à partir des eaux de percolation légèrement organiques.

Le deuxième sous-faciès réduit est celui qui suggère clairement la participation du carbone dérivé de la matière organique, à la constitution de la sidérose, minéral carbonaté dominant de ces échantillons (M 65, M 71, M 75 B).

3 - VARIATION DE $\delta^{13}\text{C}$ EN FONCTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DE LA ROCHE

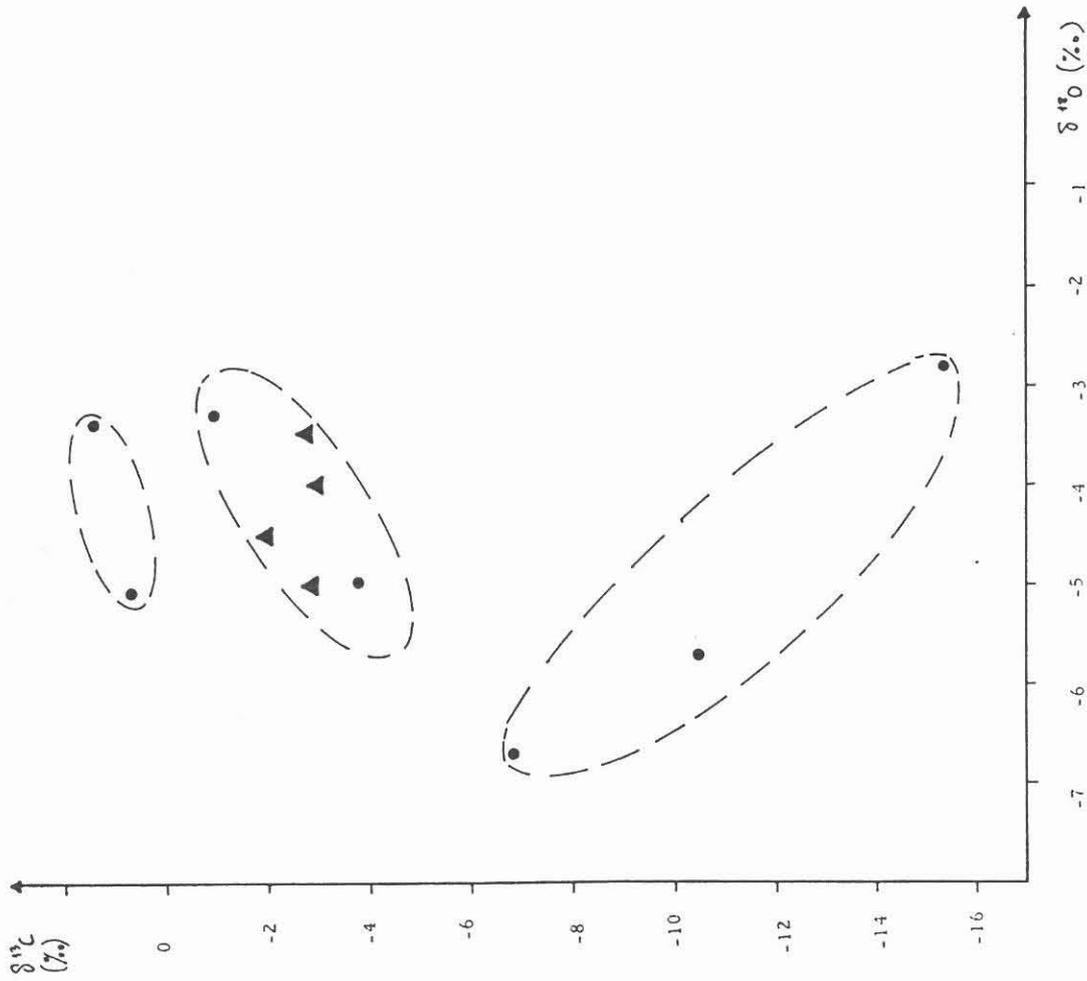
De ce diagramme (Fig. 6.4), on peut distinguer une fois de plus deux familles d'échantillons, avec deux sous-familles pour le faciès réduit, comme pour le diagramme qui donnait la variation de la composition isotopique du carbone en fonction de l'état d'oxydo-réduction de la roche.

Les faciès oxydés ont des teneurs en carbone organique qui s'échelonnent de 0,09 à 0,22 % pour des $\delta^{13}\text{C}$ qui oscillent entre + 1,4 et - 3,0 ‰.



▲ Echantillons du bassin de Nancy
 ● Echantillons du bassin d'Amermont
 F. O (Facès oxydé : $Fe^{2+}/Fe^{3+} \leq 0,60$)
 F. R (Facès réduit : $Fe^{2+}/Fe^{3+} \geq 0,66$)

Fig. 6.3 : Variation de $\delta^{13}C$ des carbonates en fonction du degré d'oxydo-réduction de la roche.



▲ Echantillons du bassin de Nancy.
 ● Echantillons du bassin d'Amermont

Fig. 6.2 : Variation de $\delta^{13}C$ en fonction de $\delta^{18}O$

Les faciès réduits montrent des teneurs de 0,20 à 0,40 % en carbone organique pour une variation de $\delta^{13}\text{C}$ de -3 à -15 ‰.

Il apparaît que la richesse relative en carbone organique n'est pas corrélée avec une enrichissement relatif en isotopes légers du carbone.

Pour les niveaux réduits, la pauvreté relative en carbone organique des échantillons dont les carbonates présentent les plus fortes valeurs négatives en $\delta^{13}\text{C}$ semblent traduire la consommation de la matière organique à des fins de transformations minérales.

IV - CONCLUSION

Dans l'hypothèse d'une intervention de la matière organique au niveau des transformations minérales dans des niveaux considérés comme réduits c'est-à-dire ceux dans lesquels le fer est essentiellement sous la forme divalente, la composition isotopique des carbonates de néoformation doit refléter ce fait à travers des valeurs progressivement négatives en fonction de l'intensité du phénomène. Le fait pour nous d'avoir pu trouver des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ respectant cette condition nous permet de considérer comme vérifiée l'hypothèse émise précédemment, même s'il ne nous a pas été donné antérieurement l'occasion de vérifier de façon sûre la nature oxydée de la matière organique.

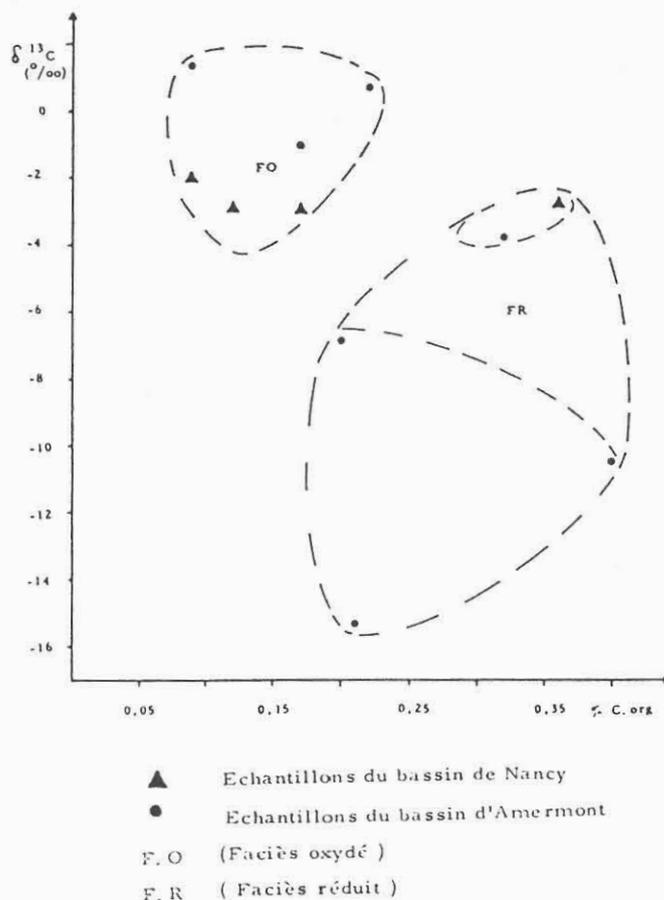


Fig. 6. 4 : Variation de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de la teneur en carbone organique de la roche.

SEPTIEME CHAPITRE

LE PROBLEME DU PHOSPHORE DANS LE
MINERAI DE FER DE LORRAINE

I - INTRODUCTION

La présence du phosphore est courante dans les minerais de fer oolithiques (WILSON, 1952 ; BUBENICEK, 1961 ; ROUTHIER, 1963 ; JAMES, 1966 ; ROHR-LICH, 1974).

L'accumulation du phosphore au sein des dépôts d'oxydes de fer permet d'envisager deux sources possibles pour cet élément :

a - à partir du phosphore biologique libéré dans le milieu de sédimentation à la mort du plancton qui vivait dans les eaux du bassin (KAZAKOV, 1937 ; SLANSKY, 1964 ; SLANSKY *et al.*, 1973 ; SLANSKY, 1980 ; BENTOR, 1980 ; GIRESE, 1980 ; BELAYOUNI, 1984).

b - à partir d'un héritage du continent (SLANSKY, 1964). En effet, le phosphore peut être transporté dans le bassin en étant associé aux oxydes de fer. Ce processus est selon BERNER (1973), NRIAGU (1976), BOYLE *et al.* (1977), responsable de l'immobilisation du fer et du phosphore (par la formation des oxyhydroxydes ferriques sur lesquels s'adsorbent les ions phosphates).

Soulignons cependant, que l'association entre le phosphore et les oxyhydroxydes de fer peut se manifester tout aussi bien entre des oxyhydroxydes de fer sédimentaires non phosphoreux à l'origine et du phosphore biologique dont la contribution pourra venir se greffer à celle du phosphore hérité du continent (THEIS *et SINGER*, 1972).

