



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 337 (2005) 337–346



COMPTES RENDUS

GEOSCIENCE

<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/>

Géomatériaux (Sédimentologie)

Apport de la cathodoluminescence à haute résolution à l'étude de la diagenèse météorique dans les formations sédimentaires carbonatées

Rémy Chapoulie^{a,*}, Sandrine Cazenave^a, Adrian Cerepi^b

^a CRP2A–UMR 5060 CNRS, université Michel-de-Montaigne–Bordeaux-3, Maison de l'Archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

^b Institut EGID–Bordeaux 3, université Michel-de-Montaigne–Bordeaux-3, 1, allée Daguin, 33607 Pessac, France

Reçu le 5 mars 2004 ; accepté après révision le 28 octobre 2004

Disponible sur Internet le 21 janvier 2005

Présenté par Georges Pédro

Résumé

Cet article présente une étude des différentes transformations diagénétiques et de leur chronologie relative intervenues en milieu météorique et affectant le calcaire de la plate-forme carbonatée Oligocène supérieur au Nord du Bassin aquitain (France), en combinant des données de cathodoluminescence (imagerie et spectroscopie haute résolution) et de microsonde de Castaing. Plus de 128 analyses ponctuelles par la microsonde électronique (WDS) et plus de 60 analyses par cathodoluminescence (CL) ont été effectuées sur les différents ciments carbonatés identifiés préalablement par les méthodes classiques de microscopie optique. En fonction de l'intensité relative des bandes CL observées (350, 380, 430, 500 et 620 nm), il a été possible de classer les ciments en trois types. Grâce à ces investigations au sein de chaque ciment météorique, ce sont des successions de phases de croissance cristalline et de dissolution que l'on a pu identifier finement, et ainsi de proposer une séquence diagénétique météorique beaucoup plus réaliste exprimant les passages cycliques de la zone vadose (non saturée) à la zone météorique d'eau douce (saturée). *Pour citer cet article : R. Chapoulie et al., C. R. Geoscience 337 (2005).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Contribution of high-resolution cathodoluminescence to the meteoric diagenesis in sedimentary carbonates. Different diagenetic transformations and their relative chronological sequence are studied in the meteoric diagenetic zone from the Upper Oligocene limestone at the North of the Aquitaine Basin (France), by combining high-resolution cathodoluminescence spectroscopy and electron-microprobe analyses. More than 128 spot analyses by electron microprobe and 60 analyses by cathodoluminescence spectroscopy are done on different meteoric cements firstly identified by classic optical microscopy. Three cement types are identified according to the relative intensity of the bands of their respective cathodoluminescence spec-

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : chapoulie@u-bordeaux3.fr (R. Chapoulie), adrian.cerepi@egid.u-bordeaux.fr (A. Cerepi).

tra (350, 380, 430, 500, and 620 nm). From these investigations, we could identify for each meteoric cement different phases of crystalline growth and crystalline dissolution. As a result, a better and more realistic meteoric diagenetic model is proposed. It illustrates the cyclic transformations from vadose zone (unsaturated) to meteoric zone (saturated). **To cite this article:** R. Chapoulié et al., C. R. Geoscience 337 (2005).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Cathodoluminescence ; Calcaire ; Diagenèse météorique ; Ciments

Keywords : Cathodoluminescence ; Limestone ; Meteoric diagenesis ; Cements

Abridged English version

1. Introduction

During the last decade, high-resolution cathodoluminescence (CL) has been widely used for the study of the genesis and diagenesis of carbonated sedimentary formations. The contribution of high-resolution CL proves to be particularly important for a detailed knowledge of the sequences of crystalline growth, processes of crystalline dissolution and the understanding of some diagenetic physicochemical conditions of the cement formation [7,12,14,15]. Some authors have introduced the notion of ‘cement stratigraphy’, based on the appearance of some zonations into carbonated cements (zonal stratigraphy). They use in particular the variations of colour and intensity of luminescence versus the concentric zonations in a crystal, dependent on a variation of Mn^{2+} and Fe^{2+} concentration [2,6,8,11].

