

Bulletin de la Société belge de Géologie Bulletin van de Belgische Vereniging voor Geologie	T. 95 V. 95	fasc. 2 & 3 delen 2 & 3	pp. 129-137 blz. 129-137	Bruxelles 1986 Brussel 1986
--	----------------	----------------------------	-----------------------------	--------------------------------

DONNEES DE GEOCHIMIE ISOTOPIQUE SUR LES ANHYDRITES (¹⁸O, ³⁴S) ET LES CARBONATES (¹⁸O, ¹³C) DES EVAPORITES GIVETIENNES ET VISEENNES DU NORD DE LA FRANCE ET DE LA BELGIQUE

par Catherine PIERRE (*)

RESUME. - Les évaporites dévono-carbonifères sont largement développées dans le segment varisque franco-belge. Les séries les plus épaisses, d'âge Givétien et Viséen, ont été reconnues dans de nombreux sondages tandis qu'à l'affleurement seules des pseudomorphoses carbonatées ou siliceuses de sulfates attestent la présence originelle d'évaporites sulfatées dans ces formations.

La caractérisation isotopique de l'oxygène et du soufre des anhydrites givétiennes et viséennes avait un objectif essentiellement stratigraphique. En effet, dans cette région fortement affectée par la tectonique hercynienne, les évaporites, du fait de leur plasticité, peuvent avoir été remobilisées, en particulier dans les zones d'écaillage. Des différences significatives apparaissent entre les valeurs de δ mesurées pour les anhydrites givétiennes ($\delta^{18}\text{O} = 18,7$; $\delta^{34}\text{S} = 20,4$) et les anhydrites viséennes ($\delta^{18}\text{O} = 15,4$; $\delta^{34}\text{S} = 15,8$). On a pu ainsi reconnaître dans une section très tectonisée du sondage d'Épinoy que les anhydrites viséennes s'intercalaient dans des terrains d'âges variés.

Les compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone des carbonates diagénétiques viséens rendent compte de conditions du milieu de diagenèse variables. Un seul cas de remplacement du sulfate par le carbonate résultant probablement d'une réduction sulfato-bactérienne, est mis en évidence par de basses valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate. Pour les autres pseudomorphoses carbonatées de sulfate et les calcites de remplissage de fractures, la cristallisation s'est produite le plus souvent sous contrôle du CO_2 atmosphérique. Certains échantillons à l'affleurement, à très basses valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (-17,8 à -15,0) ont de toute évidence subi un enfouissement substantiel avant leur exondation. Pour les autres échantillons provenant du forage de Saint-Ghislain ou d'affleurements, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre -9,5 et -5,1 ne permettent pas d'opter pour une diagenèse superficielle ou d'enfouissement.

(*) (CNRS : UA 388 et GRECO 52), Université Pierre et Marie Curie, Département de Géologie Dynamique, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (France).

ABSTRACT. - The devono-carboniferous evaporites are largely spread out in Northern France and Belgium. The thickest series, of Givetian and Viséan ages, have been found in numerous boreholes, whereas in outcrops carbonate or siliceous pseudomorphs after sulfates are the only indicators of the existence of original sulfate evaporites in these successions.

The oxygen and sulfur isotopic characterization of Givetian and Viséan evaporites had mainly a stratigraphic topic. In this region where the hercynian tectonics was particularly intense, evaporites, owing to their plasticity, may have moved, especially as thrust slices along fault planes. The δ values exhibit significant differences between the Givetian anhydrites ($\delta^{18}\text{O} = 18.7$; $\delta^{34}\text{S} = 20.4$) and the Viséan anhydrites ($\delta^{18}\text{O} = 15.4$; $\delta^{34}\text{S} = 15.8$). In a strongly tectonized section of the Epinoy borehole, it was demonstrated using ^{18}O and ^{34}S in anhydrites as stratigraphic markers, that Viséan anhydrites are intercalated into sediments of various ages.

The oxygen and carbon isotopic compositions of Viséan diagenetic carbonates indicate that variable conditions occurred in the diagenetic environment. Only one case of sulfate replacement by carbonate is probably due to bacterial sulfate reduction, as evidenced by a somewhat low $\delta^{13}\text{C}$ value. The other carbonate pseudomorphs after sulfate and the vein-filling calcites were mostly crystallized under the control of atmospheric CO_2 . A few samples from outcrops which exhibit very low $\delta^{18}\text{O}$ values (-17.8 to -15.0) have been raised to a substantial burial depth before exposure. For the other samples from the Saint-Ghislain borehole and from outcrops, the $\delta^{18}\text{O}$ values which range between -9.5 and -5.1, cannot answer whether diagenesis was surficial or of deep burial.

INTRODUCTION.