II - LES MECANISMES CONDUISANT A L'ENRICHISSEMENT DU MILIEU MARIN EN PHOSPHORE

Le minerai de fer de Lorraine s'est déposé dans une mer épicontinentale (BUBENICEK 1961, 1970 ; TEYSSEN, 1984 ; SIEHL *et THEIN*, 1978). Il nous a paru intéressant d'évoquer les mécanismes favorables à l'enrichissement en phosphore du milieu marin afin de saisir quelques caractéristiques du comportement de cet élément.

A travers des travaux expérimentaux, NATHAN *et LUCAS* (1972) ont réussi à synthétiser de la carbonate-apatite par précipitation directe. Cette synthèse est probablement possible dans un milieu naturel (estuaire, lagune ou eaux interstitielles). Cependant les conditions nécessaires, milieu acide à forte teneur en phosphate soluble sont difficiles à imaginer dans de grands bassins par action des seuls mécanismes chimiques (NATHAN *et LUCAS*, 1975). L'intervention de la matière organique paraît nécessaire (LUCAS *et PREVOT*, 1975) ; en effet, par oxydation, celle-ci fournit le CO₂ (gaz carbonique) qui crée un pH acide nécessaire à la libération de P₂O₅ (anhydride phosphorique) à partir d'organismes morts ou de complexes organo-métalliques et par conséquent sa concentration dans les eaux interstitielles où la précipitation a lieu.

Notons aussi que PERES *et DEVEZE* (1963) signalent que les eaux les plus riches en P₂O₅ sont celles du fond, près du sédiment, elles reflètent l'importance des processus de dégradation qui se déroulent à l'intérieur du sédiment.

BROOKS *et al.* (1968), BATURIN (1972), BRAY *et al.* (1973) abondent dans le même sens que les deux auteurs précédemment cités en faisant remarquer que c'est dans les eaux interstitielles des sédiments riches en matière organique que se

trouvent les plus fortes concentrations en phosphate dissous ; celles-ci peuvent être jusqu'à 100 fois (7000 µg P/l) supérieures à celles que l'on rencontre habituellement dans les eaux marines (80 µg P/l).

En résumé nous pouvons retenir que si la décomposition de la matière organique nécessite des quantités d'oxygène de plus en plus grandes et par conséquent un développement de plus en plus important des conditions anoxiques, alors celles-ci vont elles-mêmes entraîner la libération de quantités de plus en plus élevées de phosphate dissous au détriment du sédiment. Le phosphate précipitera sous forme d'apatite lorsque vont apparaître des conditions d'oxydo-réduction favorables à la phosphatogenèse (BELAYOUNI, 1984).

III - LES CONDITIONS FAVORABLES A LA GENESE DE PHOSPHATE DE CALCIUM

L'activité biologique et la matière organique qui résulte des biomasses peuvent augmenter la teneur en phosphore d'un bassin. C'est l'oxydation de la matière organique qui provoquera :

- l'apport de phosphore sous forme soluble,
- l'acidification du milieu par dégagement de CO₂

Le pH acide nécessaire à la formation du phosphate semble jouer au moins 3 rôles dans cette formation (LUCAS et PREVOT, 1975) :

- permettre la concentration de phosphate dans la solution. La parenté géochimique étroite qui existe entre le phosphate de calcium et le carbonate de calcium montre que les conditions de genèse de ces minéraux sont proches (SLANSKY, 1964 ; GULBRANDSEN, 1969 ; TARDY *et al.*, 1977 ; KRAUSKOPF, 1979 ; BENTOR, 1980). Soulignons que le carbonate de calcium peut être sursaturé dans les eaux interstitielles sans toutefois précipiter, à cause de l'effet inhibiteur de la matière organique (BROOKS *et al.*, 1968 ; BERNER *et al.*, 1970),

- empêcher la précipitation de carbonates et éventuellement permettre la dissolution de la calcite, ce qui augmente la valeur du rapport Ca/Mg,
- conserver le Mg en solution pendant que précipite l'apatite.

La genèse de l'apatite semble être fortement dépendante du rapport Ca/Mg. Lorsque celui-ci est égal à 4,5, l'apatite précipite sous forme amorphe. Lorsque la valeur dudit rapport est supérieure ou égale à 5,2, l'apatite précipite sous forme cristalline (MARTENS et HARRIS, 1970 ; McCONNELL, 1973 ; BENTOR, 1980 ; GAUDETTE et LYONS, 1980 ; BIRCH, 1980).

IV - LES DIFFERENTS MODES D'EXPRESSION DU PHOSPHORE DANS LE MINERAI DE FER DE LORRAINE

L'étude des oolithes de goethite et de chlorite à la microsonde a révélé à l'intérieur de celles-ci, la présence des plages à teneurs fortement élevées en P, particulièrement dans les oolithes de chlorite. Nous avons consigné dans le tableau 7.1 les analyses de quelques unes de ces plages.

Les analyses 1 et 2 ont été faites sur des débris osseux et le rapport CaO/P₂O₅ varie de 1,33 à 1,76. Cette dernière valeur est presque équivalente à celle de la dahlite (1,75) ; phosphocarbonate de calcium hydraté (CAILLERE et KRAUT, 1948).

L'analyse 4 est très proche de celle de l'apatite dont le rapport CaO/P₂O₅ est d'environ 1,67.

Les analyses 5, 6, 7 et 8 qui montrent des teneurs élevées en Fe, Si et Al soulignent le fait que les plages analysées incluaient à la fois une grande partie du grain phosphaté mais aussi une petite portion de l'oolithe de chlorite. Il est donc difficile de juger de leur rapport CaO/P₂O₅. Par contre pour l'analyse 3, la valeur dudit rapport inférieure à celle de l'apatite peut sembler indiquer un léger déficit en calcium dû à un lessivage ?

N° analyse	1	2	3	4	5	6	7	8
Elément								
Fe ₂ O ₃	0,30	0,75	0,44	0,64	2,79	11,91	3,49	8,58
Na ₂ O	0,92	0,41	0,87	1,78	0,49	0,35	0,41	0,70
SiO ₂	0,27	0,25	0,59	0,05	3,19	12,05	8,16	5,52
K ₂ O	-	0,02	0,03	-	0,17	0,62	0,86	0,59
MnO	0,03	0,02	0,16	-	-	0,03	0,03	-
CaO	40,98	35,66	48,95	54,54	46,73	28,53	40,92	41,13
NiO	-	0,01	-	0,02	0,04	0,08	-	-
Al ₂ O ₃	0,01	0,15	0,26	-	1,77	6,32	4,52	3,31
TiO ₂	-	0,02	0,03	-	-	1,06	0,44	0,12
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,02	0,01
MgO	-	0,02	0,22	0,03	0,44	1,71	0,57	0,45
P ₂ O ₅	30,71	20,31	31,73	33,12	34,10	21,50	28,90	31,01
Total	73,21	57,62	83,28	90,18	89,72	84,16	88,32	91,42
CaO								
P ₂ O ₅	1,33	1,76	1,54	1,65	1,37	1,33	1,42	1,33

Tableau 7.1 - Analyses ponctuelles à la microsonde de débris osseux (1 et 2) et de grains de phosphate de calcium dans des oolithes de chlorite (3, 4, 5, 6, 7 et 8).

L'étude au microscope électronique à balayage (M.E.B.) nous a permis de constater que si certaines oolithes contenaient des cristaux de phosphate de calcium, d'autres en étaient dépourvues (par exemple, dans certaines oolithes de goethite, le phosphore est réparti de façon plus ou moins homogène à l'état diffus).

Les cristaux de phosphate de calcium (photos 7.5, 7.6, 7.7 et 7.8) sont répartis de façon aléatoire dans l'oolithe de chlorite.

La taille maximum de ces cristaux est d'environ 3 microns. Leurs faces sont souvent très nettes avec des sections hexagonales typiques de l'apatite. Les profils de concentration des éléments chimiques, obtenus au M.E.B., ont montré que ces cristaux étaient essentiellement constitués de calcium et de phosphore tel qu'on peut le voir respectivement sur les photos 7.6 et 7.8.

Etant donné le caractère automorphe des sections observées, il est sans doute probable que ces cristaux de phosphate de calcium soient néoformés.

Les photos de 7.1 à 7.4 représentent respectivement l'image de l'oolithe déformée contenant les cristaux d'apatite, l'image X du Ca, l'image X du Fe et enfin celle du Si.

Les photos de 7.9 à 7.12 montrent tour à tour :

- l'image de deux oolithes de chlorite dont l'une est très déformée (O1). Ces deux oolithes sont entourées par un ciment pelliculaire de chlorite (Cp) et dont la disposition des cristallites est radiaire par rapport à la surface des oolithes,

- l'image X du Ca,
- l'image X du Fe,
- l'image X du P.

Les images X du calcium et du phosphore (Photos 7.10 et 7.12) semblent montrer que ces deux éléments n'existent pas dans le ciment pelliculaire. Ce fait suggère que le phosphate de calcium se retrouve essentiellement dans les oolithes et que la solution dont dérive le ciment pelliculaire est très pauvre en ce minéral d'où la frange noire autour des oolithes. La précipitation de l'apatite semble donc antérieure à la cimentation.