Cement characterization through high-resolution cathodoluminescence methods proves to be particularly helpful for the understanding of the meteoric diagenetic influence on the sedimentary evolution of a carbonate platform during LST (Lowstand System Track) period. The objective of this paper is to apply the results of the experimental evaluation of the role that Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} cations play in the cathodoluminescence of calcite for studying different cements due to the meteoric diagenesis of a limestone. The main interest in using CL, lies in the knowledge improvement of the diagenetic transformation sequence in meteoric zone.

2. Object and samples choice

A hundred and twenty samples taken in three underquarries Aquitaine Oligocene carbonate were first investigated by petrographical and mineralog-

ical analyses. These analyses showed an important variation of the texture and of the sedimentary and diagenetic facies. This limestone is characterised by four sedimentary textures: mudstone–wackestone, packstone, packstone–grainstone and grainstone. It is mainly composed of red algae, oncolithes and miliole.

CL-study of carbonate cements was made on grainstone textures considered to represent the diagenetic transformations. The Aquitaine Oligocene limestone was laid during the transgression of the Oligocene. It belongs to a carbonate sedimentary system of a stable marine platform located in the North of the Aquitaine Basin.

Since its deposition (32 Myr), the carbonate platform has remained permanently emerged in a meteoric diagenetic environment. It thus constitutes a sound example of carbonate platform deeply transformed by meteoric dissolution.

3. Methods

The CL image is made using an OPEA system linked to an optical microscope Olympus Bx51 and a DP50 camera with a 3CCD. The CL image is obtained under an accelerating voltage of 10 kV, with electric intensity between 150 and 200 μA . Optimum conditions of reproductiveness were obtained.

The CL spectrometry is made in a SEM (JSM820) under acceleration tension of 20 kV and electric intensity of 70 nA.

More than 128 spot analyses using an electron microprobe (CAMECA SX50) and a detection threshold at 0.01% have been made on carbonate cements, with the following parameters: acceleration tension of 15 kV, beam intensity at 10 μA and spot size 10 μm^2 .

4. Results and discussions

The CL spectra decomposition led to the identification of several emission bands at 350, 380, 430, 500,

620, and 716 nm, respectively. As far as the interpretation of these emissions is concerned, the one obtained at 620 nm is perfectly known (Mn^{2+} is the luminescent centre). The emissions at 380, 430, and 500 nm are due to matrix defects, while the emission at 350 nm could be linked to the existence of some chemical impurities such as cerium [4]. Finally, we could not explain the emission at 716 nm, which is probably pointing out further in the infrared. From these five bands it is possible to classify cements identified on three types of spectra (Fig. 1, Table 1). (i) *Type 1* is characterized by an intense emission at 620 nm, two medium emissions at 350 and 380 nm and two weak emissions at 430 and 500 nm. The calcitic cements that emit in the type 1 are fibrous cements (CF), zoned sparitic cement (CZI) and scalenohedral cement (CSc) (Table 1). (ii) *Type 2* is characterized by two intense emissions at 380 and 620 nm, two medium emissions at 350 and 430 nm, and by the missing of the 500 nm emission band (Fig. 1). This type of spectrum is specific of cement in drusic mosaic (CMD) and a part of syntaxial cement (CS). (iii) *Type 3* is characterized by the presence of the five emission bands; the difference comes from the high intensity at 350 nm, and a very low intensity for 620 nm band. Type 3 of spectrum gathers a part of zoned sparitic cement (CZI) and a part of syntaxial cement.

The CL images on different identified cements allowed us to improve the analysis of the diagenetic transformation sequences. Thus, in the case of zoned scalenohedral cement (characteristic of meteoric diagenesis), the CL images allowed us to identify an alternation of broad, slightly luminescent bands and small, strongly luminescent bands (Fig. 2, Table 1). These bands correspond to four phases of crystalline growth alternating with two phases of crystalline dissolution. For the syntaxial cement (characteristic of meteoric diagenesis), the CL images identify an alternation of broad, slightly luminescent bands and small, strongly luminescent bands (Fig. 2, Table 1). These bands correspond to four phases of crystalline growth and to one phase of crystalline dissolution.

This method helps to identify the relative chronological sequence (cyclic transformations from vadose zone to meteoric zone) of the various diagenetic transformations observed in carbonate platform and, especially, into the meteoric medium (Fig. 3). The chronological sequence of the diagenetic transformations

proposed and the different environments identified with CL are in agreement with the evolution of Upper Oligocene carbonate platform since Upper Oligocene to present day, at the Aquitaine Basin's scale.