Les évaporites pré-permiennes présentent un développement très important dans le domaine varisque franco-belge. Les séries évaporitiques d'âges Givétien et Viséen sont les plus épaisses et ont été reconnues dans de nombreux sondages implantés de part et d'autre du front hercynien (= faille du Midi). Ces formations ont été décrites dans de nombreux travaux qui sont rappelés dans l'article de J. M. ROUCHY *et al.* (ce volume). A l'affleurement, les évaporites sulfatées ne sont plus visibles qu'à l'état de pseudomorphoses carbonatées ou siliceuses que l'on peut déceler par la préservation de structures sédimentaires ou formes cristallines du sulfate originel, et/ou par la présence de reliques intracristallines de sulfate originel dans ces carbonates ou la silice (M. HENNEBERT et L. HANCE, 1980; J. M. ROUCHY *et al.*, 1984; J. M. ROUCHY, ce volume; R. SWENNEN *et al.*, 1981).

L'importance des déformations tectoniques et/ou halocinétiques qui ont affecté ces séries au cours de l'orogénèse hercynienne et postérieurement, rend parfois difficile des corrélations entre les différentes unités structurales. Il convenait donc d'affiner les déterminations stratigraphiques dans ces séries, en particulier dans les niveaux anhydritiques, où les marqueurs biostratigraphiques sont généralement rares et ne sont le plus souvent présents que dans les intercalations non évaporitiques. C'est dans un tel objectif de mise au point d'un outil stratigraphique complémentaire que l'étude isotopique a été réalisée sur les anhydrites des forages de Tournai et Vieux Leuze (Givétien), et de Saint-Ghislain et Epinoy I (Viséen). Dans ces séries, la présence de fossiles marins (souvent peu abondants toutefois) dans les intercalations non sulfatées, est considérée comme une garantie de la cristallisation des anhydrites à partir du sulfate de l'eau de mer.

Par ailleurs, des analyses isotopiques ont été effectuées dans les formations évaporitiques viséennes sur quelques échantillons particuliers de carbonates (pseudomorphoses de sulfates, calcites associées à du soufre natif) afin de déterminer les conditions du milieu où ces carbonates ont cristallisé.

DONNEES ISOTOPIQUES SUR LES ANHYDRITES GIVETIENNES ET VISEENNES.

1. GENERALITES.

Les variations au cours des temps géologiques des compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène du sulfate océanique sont bien documentées par l'étude exhaustive d'évaporites, considérées comme marines, provenant de très nombreuses localités dans le monde. On peut citer en particulier la compilation de G. E. CLAYPOOL *et al.* (1980) qui sert d'ailleurs de référence dans ce travail pour la courbe de $\delta^{34}\text{S}$ du sulfate océanique. La période Dévono-Carbonifère est ainsi caractérisée par des oscillations importantes des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 1). On note cependant que les données isotopiques concernant la période givétienne (V. ECKELMANS, 1968) et la période viséenne (B. BOSCH *et al.*, 1980; H. R. LANGGUTH et H. NIELSEN, 1980) demeuraient incomplètes; il convenait donc d'apporter des précisions sur ces deux périodes.

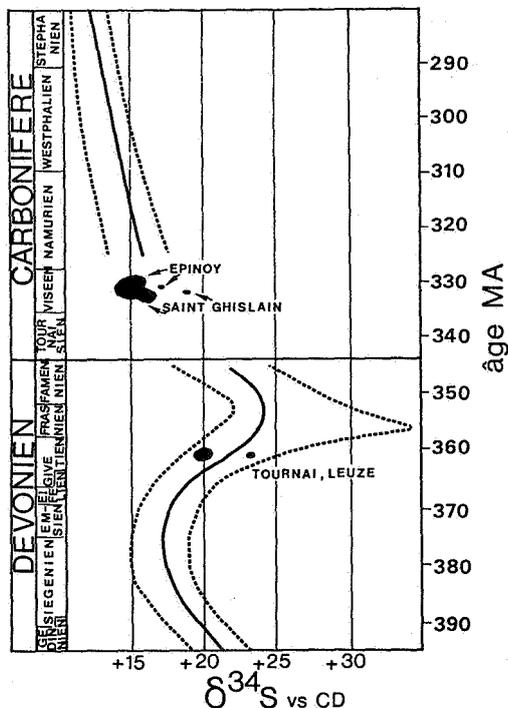


Figure 1.

Courbe générale de variation des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ du sulfate précipité à partir de l'eau océanique au cours de l'époque Dévonien-Carbonifère inférieure (courbe en trait plein : valeurs moyennes; courbes en tiretés : valeurs extrêmes); d'après G. E. CLAYPOOL *et al.*, 1980. Les zones sombres représentent les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ mesurées pour les anhydrites de Tournai et Leuze (Givétien) et de Saint-Ghislain et Epinoy (Viséen).

Sulfur isotope age curve of sulfate crystallized from ocean water during the Devonian-lower Carboniferous period (heavy curve : mean $\delta^{34}\text{S}$ values; dashed curves : extreme $\delta^{34}\text{S}$ values); from G. E. CLAYPOOL *et al.*, 1980. The dark areas correspond to the $\delta^{34}\text{S}$ values measured on anhydrites from Tournai and Leuze (Givetian) and from Saint-Ghislain and Epinoy (Visean).