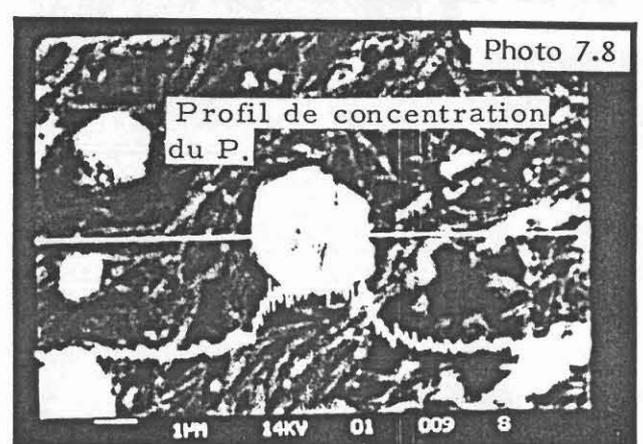
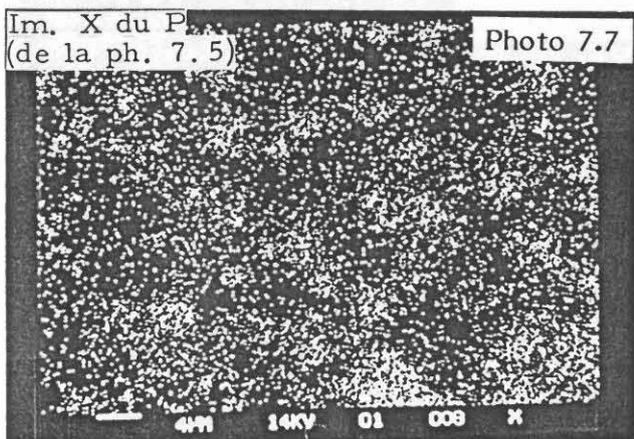
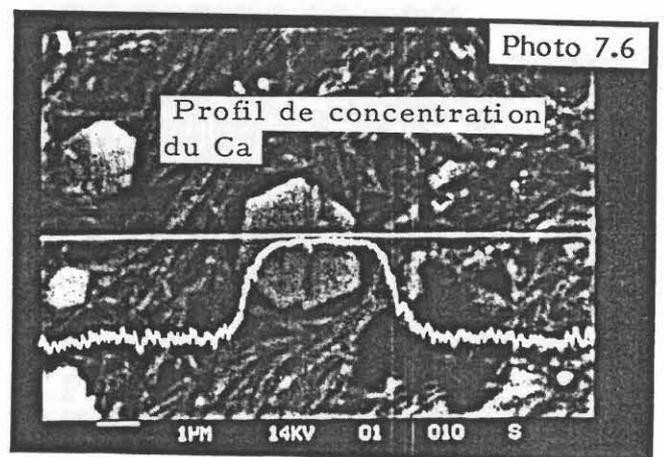
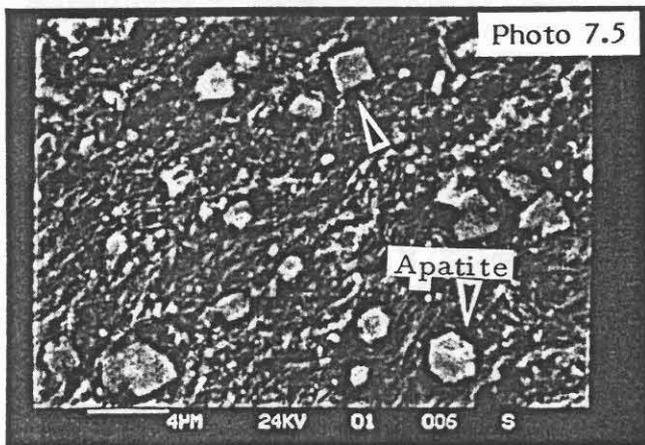
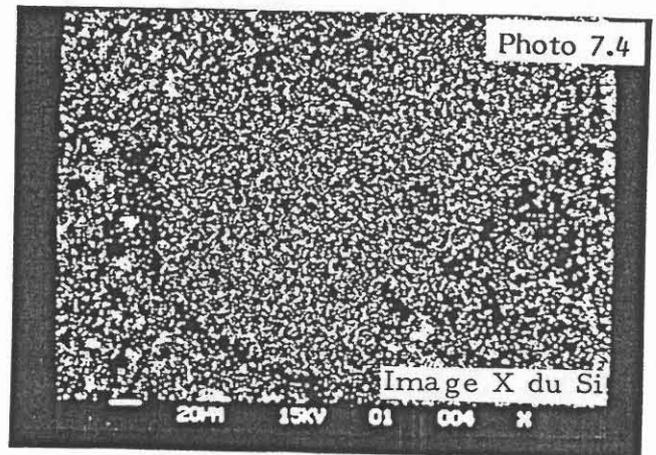
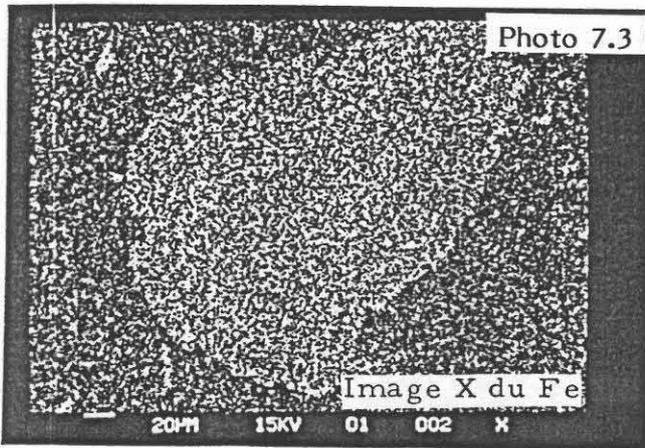
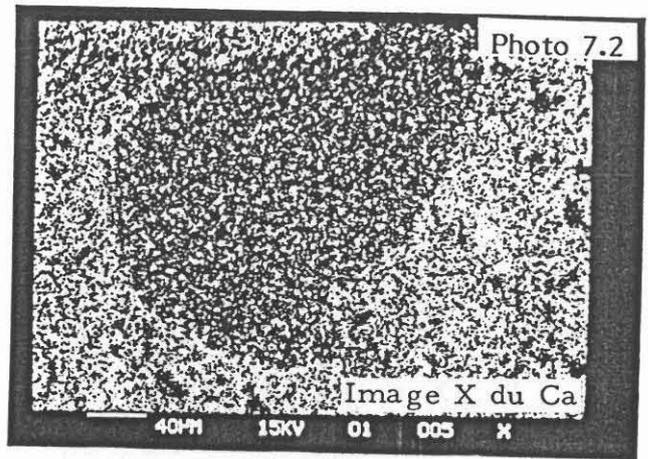
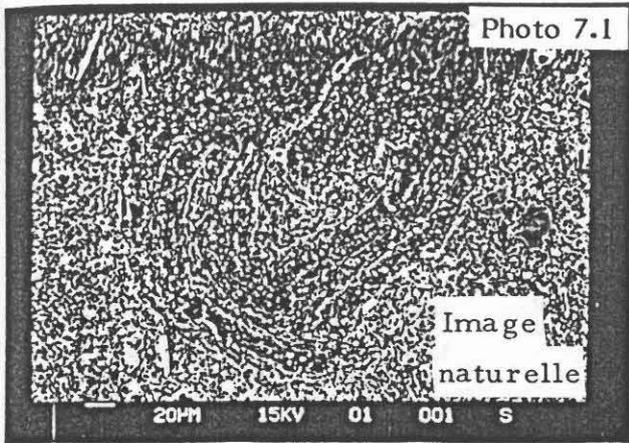
Les photos de 7.13 à 7.16 se rapportent :