5. Conclusion

The use of the high-resolution cathodoluminescence spectroscopy together with the microprobe study led to a better understanding of the meteoric carbonate diagenesis (Upper Oligocene, in the Aquitaine Basin). Concerning the different cements, the study highlighted three types of luminescence, each of them corresponding to a specific moment of the sequence. This sequence refinement had never been noticed before. Such a sequence as well as the diagenetic zone identified thanks to the data obtained from the CL (images and spectra) are not only in harmony with the results of other studies on the evolution of this carbonate platform but they also tend to be complementary to them.

1. Introduction

Durant cette dernière décennie, l'utilisation de la méthode de cathodoluminescence (CL) haute résolution dans le domaine de la genèse et de la diagenèse des formations sédimentaires carbonatées et dans l'analyse des géomatériaux est devenue pratiquement incontournable, en fonction notamment de certaines évolutions technologiques et méthodologiques. L'apport de cette méthode s'avère très important dans la connaissance plus détaillée des séquences de croissance cristalline, des processus de dissolution des cristaux et de la compréhension de certaines conditions physico-chimiques diagenétiques de la formation des ciments [7,12,14,15]. En effet, certaines phases de cimentation ou de dissolution durant la diagenèse des carbonates sont indétectables par des moyens classiques de microscopie optique ou électronique, alors que la cathodoluminescence trouve là toute son efficacité [13]. Certains auteurs [2,6,8,11] ont ainsi introduit la notion de stratigraphie de cimentation, basée sur l'apparition de zonations dans les ciments carbonatés utilisant notamment les variations de couleur et d'intensité de luminescence suivant les zonations concentriques d'un cristal, liées à une variation de concentration en Mn^{2+} et en Fe^{2+} . Ces approches ont été complétées plus tard par des données d'origine

géochimique [13]. On a aussi tenté d'établir des modèles géochimiques des fluides des pores à l'aide de la cathodoluminescence [11–14]; la cathodoluminescence était alors corrélée aux concentrations en Mn^{2+} et en Fe^{2+} , et utilisée pour interpréter la salinité, la température et la valeur E_H des eaux de formation. Cette tentative pour relier la cathodoluminescence des carbonates diagénétiques aux environnements physicochimiques de formation a abouti à l'établissement de diagrammes standards conduisant à une interprétation de la cathodoluminescence de la calcite en terme de pH, E_H , et de concentration totale en soufre des fluides des pores [2,16].

La caractérisation des ciments par cathodoluminescence à haute résolution s'avère très performante, notamment dans le domaine de la diagenèse météorique. En effet, lors de leur long séjour dans la zone de diagenèse météorique, les différents ciments carbonatés ont tendance à se transformer en une variété de calcite de plus en plus stable (par exemple, l'aragonite se transforme en calcite et la calcite magnésienne en calcite). Ainsi, ces ciments ont tendance à perdre les ions Mg^{2+} et à devenir des calcites pratiquement pures. Leur composition chimique peut être identifiable grâce à des éléments en traces tels que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , etc. Ces éléments peuvent être quantifiés en combinant les analyses ponctuelles de spectrométrie de RX en dispersion de longueur d'onde (WDS) et les analyses surfaciques telles que la cathodoluminescence. Cette caractérisation de la diagenèse météorique par cathodoluminescence aide à la compréhension de l'influence de la diagenèse météorique sur l'évolution des sédiments d'une plate-forme carbonatée en période de bas niveau marin *Lowstand System Track* (LST) [9,10]. L'objectif de cet article est d'appliquer les résultats de l'évaluation expérimentale du rôle des cations Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} sur la cathodoluminescence de la calcite [1,2] à l'étude de différents ciments de diagenèse météorique d'un calcaire. L'intérêt principal est d'affiner la séquence de transformation diagénétique en milieu météorique.