2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

Les données isotopiques sur les anhydrites givétiennes et viséennes ont déjà été exposées en détail dans deux articles récents (C. PIERRE *et al.*, 1984; C. PIERRE et J. M. ROUCHY, sous presse), et ne seront reprises que succinctement en dégagant les conclusions essentielles.

Au total, une quarantaine d'échantillons d'anhydrite ont été sélectionnés pour l'analyse isotopique de l'oxygène et du soufre (Tabl. 1). La localisation géographique des forages et affleurements est donnée dans l'article de J. M. ROUCHY *et al.* (ce volume).

Le Givétien.

Pour la plupart des échantillons d'anhydrite analysés, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sont très homogènes ($20,0 < \delta^{34}\text{S} \text{ ‰} < 20,8$) tandis que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont plus dispersées ($16,8 < \delta^{18}\text{O} \text{ ‰} < 20,0$). Deux échantillons présentent toutefois un enrichissement en ^{34}S voisin de 3 ‰ (Fig. 2) Dans leur ensemble ces valeurs de composition isotopique du soufre s'inscrivent parfaitement dans la gamme des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ ($19,3 < \delta^{34}\text{S} \text{ ‰} < 25,6$) mesurées par V. ECKELMANS (1968) sur les

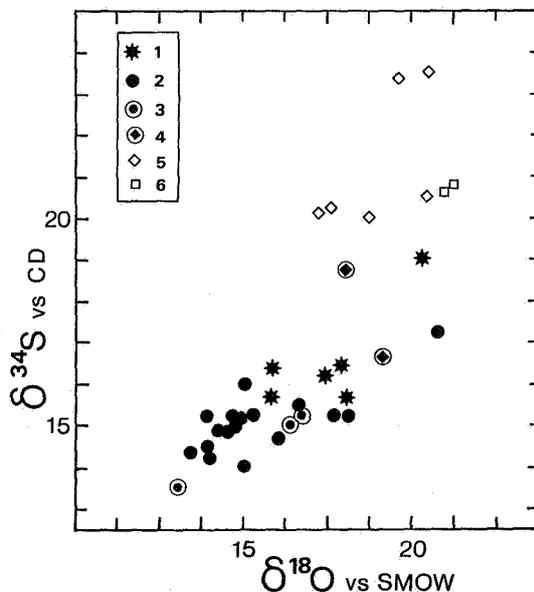


Figure 2 :

Compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre des anhydrites givétiennes et viséennes.

- 1 : Saint-Ghislain (Viséen);
2. Epinoy (Viséen);
3. Epinoy (zone de mélange datée du Strunien);
4. Epinoy (zone de mélange datée du Silurien et Viséen inférieur);
5. Tournai (Givétien);
6. Leuze (Givétien).

Oxygen and sulfur isotope compositions of Givetian and Visean anhydrites.

1. Saint-Ghislain (Visean);
2. Epinoy (Visean);
3. Epinoy (tectonized section dated of Strunian);
4. Epinoy (tectonized section dated of Silurian and lower Visean);
5. Tournai (Givetian);
6. Leuze (Givetian).

anhydrites des mêmes sondages de Tournai et Vieux Leuze.

Des variations d'amplitude comparable de compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre ont également été mesurées dans des sulfates marins évaporitiques actuels et fossiles. Elles sont dues à l'intervention de la réduction sulfato-bactérienne partielle dans des sédiments riches en matière organique, assortie de la réoxydation du sulfure en sulfate dans des eaux dont la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ dépend du bilan évaporation/dilution (J. C. FONTES et C. PIERRE, 1978; C. PIERRE, 1982; C. PIERRE et J. C. FONTES, 1982; C. PIERRE, sous presse). Le même mécanisme peut être invoqué pour les séries givétiennes étudiées où l'on observe de très fréquentes intercalations de niveaux sombres riches en matière organique (M. COEN-AUBERT *et al.*, 1980; J. M. ROUCHY, ce volume).

Le Viséen.

Les résultats isotopiques obtenus sur les anhydrites viséennes des forages de Saint-Ghislain et Epinoy I diffèrent totalement de ceux précédemment mentionnés pour les anhydrites givétiennes (Tabl. 1, Fig. 2).

TABLEAU 1

Compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre des anhydrites givétiennes (sondages de Tournai et Leuze) et viséennes (sondages de Saint Ghislain et Epinoy 1).

Oxygen and sulfur isotope compositions of sulfate of Givetian anhydrites (Tournai and Leuze boreholes) and of Visean anhydrites (Saint-Ghislain et Epinoy 1 boreholes).