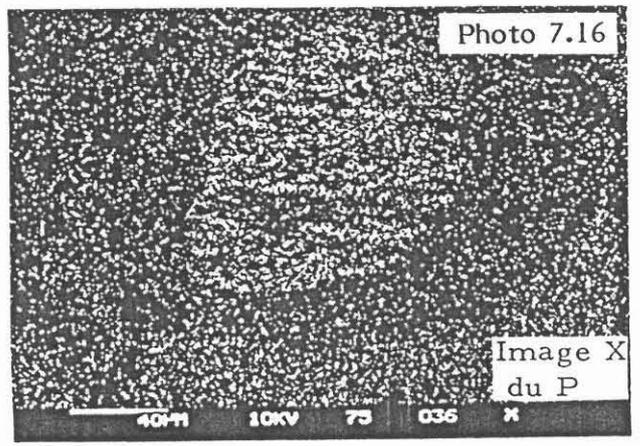
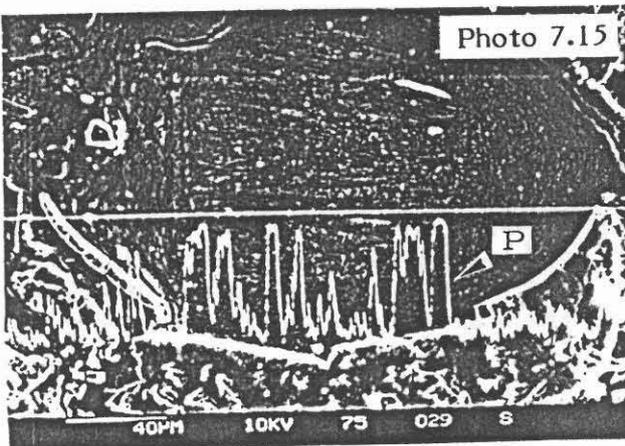
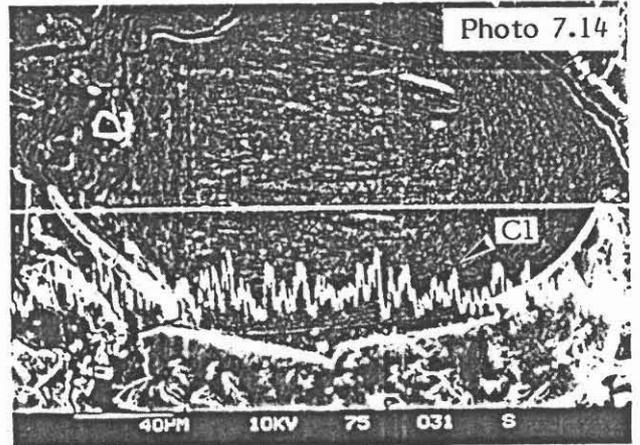
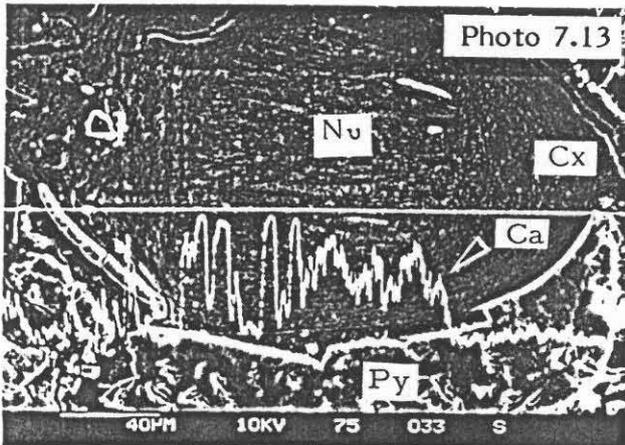
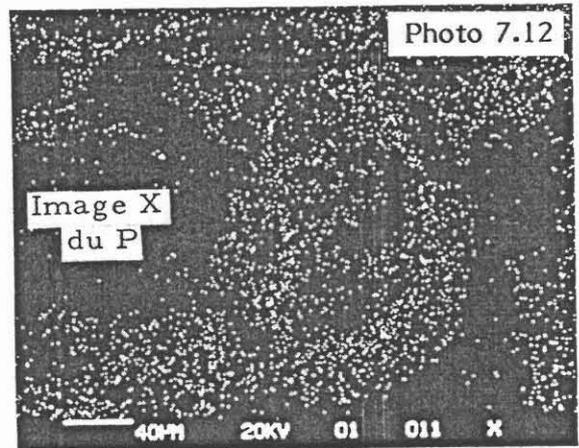
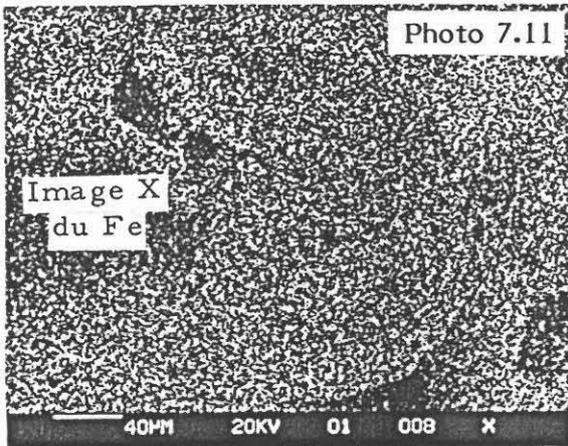
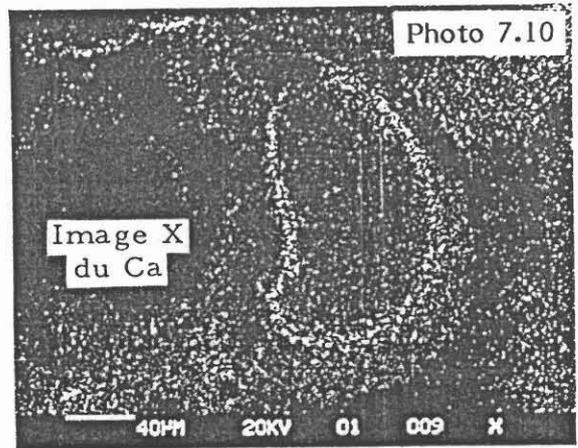
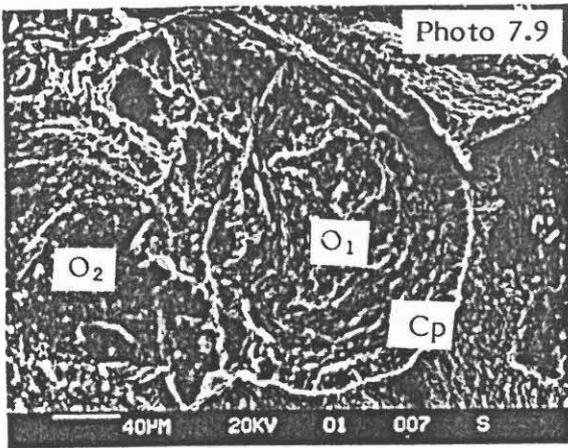
- au profil de concentration du Ca (Photo 7.13)
- au profil de concentration du Cl (Photo 7.14)
- au profil de concentration du P (Photo 7.15)
- à l'image X du phosphore (photo 7.16).

Ces images montrent que si le Cl ne révèle pas de variation notable entre le nucléus (Nu) et le cortex (Cx) (photo 7.14), par contre le phosphate de calcium est préférentiellement concentré dans le nucléus (photos 7.13 et 7.15). L'image X du phosphore (photo 7.16) vient confirmer ce fait. Cependant, le phosphore est disséminé dans le cortex et même dans la pyrite avoisinante. Il semble, d'après sa structure que le nucléus est un fragment organique (débris de lamellibranche ?) auquel cas sa richesse en Ca, malgré son état minéralogique actuel (Chlorite), n'aurait rien de surprenant. Sa richesse en phosphore pourrait s'expliquer par un préenrichissement avant oolithisation. Le processus d'enrichissement se serait poursuivi lors de l'oolithisation et après piégeage de l'oolithe dans le milieu de sédimentation (ce qui expliquerait aussi la présence du phosphore dans la pyrite qui est diagénétique).

Le phosphate de calcium se présente souvent sous la forme de tissus osseux. Il peut aussi être cryptocristallin avec des fibres parallèles à l'allongement du fragment. L'extinction par rapport à la direction des fibres étant droite (analyse n° 4).

Les tissus osseux et les écailles de poisson, de par leur taille et leur fréquence au sein du minerai, sont semble-t-il responsables du comportement indépendant du phosphore vis-à-vis du fer lors de l'application de l'analyse factorielle sur des analyses de roche totale.





Un autre aspect du phosphate de calcium est qu'il se présente aussi sous la forme d'intraclastes au sens d'HAGUENAUER (1973) : "les intraclastes sont des fragments de matériel sédimentaire plus ou moins consolidé, quelle que soit leur nature lithologique, produits par une érosion intrabassin et déposés dans ce même bassin". Ces intraclastes peuvent atteindre 800 μm de diamètre. En lumière naturelle, ceux-ci sont de couleur jaune sale. En lumière polarisée, ils sont noirs et piquetés de paillettes de muscovite qu'accompagnent quelques petits grains détritiques.

Nous avons pu observer un minéral phosphaté, bien cristallisé (à section basale hexagonale), dans la matrice. Ce cas de néoformation est très rare.

Outre ce que nous avons pu voir, BUBENICEK (1961) souligne l'existence de cristaux de phosphate de chaux néoformés dans le ciment de roche appartenant au faciès réduit (arénite à oolithes chloriteuses).

Par ailleurs, cet auteur fait état des espèces reconnues antérieurement qui sont :

- la quercyite : $\text{CaO}_2 (\text{PO}_4) 6(\text{CO}_3), \text{H}_2\text{O}$,
- la dahlite : $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}_2, 7 \text{CaO}, \text{H}_2\text{O}$,
- la francolite : $\text{Ca F}_2, 3 (\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3, \text{CO}_3 \text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$,
- l'apatite : $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3, \text{PO}_4 \text{Ca}_2 (\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$.

A travers l'étude par effet Mössbauer des constituants d'une limonite phosphoreuse de la minette lorraine, JANOT *et al.* (1968) concluent à l'existence de phosphate ferreux dans la limonite et qui serait probablement une vivianite $\text{Fe}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (phosphate de fer hydraté), plus ou moins substituée.

ROHRLICH (1974) fait état de l'inexistence de minéraux phosphoreux dans les oolithes de la minette de Lorraine, qu'il avait étudiées.

En examinant des oolithes de goethite du minerai de fer de Luxembourg au M.E.B. et à la microsonde, GEHRING (1985) remarque d'une part que l'image X du Ca se superpose à celle du P et qu'il existe seulement une très bonne corrélation positive entre le calcium et le phosphore d'autre part. Bien qu'il n'ait pu voir l'apatite, l'analyse de ces oolithes aux R.X. a révélé la présence d'apatite en leur sein. Il pourrait s'agir de la collophane, forme cryptocristalline de l'apatite, (CAYEUX, 1931 ; WILSON, 1952 ; ROUTHIER, 1963 ; JAMES, 1966).

V - DISCUSSION SUR LES MODES DE FORMATION DE L'APATITE DANS LE MINERAI DE FER

Les oolithes, quelles soient goethitiques ou chloriteuses renferment du phosphore. Cependant celui-ci s'exprime différemment en fonction de la nature minéralogique de l'oolithe. Etant donné que le phosphore manifeste une grande affinité vis-à-vis des oxyhydroxydes de fer en s'adsorbant de façon relativement facile à leur surface, il nous a paru opportun de pouvoir évoquer brièvement les mécanismes de cette adsorption. Mais auparavant, rappelons un certain nombre d'éléments qui pourront nous aider dans l'explication de certains états du phosphore tel que nous l'avons rencontré au cours de notre étude.

1 - ADSORPTION DU PHOSPHORE SUR LES MINÉRAUX ARGILEUX

KUO et LOTSE (1972) ont montré que les minéraux argileux étaient susceptibles de fixer des anions phosphates sur leur surface. Le mécanisme d'adsorption est assuré par un échange entre les ions phosphates et les groupements - OH des sites de bordures (MUJALDI *et al.*, 1966). Les quantités retenues dépendent de plusieurs facteurs comme :

- le pH du milieu,
- la composition du cortège cationique d'échange,
- le type de minéraux argileux ; par exemple la montmorillonite ayant une capacité d'échange supérieure à celle de la kaolinite et de l'illite, retiendrait énergiquement des ions phosphates dans les espaces interfoliaires (KODAMA et WEBBER, 1975).

Ce mécanisme pourrait peut être expliquer les intraclastes phosphatés piquetés de paillettes de muscovite accompagnés de petits grains détritiques.