2. Objet et choix des échantillons

Cent-vingt échantillons prélevés dans trois carrières du calcaire oligocène d'Aquitaine ont fait préalablement l'objet d'analyses pétrographiques et miné-

ralogiques. Ces analyses ont mis en évidence une forte variation des faciès sédimentaires et diagénétiques. Quatre textures sédimentaires caractérisent ce calcaire : *mudstone-wackestone*, *packstone*, *packstone-grainstone* et *grainstone*. Dans les *mudstone* et *wackestone*, les grains sont essentiellement composés d'algues rouges (rhodolite, Corallinacea, 0–25%), d'oncolites (0–8%) et de foraminifères benthiques (Miliolidea 0–17%). Dans les *packstone* et *grainstone*, les grains sont plutôt constitués d'oncolites (8–25%), de foraminifères benthiques (10–37%) et d'algues rouges (1–4%).

L'étude des ciments carbonatés en CL a été menée sur des textures *grainstone*, considérées comme représentatives des transformations diagénétiques. Le calcaire oligocène d'Aquitaine s'est déposé durant la transgression de l'Oligocène supérieur Ib (~ 32 Ma). Il appartient à un système sédimentaire carbonaté de plate-forme marine stable, localisé dans le Nord du bassin d'Aquitaine. De nombreuses études effectuées à partir des données des forages profonds montrent que les rivages ont reculé sans cesse vers l'ouest, depuis l'Oligocène supérieur jusqu'à nos jours [3]. Elles indiquent que, depuis le dépôt, le calcaire s'est retrouvé définitivement en milieu météorique. Les principales structures de déformation souple et cassante reconnues dans les terrains tertiaires appartiennent aux directions armoricaines et varisques. Elles sont liées à l'orogénèse hercynienne, rejoignant à l'Éocène lors de l'orogénèse pyrénéenne. Leur impact sur le calcaire est actuellement matérialisé par un réseau de fractures et de karsts, observé dans les carrières de la Gironde. La présence de nombreuses carrières souterraines au cœur de la formation carbonatée rend facile l'échantillonnage et son choix.

3. Méthodologie

Une étude expérimentale préalable, menée sur des cristaux de calcite synthétique dopés en fer et/ou en manganèse, nous a amenés à en déduire la seule influence de l'ion Mn^{2+} sur le signal de CL, pour l'échelle des valeurs suivantes : Mn^{2+} (5–50 000 ppm), Fe^{2+} (40–20 000 ppm), Fe^{3+} (40–2000 ppm). Des mesures croisées CL et RPE (résonance paramagnétique électronique) ont permis de vérifier les teneurs en éléments dopants et de les associer aux données spectroscopiques de CL [11]. L'étude par CL du calcaire

d'âge Oligocène supérieur 1b a démarré sur l'acquis de ces bases.

L'imagerie de CL est effectuée à l'aide d'un système OPEA, couplé à un microscope optique Olympus Bx51 et à une caméra DP50 à capteur 3CCD. La CL est observée pour une tension d'accélération d'environ 10 kV et une intensité du courant fixée entre 150 et 200 μA . La géométrie de la chambre et les technologies utilisées pour l'obtention du vide, de la tension d'accélération et de l'intensité du courant permettent d'obtenir des conditions de reproductibilité optimales.

La spectrométrie de CL est réalisée en microscopie électronique à balayage (JSM 820), avec une tension d'accélération de 20 kV et une intensité du courant de 70 nA. Les émissions de CL sont collectées par un miroir ellipsoïdal rétractable (Oxford Instruments), puis guidées par une fibre optique vers un monochromateur (Jobin-Yvon HRS2 ; réseau 1200 traits/mm, défilement optimisé à 1 nm s^{-1} , résolution spectrale : 0,2 à 500 nm), couplé à un photomultiplicateur (RTC 56TUV, photocathode type S20) et son électronique d'amplification. Pour chaque échantillon, dix spectres sont enregistrés dans des conditions expérimentales identiques. Les spectres sont traités à l'aide d'un logiciel dédié (GRAMS 32, Galactic Industries Corporation). Ils ne sont pas corrigés du système d'enregistrement optique, mais, dans ce cas, les intensités des bandes d'émission de CL sont traitées de manière relative, ce qui permet de s'affranchir du problème de la correction optique. Les aires analysées varient en fonction du type de ciment rencontré, soit de quelques centaines de microns carrés à quelques unités.