	PROFONDEUR EN METRES	LITHOFACIES	$\delta^{18}\text{O}$ vs SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ vs C.D.
GIVETIAN				
Tournai	808.00	anhydrite finement laminée	17.1	20.2
	821.00	anhydrite laminée à nodulaire litée	16.8	20.1
	887.50	anhydrite nodulaire	18.7	23.4
	887.90	grands nodules d'anhydrite dans argile sombre	19.4	23.5
	909.00	anhydrite laminée à nodulaire litée à fines passées argileuses	19.8	20.8
	973.00	anhydrite massive à fines passées marneuses	17.9	20.0
	1066.00	anhydrite massive	19.4	20.5
GIVETIAN				
Leuze	1307.00	anhydrite laminée	20.0	20.8
	1308.00	anhydrite nodulaire pseudolaminée	19.8	20.6
WISEAN				
St-Ghislain	1942.50	anhydrite nodulaire à massive	15.7	16.4
	1959.13	anhydrite nodulaire dans laminites sombres carbonatées	19.2	19.0
	2171.00	anhydrite mosaïque déformée	17.3	16.4
	2254.40	anhydrite nodulaire	16.9	16.2
	2347.20	anhydrite litée microplissée	17.4	15.7
	2394.50	anhydrite nodulaire	15.7	15.6
WISEAN				
Epinoy 1	2927.05	anhydrite mosaïque déformée	15.1	16.0
	2928.70	anhydrite mosaïque déformée	15.2	15.2
	2931.73	anhydrite laminée et microplissée	14.6	14.9
	2934.56	anhydrite laminée et microplissée	14.7	15.2
	2935.55	anhydrite mosaïque déformée	19.6	17.2
	2936.15	anhydrite mosaïque litée	14.4	14.9
	2939.20	anhydrite laminée	15.0	14.0
	2941.30	anhydrite laminée	14.1	14.5
	3136.43	anhydrite mosaïque à structures enterolithiques	17.5	15.2
	3138.85	anhydrite mosaïque litée	17.2	15.2
	3142.70	anhydrite mosaïque	14.8	15.0
	3143.25	anhydrite mosaïque très déformée	16.2	15.5
	3144.70	anhydrite mosaïque très déformée	15.9	14.6
	3145.06	anhydrite mosaïque litée	14.1	15.2
	3145.63	anhydrite laminée à mosaïque	13.7	14.4
	3146.06	anhydrite mosaïque déformée	14.9	15.1
	3150.84	anhydrite mosaïque déformée et litée	14.1	14.2

Section très tectonisée Epinoy 1				
SILURIAN to LOWER VISEAN				
	3295.00	détermination impossible	17.4	18.7
?	3340.00	(échantillon provenant des cuttings du forage)	18.3	16.6
STRUNIAN				
	3360.00		13.4	13.6
?	3370.00		16.1	15.0
	3404.00		16.4	15.2
	3430.00		17.2	15.4

Dans leur ensemble, pour les anhydrites datées du Viséen (voir infra*), les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ ($13,7 < \delta^{18}\text{O} \text{ ‰} < 17,5$) et de $\delta^{34}\text{S}$ ($14,0 < \delta^{34}\text{S} \text{ ‰} < 17,5$) sont assez bien groupées, hormis deux niveaux qui présentent des enrichissements notables en ^{18}O et ^{34}S ($\delta^{18}\text{O} = 19,2$, $\delta^{34}\text{S} = 19,0$ pour le niveau 1959, 13 m de Saint-Ghislain; $\delta^{18}\text{O} = 19,6$, $\delta^{34}\text{S} = 17,2$ pour le niveau 2935,55 m d'Épinoy I). Ces données isotopiques permettent de souligner deux points essentiels dans le contexte structural de la région, puisque ces deux séries situées de part et d'autre de la faille du Midi appartiennent à deux unités structurales différentes.

D'une part, la similitude des valeurs de δ des anhydrites de Saint-Ghislain et d'Épinoy I autorise non seulement de leur attribuer sans ambiguïté le même âge Viséen, mais aussi d'évoquer des conditions très voisines lors du dépôt et/ou de la diagenèse de ces évaporites. Il apparaît en particulier vraisemblable pour ces anhydrites, que l'activité des bactéries ait joué un rôle non négligeable vis-à-vis des ségrégations isotopiques entre les composés soufrés. Certains faciès sédimentaires de laminites sombres semblent, en effet, attester l'intervention de tels mécanismes.

D'autre part, dans la portion très tectonisée de la série d'Épinoy I située entre 3295 m et 3430 m de profondeur pour laquelle des âges Silurien, Strunien et Viséen inférieur ont été envisagés (rapport de fin de sondage, document CFP inédit), les valeurs de δ des anhydrites ($13,6 < \delta^{18}\text{O} \text{ ‰} < 18,7$; $13,4 < \delta^{34}\text{S} \text{ ‰} < 18,3$) s'inscrivent dans la gamme de variation des valeurs de δ des sulfates viséens. Dans cette zone d'écaillage tectonique où l'on retrouve un mélange de terrains d'âges variés, les anhydrites viséennes ont donc très probablement été injectées dans les fractures et se retrouvent alors intercalées dans un quelconque niveau stratigraphique.

DONNEES ISOTOPIQUES SUR LES CARBONATES DIAGENETIQUES VISEENS.