En clair, on aurait eu localement un sédiment riche en fraction granulométriquement fine qui contenait de la matière organique et dont l'oxydation a permis l'acidification du milieu, qui à son tour a favorisé la mise en solution du phosphore lequel a été immobilisé sous forme de phosphate sous l'influence des conditions favorables à la phosphatogenèse. La forme amorphe du phosphate serait due à une concentration assez importante en ions Mg^{2+} dans le milieu. Ces ions vont intervenir dans le rapport Ca/Mg. Ce phénomène ayant préférentiellement lieu à l'interface eau-sédiment, l'on peut aisément imaginer la constitution d'une boue phosphatée qui sera détruite mécaniquement. Les produits de démantèlement seront transportés en d'autres endroits.

2 - ADSORPTION DU PHOSPHORE SUR LES OXYHYDROXYDES DE FER

Dans leurs travaux expérimentaux sur la fixation du phosphore sur la goethite, HOUMANE *et al.* (1986) ont constaté que lors des phénomènes de fixation, le pH des suspensions mesuré à l'équilibre était supérieur au pH initial. Ces faits témoignent d'une libération d'ions hydroxydes. Ainsi donc les ions phosphates se fixent sur les surfaces en échange des ions - OH, - OH₂⁽⁺⁾ appartenant à la sphère de coordination du fer (HINGSTON *et al.*, 1974 ; BOWDEN *et al.*, 1980). Les atomes d'oxygène des ions phosphates deviennent les nouveaux coordina^ts ou ligands. Le schéma suivant (fig. 7.2) proposé par HINGSTON *et al.* (1972) et légèrement modifié par HOUMANE *et al.* (1986) permet de résumer les mécanismes en cause : "Au départ, dans la suspension à pH acide, les oxydes sont positifs. La charge de surface (2+) exprime le nombre de protons ajoutés. Cette charge est compensée de façon équivalente par des anions [2 NO⁻3] localisés à l'extérieur du plan portant la charge, dans la couche diffuse où ils sont considérés comme échangeables. En ajoutant du phosphore à la suspension, certains anions phosphates s'adsorbent spécifiquement par échange de coordina^t. On assiste à un déplacement d'ions OH⁻ et d'H₂O expulsés dans la solution. Le pH augmente. Par adsorption d'anions, la surface devient moins positive, à tel point que nous lui avons intentionnellement donné sur le schéma une charge négative ...".

Les travaux de BOWDEN *et al.*, (1980) concernant toujours le problème de l'adsorption du phosphore sur les oxydes de fer ont montré (fig. 7.1) que :

- l'adsorption de phosphate par la goethite est très étroitement dépendante du pH ; à des pH très acides l'adsorption est très importante et dépend très peu de la concentration en phosphate dans la solution, ceci pour le même pH,
- lorsque le pH augmente, l'adsorption diminue. Cependant, à des pH de plus en plus élevés, le degré de fixation dépendra beaucoup pour un même pH, de la concentration en phosphate dans la solution.

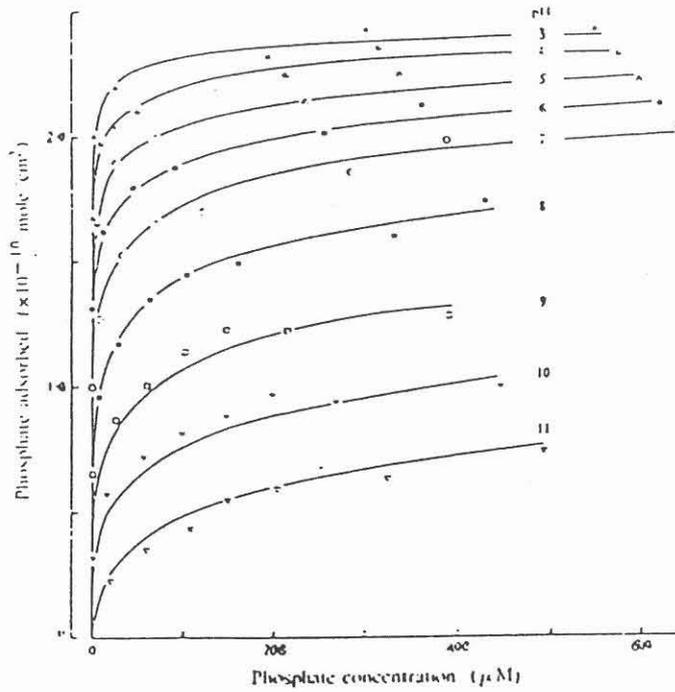


Fig. 7.1 : Influence du pH sur l'adsorption de phosphate sur la goethite.
(D'après BOWDEN et al. , 1980)

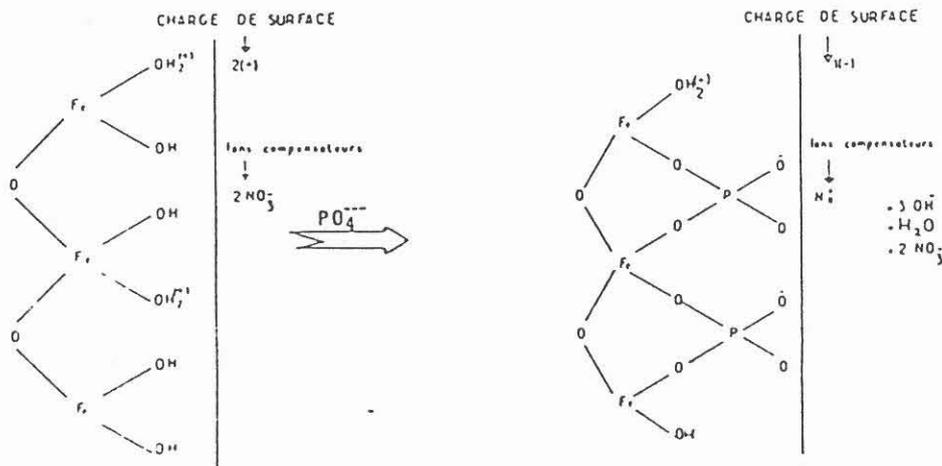


Fig. 7.2 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du phosphore et de ses conséquences (D'après HINGSTON, 1972 modifiée par HOUMANE et al. , 1986)

Il faut aussi souligner que la fixation du phosphore sur les oxydes de fer dépend de la cristallinité de ceux-ci. Par exemple, un hydroxyde de fer amorphe possède une grande surface spécifique et une microporosité importante. Il fixe plus de phosphore qu'un autre qui est bien cristallisé (HOUMANE, 1983).

3 - DESORPTION DU PHOSPHORE FIXE SUR LES OXYHYDROXYDES DE FER

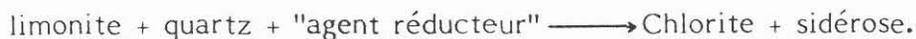
Etant donné que l'on a évoqué la possibilité pour le phosphore d'être expulsé de l'oolithe, il nous a paru nécessaire d'évoquer, quoique de façon sommaire ce phénomène. HOUMANE *et al.* (1986) ont constaté tout comme CHANG et JACKSON (1957) que la soude (NaOH) 0,1 N est bien adaptée à l'extraction de la majorité du phosphore fixé sur les produits ferriques.

Les causes de la désorption ne sont pas bien connues. On peut penser qu'il y a de nouveau échange de ligands entre les hydroxyles (OH) apportés et les anions phosphates antérieurement fixés. Cet échange serait d'autant plus facilité qu'en milieu alcalin, les surfaces des oxyhydroxydes deviennent négatives par déprotonation des - OH.

VI - CONCLUSIONS

Les phénomènes d'adsorption et de désorption du phosphore par rapport aux oxyhydroxydes de fer peuvent être résumés de la façon suivante : les pH acides favorisent la fixation du phosphore sur les oxyhydroxydes de fer. Cette fixation est étroitement liée à l'état de cristallinité de ces minéraux (la fixation est très importante lorsque les oxyhydroxydes sont sous forme amorphe). Dès que le milieu devient plus alcalin, par enrichissement du milieu en ions bicarbonates par exemple, la désorption du phosphore fixé sur les particules ferriques se produit.

Dans le minerai de fer de Lorraine, le phosphore s'exprime différemment dans les oolithes de goethite (forme diffuse) puis dans les oolithes de chlorite (cristaux d'apatite néoformés). Ces dernières dérivent des précédentes par une évolution réductrice diagénétique supposée. Ce processus est envisagé de la façon suivante : dès la formation des dépôts, les eaux interstitielles baignant le sédiment se sont isolées du milieu générateur et ont constitué avec les particules détritiques un nouveau milieu réducteur où apparaissent des réactions de réorganisation des éléments chimiques. L'agent principal de ces réactions est la matière organique emprisonnée dans les solutions interstitielles au moment du dépôt. Les réactions les plus fréquentes que l'on observe sont liées à une variation du potentiel d'oxydo-réduction du milieu. L'expression minéralogique de la réaction essentielle qui se produit est :