Plus de 128 analyses ponctuelles ont été effectuées sur les ciments carbonatés avec une microsonde électronique de type CAMECA SX50, de seuil de détection à 0,01 %. Les paramètres physiques étaient les suivants : tension d'accélération 15 kV, intensité du faisceau 10 μA , taille du faisceau 10 μm^2 .

4. Résultats et discussions

La méthodologie décrite ci-dessus a été appliquée sur les différents ciments calcitiques identifiés par les outils classiques de microscopie optique et électronique à balayage [3]. La décomposition spectrale des spectres CL a conduit à l'identification de plusieurs bandes d'émission centrées à 350, 380, 430, 500, 620

et 716 nm. Du point de vue de l'interprétation [1,2,4], seule l'émission à 620 nm est parfaitement connue (Mn^{2+} est le centre luminogène) ; les émissions à 380, 430 et 500 nm sont associées à des défauts matriciels ou à la création de défauts sous l'effet du bombardement électronique ; l'émission à 350 nm pourrait être reliée à des traces d'impureté chimique telle que le cérium [4]. Enfin, l'émission à 716 nm n'a pas reçu d'interprétation. Il est à noter que cette dernière émission est enregistrée dans une zone spectrale en limite de détection du système employé. La position du maximum est donc incertaine : une étude spécifique serait nécessaire. Ce sont donc cinq des six bandes CL qui ont été utilisées (350, 380, 430, 500 et 620 nm) pour classer les ciments identifiés.

Trois types de spectres caractéristiques ont été obtenus (Fig. 1, Tableau 1). Le *type 1* est caractérisé par une intense émission à 620 nm, deux émissions d'intensité moyenne à 350 et 380 nm et deux émissions plus faibles à 430 et 500 nm. Les ciments calcitiques qui émettent ce type de spectre CL sont les ciments fibreux (CF), le ciment sparitique zoné (CZI) et le ciment en scalénoèdre (CSc) (Tableau 1). Le *type 2* est caractérisé par deux intenses émissions à 380 et 620 nm, deux émissions d'intensité moyenne à 350 et 430 nm, et par l'absence de l'émission à 500 nm (Fig. 1). Ce type de spectre regroupe le ciment en mosaïque drusique (CMD) et une partie du ciment syntaxique (CS). Le *type 3* est caractérisé par la présence des cinq émissions, la différence venant notamment de la forte intensité à 350 nm et d'une intensité relativement faible de la bande à 620 nm. Le *type 3* regroupe une partie du ciment sparitique zoné (CZI) et une partie du ciment syntaxique (CS).

Par ailleurs, les images en CL sur les différents ciments identifiés ont permis d'affiner la séquence de transformation diagénétique. Ainsi, dans le cas du ciment en scalénoèdre (sparite zonée caractéristique de milieu météorique), les images en CL ont permis d'identifier une alternance de larges bandes faiblement luminescentes et de petites bandes fortement luminescentes (Fig. 2, Tableau 1). Ces bandes correspondent à quatre phases de croissance cristalline alternées par deux phases de dissolution, alors que les méthodes classiques de microscopie optique et électronique à balayage ne nous permettaient d'identifier qu'une seule phase de précipitation. Les phases de croissance cristalline indiquent des milieux météoriques sursatu-