1. GENERALITES.

La valeur de la composition isotopique de l'oxygène d'un carbonate est fonction de deux paramètres, température et valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau du milieu de cristallisation. Pour le carbonate de calcium précipité à l'équilibre isotopique dans des conditions de température de surface, une équation simple (= équation de paléotempératures;

H. CRAIG, 1965) relie ces trois variables :

$$t = 16,9 - 4,2 (\delta_c - \delta_e) + 0,13 (\delta_c - \delta_e)^2$$

t est la température en degré Celsius; les compositions isotopiques de l'oxygène du carbonate (δ_c) et de l'eau (δ_e) sont mesurées par rapport au même étalon de référence, et sont obtenues en préparant les échantillons selon les méthodes classiques (J. M. Mc CREA, 1950; S. EPSTEIN et T. K. MAYEDA, 1953).

La valeur de $\delta^{13}\text{C}$ d'un carbonate dépend principalement de la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone total inorganique dissous (CTID ou ΣCO_2) et, dans une moindre mesure de la température (environ 0,1 ‰ par °C). Si le réservoir de CTID provient de la dissolution du CO_2 atmosphérique, la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate précipité à l'équilibre isotopique est positive, proche du zéro. En cas d'apport de CO_2 très appauvri en ^{13}C provenant de l'oxydation de matières organiques, la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate devient négative.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ d'un carbonate servent donc de marqueurs des conditions du milieu de cristallisation telles que température, origines de l'eau et du CTID.

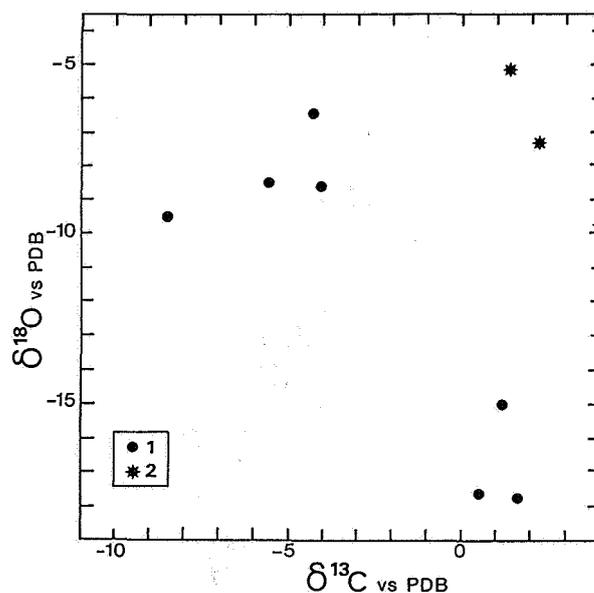


Figure 3 :

Compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone des carbonates diagenétiques viséens.
1 : carbonates de pseudomorphoses sulfatées;
2 : calcites associées au soufre natif en remplissage de fractures.

Oxygen and carbon isotope compositions of diagenetic carbonates of Viséan age.

1 : carbonate pseudomorphs after sulfates;
2 : vein-filling calcites associated with native sulfur.

* Si les anhydrites du forage de Saint-Ghislain sont en effet bien datées dans des terrains d'âge Viséen (A. DELMER, 1977; E. GROESSENS *et al.*, 1979), les datations du forage d'Épinoy ont été rendues difficiles par la pauvreté en restes fossiles et par la complexité de la tectonique. Les datations d'ordre palynologique sont d'ailleurs en cours.

TABLEAU II

Compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone des carbonates diagénétiques viséens (forage de Saint-Ghislain, affleurements). Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ du soufre natif sont également reportées.

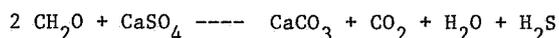
Oxygen and carbon isotope compositions of viséan diagenetic carbonates (Saint-Ghislain borehole, outcrops). The $\delta^{34}\text{S}$ values of native sulfur are also reported.

ECHANTILLON	LITHOFACIES	$\delta^{18}\text{O}$ vs PDB ‰	$\delta^{13}\text{C}$ vs PDB ‰	$\delta^{34}\text{S}$ vs CD ‰
Saint Ghislain 1932.3 m	pseudomorphose calcitique de gypse lenticulaire	-9.5	-8.5	
Saint Ghislain 2163.9 m	calcite associée au soufre natif	-7.4	+2.2	-16.0
Saint Ghislain 2195.75 m	calcite associée au soufre natif	-5.2	+1.4	-14.6
Route de Salet (banc 358)	pseudomorphose calcitique d'anhydrite nodulaire	-8.5	-5.5	
Viaduc de Dinant (accès Sud)	pseudomorphose calcitique d'anhydrite nodulaire	-6.4	-4.2	
Walhorn A	pseudomorphose calcitique de gypse sélénite	-8.6	-4.0	
Walhorn C1	pseudomorphose calcitique de gypse ou anhydrite nodulaire	-17.9	+1.6	
Walhorn C2	pseudomorphose calcitique de nodules d'anhydrite ou de gypse	-17.7	+0.6	
Walhorn D	pseudomorphose silico-dolomitique de gypse ou anhydrite nodulaire	-15.0	+1.2	

Les carbonates diagénétiques (pseudomorphoses de sulfates, calcite associée au soufre dans les fractures) sont fréquemment signalés dans la série évaporitique viséenne, tant en sondage qu'à l'affleurement (R. SWENNEN *et al.*, 1981; J. M. ROUCHY *et al.*, 1984; J. M. ROUCHY, ce volume). Neuf échantillons de ces carbonates ont été prélevés pour l'analyse isotopique de l'oxygène et du carbone (Tabl. 2) afin de caractériser le ou les mécanismes de la diagenèse.