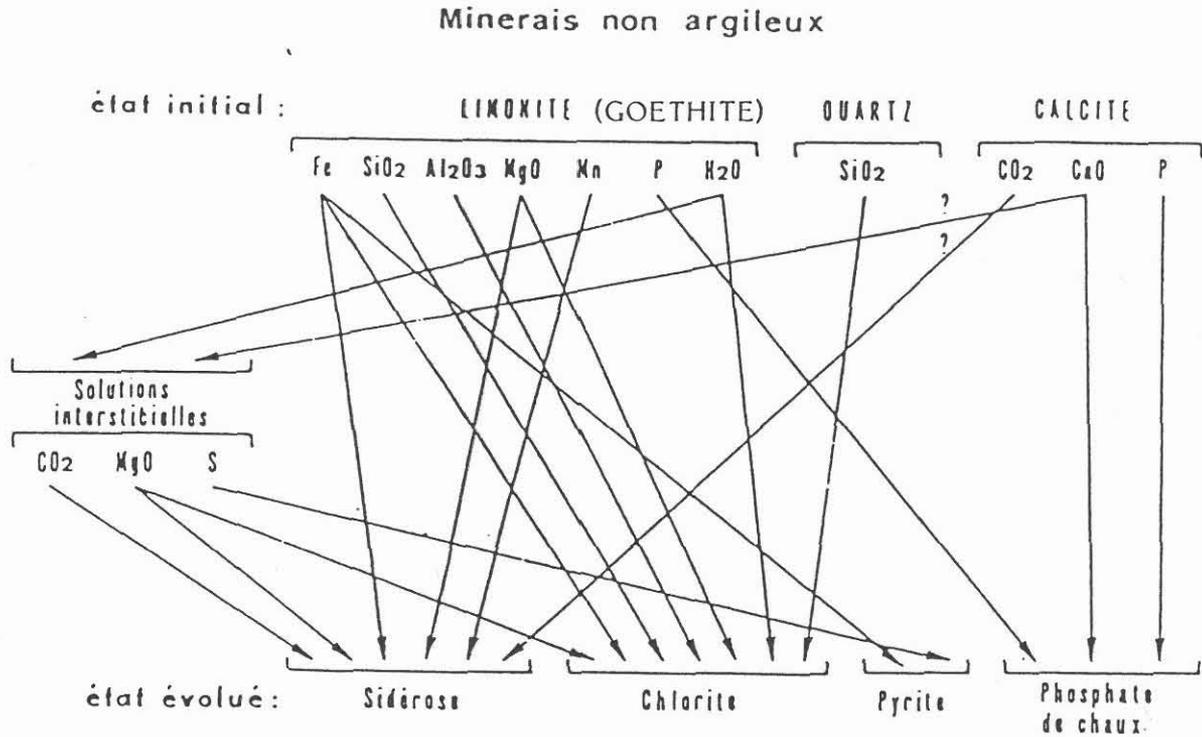


La remise en équilibre des phases déposées en fonction des nouvelles conditions de milieu correspond à une profonde réorganisation du matériel chimique (fig. 7.3 et tableau 7.2).

L'étude, après isolement des phases constitutives du minerai de fer lorrain a permis d'établir les proportions stoechiométriques correspondant à l'équation évoquée précédemment :



Fig. 7.3 : Réorganisation des principaux éléments chimiques au cours de l'évolution réductrice diagénétique:Minerais non argileux.



CONSTITUANTS PRIMAIRE MINERAUX DIAGENETIQUES	(Goethite) LIMONITE								QUARTZ SiO ₂	CALCITE			Solutions interstitielles (apports probables) CO ₂ MgO S			
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P	H ₂ O	As métaux basiques Cu. Ni. CO		CO ₂	CaO	P	CO ₂	MgO	S	
Siderose	+			+	+						+			+	+	
Chlorite	+	+	+	+		+			+						+	
Pyrite	+															+
Phosphate de chaux						+						+	+			
Départs probables												x	x			

Tableau 7.2 : Redistribution des éléments chimiques contenus dans la limonite, la calcite et le quartz en nouveaux minéraux au cours de la diagénèse. (chaque croix indique dans quel mineral secondaire l'élément chimique considéré est susceptible de se redistribuer).

(D'après BUBENICEK , 1970)

Les processus de la réorganisation sont encore imparfaitement connus. Cependant, BUBENICEK (1970) a tenté d'en dresser une première description. Le passage de la forme oxydée de l'oolithe à phosphore diffus, à la forme silicatée (réduite) qui montre un développement important du phénomène de néoformation de l'apatite conduit aux remarques suivantes : la première réaction intervient dès l'isolement du dépôt du milieu de formation, elle est essentiellement due à une variation de potentiel d'oxydo-réduction (Eh). Les éléments conservés sont Al_2O_3 , Fe, SiO_2 ; l'élément d'apport MgO (Fig. 7.3). Cependant, ce schéma sur les origines des éléments chimiques qui se retrouveront dans la phase silicatée (réduite) sera complet dès lors qu'on pourra évoquer la contribution fort possible de la phase silico-alumineuse accompagnant la goethite et qui sera susceptible de fournir aussi Si, Al et Mg.

Ces réorganisations s'accompagnent donc de l'expulsion du phosphore qui était adsorbé sur les particules ferriques du fait de l'alcalinisation progressive du milieu. Rappelons que les travaux expérimentaux de BATTHACHARYYA (1983) portant sur la synthèse de la berthiérine (chamosite) à partir de la kaolinite détritique ont montré que cette synthèse a lieu dans des suspensions artificielles d'eau de mer contenant outre la kaolinite, de l'hydroxyde ferrique auxquelles on ajoute du dithyonite ($Na_2 S_2O_4$) qui joue le rôle d'agent réducteur. Le pH étant compris entre 5 et 8.

La concentration en ions Ca^{2+} des eaux interstitielles baignant l'oolithe de goethite engagée dans le processus de réduction diagénétique va conditionner le devenir du phosphore désorbé. Lorsque cette concentration est suffisante et en l'absence de tout phénomène pouvant inhiber la phosphatogenèse, la néoformation des cristaux de phosphate de calcium a lieu. Ainsi donc, la néoformation des cristaux de phosphate de calcium dans les oolithes de chlorite débute dès le moment où l'oolithe de goethite est engagée dans le processus de réduction diagénétique qui la conduira au stade chlorite.

Lorsque la concentration en ions Ca^{2+} , dans les eaux interstitielles baignant l'oolithe de goethite en train d'être réduite est faible, alors le phosphore désorbé est expulsé de l'oolithe et va s'ajouter aux ions phosphates en solution. Ceux-ci pourront précipiter (si les conditions favorables à la phosphatogenèse sont réunies) sous forme amorphe ou cristalline dans la matrice. A ce titre, BURNETT (1977) et ATLAS (1975) soulignent que le rapport Ca/Mg est susceptible de dépasser le seuil de précipitation de l'apatite par certaines réactions diagénétiques ou par leurs combinaisons dans les solutions interstitielles ; par exemple :

- les ions Mg^{2+} remplaçant les ions Fe^{3+} dans les argiles,
- la dolomitisation (ou la formation d'ankérite par exemple),
- la formation de silicates riches en magnésium.

CONCLUSION

L'étude de la matière organique associée au minerai de fer de Lorraine a montré que celle-ci est immature dans les deux sondages : Chavigny-Vandoeuvre et Malavillers, appartenant respectivement aux bassins de Nancy et Briey. Ce résultat ne fait que confirmer le caractère superficiel des gisements.

La détermination du type de matière organique par pyrolyse Rock-Eval de groupes d'échantillons appartenant aux différentes séquences du sondage de Malavillers, par le biais du diagramme IH - Tmax, indique que cette matière organique fossilisée est de type III (origine continentale, et issue de débris de végétaux supérieurs).

La pyrolyse Rock-Eval des kérogènes semble indiquer une appartenance à la lignée III de la matière organique. Cette même détermination à partir des données de l'analyse élémentaire a été rendue très difficile du fait de la teneur élevée en cendres des différents kérogènes étudiés et cela malgré une forte suggestion pour le type III.

L'étude en, spectroscopie infrarouge des kérogènes montre une abondance de groupements oxygénés, caractéristique aussi bien des matières organiques oxydées que des matières organiques de type III. Ce caractère ambivalent rendant toute forme de diagnostic équivoque.

L'examen des acides aminés des échantillons appartenant à différents faciès (oxydé, mixte, réduit) ne montre pas fondamentalement de différence qualitative de composition des acides aminés ; il nous a donc été impossible de trouver des marqueurs de la diagenèse organique.

Le seul argument qui montre de façon indubitable l'intervention de la matière organique dans les transformations minérales est la géochimie isotopique du carbone des carbonates. La composition isotopique, $\delta^{13}\text{C}$, des carbonates appartenant aux faciès réduits montre un enrichissement en l'isotope léger du carbone (d'où des valeurs fortement négatives de $\delta^{13}\text{C}$). Ces résultats prouvent que c'est le carbone contenu dans le CO_2 issu de l'oxydation de la matière organique qui entre dans la composition des carbonates de néogénèse (essentiellement la sidérose).

La matière organique fossilisée est intimement associée à l'illite dans le sondage de Malavillers et à la chlorite, semble-t-il, dans le sondage de Chavigny-Vandoeuvre. Ces faits soulignent le caractère "détritique" de la matière organique. Pour la liaison chlorite-matière organique, il peut s'agir d'un phénomène de remaniement d'une chlorite qu'accompagnent la matière organique et les autres éléments détritiques dans le bassin.

Le fait que les eaux dans lesquelles ont précipité les carbonates des échantillons que nous avons étudiés soient d'origine continentale ou continentale plus ou moins diluée par des eaux marines, peut suggérer un phénomène de dégradation de la matière organique due à des bactéries.

Dans tous les cas, cette étude ne sera complète qu'à l'issue de l'examen pétrographique de ces matières organiques qui pourra nous renseigner de façon plus convaincante sur le caractère oxydé ou non de ces mêmes matières organiques.