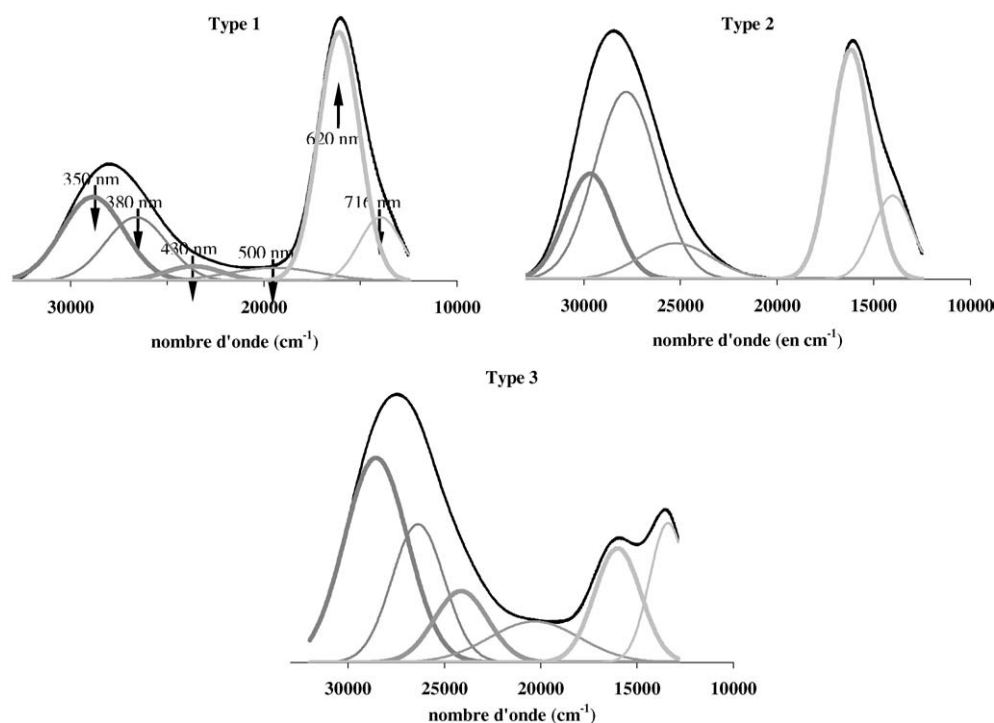


Fig. 1. Décomposition spectrale de la CL des ciments calcitiques du calcaire à Astéries (carrière de Saint Germain-La-Rivière, Gironde) analysés, permettant le regroupement des différents ciments en trois types. Six bandes d'émission à 330, 380, 430, 500, 620 et 716 nm sont révélées ; on ne tient pas compte de la bande à 716 nm (en ordonnée : intensité normalisée en %). *Type 1* : émission intense à 620 nm, deux émissions secondaires à 350 et 380 nm ; deux émissions faibles à 430 et 500 nm. *Type 2* : deux émissions intenses à 380 et 620 nm ; absence de la bande à 500 nm. *Type 3* : cinq émissions présentes ; faible intensité relative de la bande à 620 nm.

Fig. 1. Three types of cements are defined from the CL spectral deconvolution of the analysed calcitic cements of 'Calcaire à Astéries' (underquarry of Saint Germain-La-Rivière). Six emission bands occur at 330, 380, 430, 500, 620, and 716 nm; the 716-nm band is not taken into account (*Y*-scale: standardized intensity in %). *Type 1*: intense emission at 620 nm, two secondary emissions at 350 and 380 nm, two weak ones at 430 and 500 nm. *Type 2*: Two intense emissions at 380 and 620 nm, no emission at 500 nm. *Type 3*: Five emissions, a weak one at 620 nm.

rés par rapport à la calcite, favorables ou défavorables à l'insertion de Mn^{2+} (riche ou pauvre en Mn^{2+}), alors que les phases de dissolution indiquent des milieux météoriques sous-saturés avec des eaux agressives vis-à-vis de la calcite [11]. Les phases de croissance cristalline résultent des baisses de pression de CO_2 et/ou des changements de température avec la proximité de la zone non saturée, entraînant un échange important avec la composante gazeuse de cette zone. Les phases de dissolution correspondent à des périodes de recharge et de renouvellement de l'eau interstitielle par l'eau de pluie. Le même résultat a été obtenu sur le ciment syntaxique (sparite zonée caractéristique de milieu météorique) (Fig. 2, Tableau 1). Les images CL ont permis d'identifier une alternance de larges bandes faiblement luminescentes et de bandes étroites forte-

ment luminescentes (Fig. 2, Tableau 1). Ces bandes correspondent à quatre phases de croissance cristalline et à une phase de dissolution (milieu météorique). Les deux ciments, scalénoédral et syntaxique, que nous avons étudiés plus en détail, sont des ciments sparitiques zonés d'origine phréatique d'eaux douces, appelés par Meyers [13] *Older Banded Cements* et identifiés comme tels par de nombreux auteurs [5,9, 10,12,13]. L'interprétation de la chronologie relative des phases diagénétiques dans la texture *grainstone* est présentée dans la Fig. 3. D'une part, elle s'appuie sur les relations entre les différentes phases diagénétiques observées et les différentes informations obtenues par CL et WDS (Tableau 1). D'autre part, de multiples travaux effectués sur la diagenèse des carbonates [3,5,9, 10], essayent d'interpréter les principaux types de ci-