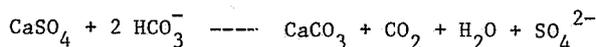
Deux voies sont en effet possibles pour le remplacement de sulfate par le carbonate, la réduction sulfato-bactérienne d'une part et la dissolution du sulfate par les eaux bicarbonatées d'autre part (C. PIERRE et J. M. ROUCHY, 1985).

La réduction sulfato-bactérienne nécessite la présence de matière organique comme source d'énergie pour les bactéries. Elle peut être décrite par une réaction du type :



L'hydrogène sulfuré formé peut être soit précipité à l'état de sulfures métalliques, soit réoxydé en soufre natif voire en sulfate, selon que les conditions rencontrées sont réductrices ou oxydantes. Cela explique la fréquente association de ce type de carbonates avec des sulfures ou du soufre. Par ailleurs, la source de carbone étant organique, ces carbonates se caractérisent par de basses valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (E. CHENEY et M. L. JENSEN, 1965; G. DESSAU *et al.*, 1959).

La dissolution du sulfate par les solutions bicarbonatées est une réaction chimique simple où ne joue que la solubilité différentielle des minéraux :



Le sulfate aqueux est évacué dans les solutions et le carbonate cristallise à la place du sulfate. L'origine du bicarbonate véhiculé par les solutions pouvant être très variable, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate précipité sont alors fonction de l'origine inorganique ou organique du carbone.

2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

Trois échantillons analysés proviennent du forage de Saint-Ghislain pour lequel on connaît les caractéristiques de l'aquifère profond. A 2500 m de profondeur, la température est de 75° C et la valeur de $\delta^{18}O$ moyenne de l'eau est voisine de -8,0 ‰ (B. BOSCH *et al.*, 1980). On peut donc estimer que pour les échantillons étudiés, compte tenu de leur profondeur, la température est comprise entre 64 et 72° C. Si ces carbonates étaient en équilibre isotopique pour l'oxygène avec les conditions actuelles de l'aquifère, leurs valeurs de $\delta^{18}O$ devraient donc être comprises entre -18,0 et -16,8 ‰. En fait, les valeurs de $\delta^{18}O$ mesurées pour ces calcites sont comprises entre -5,1 et -9,5 ‰, ce qui permet de conclure que ces carbonates n'ont pas subi de rééquilibration isotopique avec l'eau de l'aquifère actuel à cette profondeur d'enfouissement.

Deux hypothèses peuvent donc être proposées pour expliquer les valeurs de $\delta^{18}O$ de ces carbonates :

- La diagenèse est antérieure à l'enfouissement : la cristallisation du carbonate s'effectue à des températures basses (entre 4 et 20° C), en aquifère continental (on peut estimer que la valeur actuelle de $\delta^{18}O = -8,0$ ‰ pour l'eau météorique constitue encore la meilleure estimation à donner pour une période géologique aussi ancienne).
- La diagenèse est postérieure à l'enfouissement : la cristallisation du carbonate s'effectue alors à des températures supérieures à celles de la surface, et dans des solutions enrichies en ^{18}O par rapport à l'eau de l'aquifère actuel. De telles solutions peuvent correspondre soit à des saumures interstitielles résiduelles expulsées après compaction des sédiments évaporitiques, soit à des solutions enrichies en ^{18}O par échange géothermique avec l'encaissant.

De toutes façons, les pseudomorphoses carbonatées du niveau 1932,3 m et les calcites de remplissage de fractures des niveaux 2163,9 m et 2195,75 m ne procèdent probablement pas du même événement diagénétique.

Pour le niveau 1932,3 m, certains arguments de faciès pétrographique (remplacement carbonaté postérieur à l'anhydritisation du gypse) semblent plus favorables à une diagenèse post-enfouissement (J. M. ROUCHY *et al.*, 1984). La basse valeur de $\delta^{13}C$ (-8,5 ‰) mesurée dans cet échantillon intercalé dans des laminites sombres, marque l'origine organique du carbone, indiquant en cela que le mécanisme diagénétique mis en jeu est celui de la réduction sulfato-bactérienne.

Les calcites associées au soufre natif en remplissage de fractures, bien qu'antérieures à la stylolitisation, sont probablement assez tardives. Leurs valeurs de $\delta^{13}C$ positives (+1,4 et +2,2 ‰) indiquent d'une part que la cristallisation de ces carbonates s'est

effectuée en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, et excluent d'autre part que ces carbonates et le soufre associé soient cogénétiques. On note d'ailleurs que la minéralisation en soufre est présente le plus souvent au cœur des veines de recristallisation et qu'elle est donc postérieure à la précipitation de la calcite. Les basses valeurs de $\delta^{34}S$ du soufre de ces niveaux (-16,0 et -14,6 ‰) indiquent toutefois que le soufre natif provient bien de la réduction bactérienne du sulfate, seule réaction capable d'induire des fractionnements isotopiques aussi importants entre les formes oxydées et réduites du soufre.