Enfin, l'étude de la relation fer-phosphore du minerai de fer lorrain réputé phosphoreux a montré que le phosphore, qui s'exprime sous la forme de phosphate de calcium dont les cristaux lorsqu'ils existent sont de taille inférieure à 4 μm , est très intimement lié aux oolites quelle que soit leur nature minéralogique. Ces oolites constituant l'essentiel du minerai et vu la taille des cristaux de phosphate de calcium, il est par conséquent très difficile voire même impossible de les extraire du minerai lors des opérations minéralurgiques. Tout traitement visant à l'extraction totale du phosphore du minerai se traduira par un coût de production élevé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKIYAMA M. (1985). - Adsorption of amino acids in argillaceous rocks and its implication to the contamination of geological samples. *Geochem. Journ.*, 19, p. 55-57.
- ALZOUMA K. (1982). - Etude pétrologique de la série sédimentaire tertiaire du bassin de Malbaza (République du Niger). Thèse 3ème Cycle, Univ. Niamey et Orléans, 159 p.
- ATLAS E.L. (1975). - Phosphate equilibria in sea water and interstitial waters. In BIRCH G.F. "A model of penecontemporaneous phosphatization by diagenetic and authigenic mechanisms from the western margin of Southern Africa 1980". Marine phosphorites, Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Special publication, 29, p. 79-100.
- BAJOR M. (1960). - Amine, Aminosäuren und Fette als Faziesindikatoren in niederreinen Braunkohlen und ihre analytische Bestimmung. *Braunkohle* 12, 472-478.
- BATURIN G.N. (1972). - Phosphorus in interstitial waters of sediments on the South West Africa Shelf. *Oceanol.*, 12, p. 849-855.
- BELAYOUNI H. (1984). - Etude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-metlaoui (Tunisie). Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse. Prospection géochimique. Sér. Doc. B.R.G.M., 77, Ed. B.R.G.M., 204 p.
- BENTOR Y.K. (1980). - Phosphorites - The unsolved problems. In "Marine phosphorites - Geochemistry, Occurrence, Genesis, a symposium". Xth Internat. Congr. Sedimentol., Jerusalem-Israel, 9-14 July (1978). Ed. by Bentor Y.K. and Scripps Institution of Oceanography. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Special publication, 29, p. 3-18.
- BERNER R.A., SCOTT M.R. and THOMLINSON C. (1970). - Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanog.*, 15, p. 544-549.
- BERNER R.A. (1973). - Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanic ferric oxides. *Earth planet. Sci. Lett.*, 18, p. 77-86.
- BESNUS Y. (1977). - Etude géochimique comparative de quelques gisements supergènes de fer. *Sci. Géol.*, Mémoire n° 47, 145 p.
- BHATTACHARYYA D.P. (1983). - Origin of berthierine in ironstones. *Clays and Clay Minerals*, 31, 3, p. 173-182.
- BICHELONNE J. et ANGOT P. (1939). - Le bassin ferrifère de Lorraine. Imp. Berger-Levrault, Nancy-Strasbourg, 484 p.
- BIRCH G.F. (1980). - A model of penecontemporaneous phosphatization by diagenetic and authigenic mechanisms from the western margin of Southern Africa. In "Marine phosphorites - Geochemistry, Occurrence, Genesis, a symposium". Xth Internat. Congr. Sedimentol. Jerusalem-Israel, 9-14 July (1978). Ed. by Bentor Y.K. and Scripps Institution of Oceanography. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Special publication, 29, p. 79-100.
- BOYLE E.A., EDMOND J.M. and SHOLKOVITZ E.R. (1977). - The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 1313-1324.

- BOWDEN J.W., NAGARAJAH S., BARROW N.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1980). - Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. *Aust. J. Soil. Res.*, 18, p. 49-60.
- BRAY J.P., BRICKER O.P. and TROUP B.N. (1973). - Phosphate in interstitial water of anoxic sediments : oxidation effects during sampling. *Science*, 180, p. 1362-1364.
- BROOKS R.R., PRESBY B.J. and KAPLAN I.R. (1968). - Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, p. 397-414.
- BUBENICEK L. (1961). - Recherches sur la constitution et la répartition des minerais de fer dans l'Aalénien de Lorraine. *Sci. Ter., Nancy*, Tome VIII, 1-2, 204 p.
- BUBENICEK J. (1970). - Géologie du gisement de fer de Lorraine. Thèse Doc. ès. Sci. Nat., Nancy, T. 1, 146 p.
- BURNETT W.C. (1977). - Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 88, p. 813-823.
- CAILLERE S. et KRAUT F. (1948). - Contribution à l'étude microscopique des constituants phosphatés des minerais de fer oolithiques lorrains. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 226, p. 86-87.
- CAYEUX L. (1931). - Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires. Imprimerie Nat., Paris, T. 1, 524 p.
- CHANG S.S. and JACKSON M.L. (1957). - Fractionation of soil phosphorus. *J. Soil Sci.*, 8, 2, p. 133-144.
- COLE J.J. and LEE C. (1986). - Rapid microbial metabolism of non protein amino acids in the sea. *Biogeochem.*, vol. 2, p. 299-312.
- CRAIG H. (1953). - The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, p. 53-93.
- CRAIG H. (1957). - Isotopic standards for carbon and oxygen correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, p. 133-149.
- DEBYSER Y. et GADEL F. (1983). - Géochimie des kérogènes. In "Géochimie organique des sédiments marins. D'Orgon à Misedor". C.N.R.S. édit., Paris, p. 421-449.
- DEGENS E.T. (1965). - Geochemistry of sediments. A brief survey, Prentice Hall Inc. ed., 342 p.
- DEPAPE G. (1961). - Les flores liasiques de France. In "Colloque sur le Lias Français". Mémoires du B.R.G.M. Technip, Paris, 4, p. 179-200.
- DE SAPORTA G. (1873). - Plantes jurassiques. Paléontologie française 2ème série.
- DURAND B., ESPITALIE J., NICAISE G. et COMBAZ A. (1972). - Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris : I - Etude par des procédés optiques, analyse élémentaire, étude en microscopie et diffraction électroniques. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 27, p. 865-884.

- DURAND B. et ESPITALIE J. (1973). - Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. C.R. Acad. Sci., Paris, 276, p. 2253-2256.
- DURAND B. and ESPITALIE J. (1976). - Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroun). II - Evolution of kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, p. 801-808.
- DURAND B. and MONIN J.C. (1980 a). - Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In DURAND B. "Kerogen". Technip. edit., Paris, p. 113-141.
- DURAND B. and NICAISE G. (1980 b). - Procedures for kerogen isolation. In DURAND B. "Kerogen". Technip. edit., Paris, p. 35-53.
- DURAND B. (1980). - Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In DURAND B. "Kerogen". Technip. edit., Paris, p. 13-34.
- ESPITALIE J., DURAND B., ROUSSEL J.C. et SOURON C. (1973). - Etude de la matière organique insoluble (kégorène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris - 2ème partie : Etudes en spectroscopie infrarouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. *Rev. Inst. Franç. du pétrole*, XXVIII, 1, p. 37-66.
- ESPITALIE J., DEROO G. et MARQUIS F. (1985). - La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 2ème partie. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 40, n° 6, p. 755-784.
- ESPITALIE J., DEROO G. et MARQUIS F. (1986). - La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 3ème partie. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 41, n° 1, p. 73-89.
- FORSMAN J.P. and HUNT J.M. (1958). - Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In "Habitat of oil". Amer. Assoc. Petrol. Geol. Publ., Tulsa, p. 747-778.
- GAUDETTE H.E. and LYONS B.W. (1980). - Phosphate geochemistry in nearshore carbonate sediments : A suggestion of apatite formation. In "Marine phosphorites - Geochemistry, Occurrence, Genesis, a symposium". Xth Internat. Congr. Sedimentol., Jerusalem-Israel, 9-14 july (1978). Ed. by Bentor Y.K. and Scripps Institution of Oceanography. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Special publication, 29, p. 215-225.
- GEHRING A.U. (1985). - A microchemical study of iron ooids. *Eclogae geol. Helv.*, 78, 3, p. 451-457.
- GIRESSSE P. (1965 a). - Oolites ferrugineuses en voie de formation au large du Cap Lopez (Gabon). C.R. Acad. Sci., Paris, 260, p. 2550-2552.
- GIRESSSE P. (1965 b). - Observations sur la présence de "glauconie" actuelle dans les sédiments ferrugineux peu profonds du bassin gabonais. C.R. Acad. Sci., Paris, 260, p. 5597-5600.
- GIRESSSE P. (1969). - Etude des différents grains ferrugineux authigènes des sédiments sous-marins au large du delta de l'Ogooué (Gabon). *Sci. Ter.*, XIV, p. 27-62.
- GIRESSSE P. (1980). - Phosphorus concentrations in the unconsolidated sediments of the tropical atlantic shelf of Africa South of the equator. Oceanographic comments. In "Marine phosphorites - Geochemistry, Occurrence, Genesis, a symposium". Xth Internat. Congr. Sedimentol., Jerusalem-Israel, 9-14 july (1978). Ed. by Bentor Y.K. and Scripps Institution of Oceanography. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Special publication, 29, p. 101-116.

- GIRESSE P. et ODIN G.S. (1973). - Nature minéralogique et origine des glauconies du plateau continental du Gabon et du Congo, *Sedimentology*, 20, n° 4, p. 457-488.
- GULBRANDSEN R.A. (1969). - Physical and Chemical factors in the formation of marine apatite. *Econ. Geol.*, 64, 4, p. 365-382.
- HAGUENAUER B. (1973). - Contribution de l'analyse séquentielle à la connaissance des formations néogènes du Bassin du Tage au Portugal. Thèse Doc. ès Sci. Nat., Univ. NANCY I, 289 p.
- HEIN J.R., O'NEIL J.R. and JONES M.G. (1979). - Origin of authigenic carbonates in sediment from the deep Bering Sea. *Sedimentology*, 26, p. 681-705.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1972). - Anion adsorption by goethite and gibbsite. I - The role of the protonic determining adsorption enveloppes. *J. Soil Sci.*, 23, p. 177-193.
- HINGSTON F.J., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1974). - Anion adsorption by goethite and gibbsite. II - Description of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 25, p. 16-26.
- HOUMANE B. (1983). - Etude analytique et expérimentale des relations phosphore - oxyhydroxydes ferriques dans quelques sols calcimagnésiques de Tunisie. Thèse Doc. Spéc., Univ. Nancy I, 83 p.
- HOUMANE B., GALLALI T. et GUILLET B. (1986). - Désorption du phosphore fixé sur des oxydes de fer. *Sci. Sol.*, 2, p. 171-182.
- HUC A.Y. (1973). - Contribution à l'étude de l'humus marin et de ses relations avec les kérogènes. Thèse Doc. Ing. Univ. Nancy I, 59 p., A.O. C.N.R.S. n° 9030.
- HUC A.Y. (1978). - Géochimie organique des schistes bitumineux du Toarcien du bassin de Paris. Thèse Doc. ès. Sci., Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 138 p.
- HUC A.Y. and DURAND B. (1977). - Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments. *Fuel*, 56, p. 73-80.
- HUNT J.M. (1979). - Petroleum geochemistry and geology. In LANDAIS P. "Analyse des matières organiques associées aux minéralisations uranifères : Implications génétiques 1986". *Géol. Géochim. Uranium*, Nancy, Mém. 10, 257 p.
- IRWIN H., CURTIS C. and COLEMAN M. (1977). - Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, p. 209-213.
- JAMES H.L. (1966). - Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. Data of geochemistry. *U.S. Geol. Survey Prof. Pap.*, 440-w, 60 p.
- JANOT C., CHABANEL M. et HERZOG E. (1968). - Etude par effet Mössbauer des constituants d'une limonite phosphoreuse provenant d'une minette lorraine. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 266, p. 103-106.
- JONATHAN D., LE TRAN K., OUDIN J.-L. et VAN DER WEIDE (1976). - Les méthodes d'étude physico-chimiques de la matière organique. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. ELF-Aquitaine*, 10, n° 1, p. 89-108.