En ce qui concerne les échantillons provenant des affleurements, les valeurs de δ s'organisent en deux groupes très distincts, bien que les faciès pétrographiques de ces carbonates de pseudomorphoses sulfatées soient très voisins.

Le premier groupe de carbonates se caractérise par des valeurs de $\delta^{18}O$ comprises entre -8,6 et -6,4 ‰, et des valeurs de $\delta^{13}C$ légèrement négatives (-5,5 < $\delta^{13}C$ ‰ < -4,0). Ces compositions isotopiques semblent parfaitement traduire une cristallisation du carbonate dans des conditions de température de surface, en eau continentale où une partie du bicarbonate provient des produits de décomposition de la matière organique des sols. Une alternative serait que ces carbonates aient cristallisé à une température plus élevée, après un enfouissement relativement important, dans une eau enrichie en ^{18}O .

Le deuxième groupe de carbonates se caractérise par de très basses valeurs de $\delta^{18}O$ (-17,8 < $\delta^{18}O$ ‰ < -15,0; voir infra*), et des valeurs de $\delta^{13}C$ positives (+0,6 < $\delta^{13}C$ ‰ < +1,6). Dans ce cas, la diagenèse s'est nécessairement produite à température relativement élevée (au moins 60°), en eau continentale et sous contrôle du CO_2 atmosphérique. Cette diagenèse d'enfouissement est donc bien antérieure à la mise à l'affleurement de ces séries.

CONCLUSIONS GENERALES.

Les analyses isotopiques de l'oxygène et du soufre d'anhydrites des séries givétiennes et viséennes du Nord de la France et de la Belgique se sont révélées intéressantes à plus d'un titre. D'un point de vue très général, ces nouveaux résultats isotopiques permettent de documenter plus en détail les courbes de $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ du sulfate océanique pour la période dévono-carbonifère. Les valeurs de δ moyennes des anhydrites sont bien différenciées entre le Givétien ($\delta^{18}O =$

* La valeur de $\delta^{18}O = -15,0$ a été mesurée dans l'échantillon de Walhorn D qui est dolomitique. Cette valeur devient très comparable à celles mesurées pour les autres échantillons calcitiques si l'on tient compte du fractionnement isotopique de l'oxygène entre la calcite et la dolomite qui est voisin de 3 à 4 ‰ à 25° C (P. FRITZ et D.G.W. SMITH, 1970; A. MATTHEWS et A. KATZ, 1977).

18,7; $\delta^{34}\text{S} = 20,4$) et le Viséen ($\delta^{18}\text{O} = 15,4$; $\delta^{34}\text{S} = 15,8$). Il est donc possible d'utiliser les compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates marins évaporitiques comme marqueurs stratigraphiques pour cette période.

Les données isotopiques sur les carbonates diagénetiques viséens sont d'interprétation moins aisée. Seul le carbonate d'un niveau à laminites du forage de Saint-Ghislain semble s'être formé au cours d'un processus de réduction bactérienne de sulfate. Pour les autres carbonates, la cristallisation était principalement contrôlée par le réservoir de CO_2 atmosphérique. Des différences très marquées des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ montrent que les conditions d'équilibre isotopique de l'oxygène, et donc de diagenèse, étaient différentes pour ces carbonates. Si pour certains échantillons à l'affleurement à très basses valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ la diagenèse d'enfouissement est manifeste, il est difficile pour les autres carbonates de choisir entre les deux éventualités d'une diagenèse superficielle ou d'enfouissement. Cette étude prospective devrait donc encourager des recherches futures beaucoup plus détaillées afin de caractériser ces différents milieux de diagenèse carbonatée.

BIBLIOGRAPHIE.

- BOSCH, B., CAULIER, P., LEPLAT, J. et TALBOT, A. (1980) - Un objectif géothermique : Le Calcaire carbonifère sous le bassin houiller à l'Est de Saint-Amand-les-Eaux. *Ann. Soc. Géol. Nord*, T. C. séance du 2 avril 1980, p. 167-174.
- CHENEY, E. et JENSEN, M. L. (1965) - Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, p. 1331-1346.
- CLAYPOOL, G. E., HOLSER, W. T., KAPLAN, I. R., SAKAI, H. et ZAK, I. (1980) - The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geology*, 28, p. 199-260.
- COEN-AUBERT, M., GROESSENS, E. et LEGRAND, R. (1980) - Les formations paléozoïques des sondages de Tournai et de Leuze. *Bull. Soc. belg. Géol.*, 89, 4, p. 241-275.
- CRAIG, H. (1965) - The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. in : Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures, Spoleto (Ed. TONGIORGI), p. 3-24.
- DELMER, A. (1977) - Le bassin du Hainaut et le sondage de Saint-Ghislain. *Professional Paper n° 143*, Administration des Mines, Service géologique de Belgique, 12 p.
- DESSAU, G., GONFIANTINI, R. et TONGIORGI, E. (1959) - L'origine dei giacimenti solfiferi italiani alle luce delle indagini isotopiche sui carbonati della serie gessoso-solfifera della Sicilia. *Boll. Serv. Geol. It.*, LXXXI, p. 313-348.
- ECKELMANS, V. (1968) - Variations du rapport isotopique $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ dans des anhydrites d'évaporites du Dévonien moyen supérieur de Tournai et de Leuze. *Mém. Univ. Liège, Licence en Sciences Chimiques*, 45 p.
- EPSTEIN, S. et MAYEDA, T. K. (1953) - Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, p. 213-224.
- FONTES, J. C. et PIERRE, C. (1978) - Oxygen 18 changes in dissolved sulphate during sea water evaporation in saline ponds. in : Tenth International Congress on Sedimentology, Jerusalem (Ed. Friedman, G. M.), p. 215-216.
- FRITZ, P. et SMITH, D. G. W. (1970) - The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, p. 1161-1173.
- GROESSENS, E., CONIL, R. et HENNEBERT, M. (1979) - Le Dinantien du sondage de Saint-Ghislain. Stratigraphie et paléontologie. *Mém. Expl. Cartes géol. Min. Belgique*, 22, 137 p.
- HENNEBERT, M. et HANCE, L. (1980) - Présence de nodules de sulfate de calcium siliciés dans le Viséen moyen (cf. V2b β) à Vedrin (Namur, Belgique). *Ann. Soc. géol. Belgique*, 103, p. 25-33.
- LANGGUTH, H. R. et NIELSEN, H. (1980) - Sulphur isotopes in thermal waters and anhydrites of the Dinantian at the southern margin of the Brabant Massif : preliminary note. *Meded. Rijks Geol. Dienst*, 32-13, p. 101-105.
- MATTHEWS, A. et KATZ, A. (1977) - Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 1431-1438.
- Mc CREA, J. M. (1950) - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journ. Chem. Phys.*, 18, p. 849-857.
- PIERRE, C. (1982) - Teneurs en isotopes stables (^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{34}S) et conditions de genèse des évaporites marines : application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse Université Paris-Sud, Orsay, 266 p.
- PIERRE, C. (1985) - Isotopic evidence for the dynamic redox cycle of dissolved sulphur compounds between free and interstitial solutions in marine salt pans. *Chem. Geology*, 53, p. 191-196.
- PIERRE, C. et FONTES, J. C. (1982) - Etude isotopique des saumures et des gypses des marais salants de Salin-de-Giraud (Sud de la France). *Géologie Méditerranéenne*, IX, 4, p. 479-486.
- PIERRE, C. et ROUCHY, J. M. (1985) - Carbonate pseudomorphs after gypsum/anhydrite deposits : petrography and stable isotopes investigations in search of the mechanisms of diagenesis. in : 6th European Regional Meeting, IAS Lerida, Abstract, p. 361-362.

- PIERRE, C. et ROUCHY, J. M. (1986) - Oxygen and sulfur isotopes in anhydrites from Givetian and Viséan evaporites of Northern France and Belgium. *Isotope Geoscience*, 58, 245-252.
- PIERRE, C., ROUCHY, J. M., LAUMONDAIS, A. et GROESSENS, E. (1984) - Sédimentologie et géochimie isotopique (^{18}O , ^{34}S) des sulfates évaporitiques givétiens et dinantiens du Nord de la France et de la Belgique; importance pour la stratigraphie et la reconstitution des paléomilieus de dépôt. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 299, II, 1, p. 21-26.
- ROUCHY, J. M. (ce volume) - Etude sédimentologique des évaporites givétiennes et dinantiennes du segment varisque franco-belge.
- ROUCHY, J. M., GROESSENS, E. et LAUMONDAIS, A. (1984) - Sédimentologie de la formation anhydritique viséenne du sondage de Saint-Chislain (Hainaut, Belgique). Implications paléogéographiques et structurales. *Bull. Soc. Belg. Géol.*, 93, 1-2, p. 105-145.
- ROUCHY, J. M., PIERRE, C., GROESSENS, E., MONTY, C., LAUMONDAIS, A. et MOINE, B. (ce volume) - Aspects paléogéographiques et structuraux des évaporites permienes du segment varisque franco-belge.
- SWENNEN, R., VIAENE, W., JACOBS, L. et VAN ORSMAEL, J. (1981) - Occurrence of calcite pseudomorphs after gypsum in the Lower Carboniferous of the Vesder region (Belgium). *Bull. Soc. belg. Géol.*, 90, 3, p. 231-247.

Ciments d'Obourg s.a.

Ciments Portland à la pouzzolane PPz30

Ciments Portland P 40, P 50.

Ciments de haut fourneau HL 30, HK 40.

Concassés calcaires secs et lavés de tous calibres.

Sables spéciaux pour constructions.

Sables de concassage et fillers pour routes.

Mélanges spéciaux pour fondations de routes (graves laitier
(graves chlorure

Chaux hydraulique artificielle.

Administration centrale et direction générale

7048 OBOURG