- KAZAKOV A.V. (1937). - The phosphorite facies and the genesis of phosphorites. In BELAYOUNI H. "Etude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-metlaoui (Tunisie). Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse. Prospection géochimique 1984". Sér. Doc. B.R.G.M., 77, Ed. B.R.G.M., 204 p.
- KODAMA H. and WEBBER M.D. (1975). - Clay inorganic studies. II - Hydroxi-aluminium phosphate-montmorillonite complex. *Can J. Soil Sci.*, 55, 2, p. 225-235.
- KRAUSKOPF K.B. (1979). - Introduction to geochemistry, Mc Graw-Hill, 617 p.
- KUO S. and LOTSE E.G. (1972). - Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. In HOUMANE B. "Etude analytique et expérimentale des relations phosphore-oxyhydroxydes ferriques dans quelques sols calcimagnésiques de Tunisie 1983". Thèse Doc. Spéc., Univ. Nancy I, 83 p.
- LUCAS J. et PREVOT L. (1975). - Les marges continentales, pièges géochimiques ; l'exemple de la marge Atlantique de l'Afrique à la limite Crétacé-Tertiaire. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, XVIII, 4, p. 496-501.
- MARCHAND A., LIBERT P. et COMBAZ A. (1969). - Essai de caractérisation physico-chimique de la diagenèse de quelques roches organiques "biologiquement homogènes". *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 24, p. 3-20.
- MARTENS C.S. and HARRISS R.C. (1970). - Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, p. 621-625.
- MAUBEUGE P.L. (1950). - Notes phytopaléontologiques sur le Jurassique lorrain. *Bull. Soc. Géol. France*, 5ème série, 20, p. 133-137.
- MAUBEUGE P.L. (1957). - Les ammonites de la zone à *Dactyloceras semialatum* dans l'Est de la France et spécialement dans le Grand Duché de Luxembourg. *Institut Grand Duc. de Luxembourg*, nouv. sér., 24, p. 225.
- McCONNELL D. (1973). - Apatite. *Applied Mineral.*, 5, Springer-Verlag Edit., 111 p.
- MÜLLER P.J. and SUESS E. (1977). - Interaction of organic compounds with calcium carbonate. III - Amino acid composition of sorbed layers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 941-949.
- MUJALDI D., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1966). - The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. In HOUMANE B. "Etude analytique et expérimentale des relations phosphore-oxyhydroxydes ferriques dans quelques sols calcimagnésiques de Tunisie 1983". Thèse Doc. Spéc., Univ. Nancy I, 83 p.
- NATHAN Y. et LUCAS J. (1972). - Synthèse de l'apatite à partir de gypse ; application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe. *Chem. Geol.*, 9, p. 99-112.
- NATHAN Y. et LUCAS J. (1975). - Précipitation directe d'apatite dans l'eau de mer. Implications pour la genèse des phosphorites. In "La sédimentologie et la géologie économique ; les gisements sédimentaires". IXème Congr. Internat. Sédimentol., Nice, Thème 9, Ed. Sédim. Nice et MANGIN J.Ph., p. 77-81.

- NRIAGU J.O. (1976). - Phosphate. Clay mineral relations in soils and sediments. *Can J. Earth Sci.*, 13, p. 717-736.
- ODIN G.S. et GIRESSE P. (1972). - Formation de minéraux phylliteux (berthiérine, smectites ferrifères, glauconite ouverte) dans les sédiments du Golfe de Guinée. *C.R. Acad. Sci.*, 275, p. 177-180.
- PERES J.M. et DEVEZE L. (1963). - Océanographie biologique et biologie marine. P.U.F. édit., Paris, 541 p.
- PIERRE C. (1986). - Les séries à évaporites en exploration pétrolière. Tome 1 : Méthodes géologiques. Edit. TECHNIP, Paris, p. 147-161.
- RORHLICH V. (1974). - Microstructure and microchemistry of iron oolites. *Mineral Deposita*, Berl., 9, p. 133-142.
- ROUTHIER P. (1963). - Les gisements métallifères. Géologie et principes de recherche. T. 1, Masson et Cie édit., Paris, 867 p.
- ROUXHET P.G., ROBIN P.L. and NICAISE G. (1980). - Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy. In DURAND B. "Kerogen". Technip. édit., Paris, p. 163-190.
- SIEHL A. und THEIN J. (1978). - Geochemische Trends in der Minette (Jura, Luxembourg/Lothringen). *Geol. Rdsch.*, Band 67, Heft 3, Seite 1052-1077.
- SLANSKY M. (1964). - Généralités sur la sédimentation phosphatée et la recherche du phosphate. *Bull. B.R.G.M.*, 1, p. 43-61.
- SLANSKY M. (1980). - Localisation des gisements de phosphates dans les bassins sédimentaires. In "Géologie comparée des gisements de phosphates et de pétrole". Doc. du B.R.G.M., p. 13-21.
- SLANSKY M. et FAUCONNIER D. (1973). - Influence possible de certains facteurs biologiques sur la géochimie des sédiments. *Bull. B.R.G.M.*, n° 4, Section 4, p. 209-228.
- STAHL W.J. (1979). - Carbon isotopes in petroleum geochemistry. In "Lectures in ISOTOPE GEOLOGY". Jäger and J.C. Hunziker edit., Springer-Verlag, p. 274-282.
- TARDY Y. et VIEILLARD P. (1977). - Précipitation de l'apatite en milieu marin. Données thermodynamiques. Domaines de stabilité des phosphates sédimentaires. In "Mise au point de méthodes favorisant la découverte de gisements de phosphates métropolitains". *Serv. Géol. Nation.*, 466, *GEO*, p. 67-74.
- TEYSSEN T.A.L. (1984). - Sedimentology of the Minette oolitic ironstones of Luxembourg and Lorraine : a Jurassic subtidal sandwave complex. *Sedimentology*, 31, 2, p. 195-211.
- THEIS T.L. and SINGER P.C. (1972). - The stabilization of ferrous iron by organic compounds in natural waters. In ALZOUMA K. "Etude pétrologique de la série sédimentaire tertiaire du bassin de Malbaza (République du Niger) 1982". Thèse 3ème Cycle, Univ. Niamey et Orléans, 159 p.

- TISSOT B.P., CALIFET-DEBYSER Y., DEROO G. and OUDIN J.L. (1971). - Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *Am. Assoc. Petr. Geol., Bull.*, 55, p. 2177-2193.
- TISSOT B.P., DURAND B., ESPITALIE J. and COMBAZ A. (1974). - Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 58, p. 499-506.
- TISSOT B.P. and WELTE D.H. (1978). - Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag edit., 538 p.
- VALLENTYNE J.R. (1964). - Biogeochemistry of organic matter. II - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, p. 157-188.
- VAN KREVELEN D.W. (1961). - Coal. Elsevier, 514 p.
- WILLIAMS D.H. and FLEMING I. (1973). - Spectroscopic methods in organic chemistry. Mc Graw-Hill Book Company (U.K.), 244 p.
- WILSON V. (1952). - The jurassic ironstone fields of the East Midlands of England. Symposium Gisements de fer du monde. Congr. Intern. Géol., Alger, II, p. 441-449.

RESUME

La matière organique de la formation ferrifère de Lorraine a été étudiée dans deux sondages qui proviennent respectivement des bassins de Briey et de Nancy.

Cette matière organique fossilisée est immature et appartient au type III.

Elle montre une liaison étroite avec la fraction argileuse, notamment l'illite dans le sondage de Briey et la chlorite dans le bassin de Nancy. Ce fait suggère fortement son origine continentale.

L'analyse des isotopes stables du carbone montre la participation du carbone organique dans l'élaboration de la sidérose de quelques niveaux réduits. ce fait traduit donc une oxydation de la matière organique ayant permis la minéralisation du carbone biogénique. De ce point de vue, on peut considérer comme vérifiée, la participation de la matière organique aux transformations minérales.

La composition isotopique de l'oxygène des carbonates (calcite et sidérose) montre que ces derniers ont précipité dans des eaux uniquement continentales ou plus ou moins mélangées avec des eaux marines.

Le phosphore dans les oolithes de goethite est sous forme essentiellement diffuse, alors qu'il s'exprime sous forme de cristaux d'apatite dans les oolithes de chlorite. Dans l'hypothèse où les secondes dériveraient des précédentes, cette transformation se traduirait donc par un développement important du phénomène de néoformation du phosphate de calcium.

Mots clés : Matière organique - Isotopes du carbone et ceux de l'oxygène des carbonates - Phosphore - Apatite - Formation ferrifère de Lorraine.