Tableau 1

Les différents types de ciments carbonatés identifiés et leur composition chimique par analyse WDS dans le calcaire à Astéries (carrière de Saint Germain-La-Rivière, Gironde, France). Résumé des principaux résultats de spectrométrie et d'imagerie CL

Table 1

Petrographical characteristics, mineralogical composition of different cements in the 'Calcaire à Astéries' (underquarry of Saint-Germain-La-Rivière, Gironde, France). Abstract of the main CL results (imagery and spectrometry)

Type de ciment	Composition chimique (WDS) en MnO et FeO	Cathodoluminescence (imagerie et spectroscopie)	Interprétation des environnements diagénétiques	Type de ciment suivant la décomposition spectrale de CL
CF	9–174 ppm MnO 20–101 ppm FeO	Forte intensité de luminescence, couleur orange saturée, prédominance de l'émission bleue sur l'émission orange.	Milieu marin (diagenèse précoce)	1
CSc	60–69 ppm MnO < seuil de détection FeO	Alternance de larges bandes faiblement luminescentes et de bandes étroites fortement luminescentes. Zonation concentrique. Mise en évidence de quatre périodes de croissance cristalline séparées par deux phases de dissolution.	Milieu météorique (phréatique)	1
CMD	33–114 ppm MnO < 14 ppm FeO	Liseré fortement luminescent cernant les cristaux présentant des traces de corrosion. Mise en évidence d'au moins deux phases de dissolution.	Milieu météorique	2
CZI	< seuil de détection MnO 15–198 ppm FeO	Le cœur du ciment présente une faible luminescence orange. La luminescence des facettes est plus intense. Mise en évidence de deux phases de croissance cristalline entrecoupées par deux périodes de dissolution.	Milieu météorique (phréatique et vadose)	1 (liseré) & 3 (cœur)
CS	10–80 ppm MnO < 46 ppm FeO	Intensité faible, couleur orange moins saturée, alternance de larges bandes faiblement luminescentes et de bandes étroites fortement luminescentes. Mise en évidence de quatre phases de croissance cristalline et d'une phase de dissolution.	Milieu météorique	2 & 3

ments et autres phénomènes diagénétiques en termes de milieu diagénétique. Ainsi, dans les *grainstones*, l'apparition du milieu météorique est identifiée par la précipitation des ciments scalénoédral et syntaxique. On y observe un passage rapide du milieu marin à un milieu météorique (phréatique–vadose).

En *milieu marin*, la séquence de A1 à A6 a été identifiée [3] (Fig. 2) :

- la *micritisation* (A2), très précoce dans ce calcaire, semble fortement influencer la dissolution.

Plus elle est développée, plus l'intensité de la dissolution granulaire est élevée ;

- la *cimentation marine* (A3–A6) se manifeste sous forme de *ciment fibreux isopaque de bordure* (CF) et présente deux phases de cimentation (CF1 et CF2), séparées par un *épisode de sédimentation interne marine (boue carbonatée à pellets)*. Les analyses WDS montrent qu'elle est constituée d'une calcite à très faible teneur en Mg^{2+} , de formule stœchiométrique globale $Ca_{98,47-99,83}^{+2} Mg_{0,17-1,53}^{+2} CO_3$;

- la *compaction* (A4) est précoce et peu développée. Elle se traduit par des décollements corticaux, des déformations de grains mises en évidence par de fréquentes figures de contact tangentiel et de rares figures de polygonisation des grains.

En milieu *météorique* (phréatique, puis vadose), la séquence A7 à A24 a été identifiée [3] (Fig. 3) :

- le *ciment syntaxique* (CS) se développe avec le même axe optique autour des fragments d'échinode. Il a été observé uniquement dans les textures *packstone-grainstone* et *grainstone*. Il

présente quatre phases de croissance cristalline et une phase de dissolution (milieu *météorique*) identifiées grâce à la CL (A7–A11) (Tableau 1, Fig. 2) ;

- le *ciment fibreux en scalénoèdre* (CSc), de taille comprise entre 20 et 50 μm , est développé généralement directement en contact avec le ciment fibreux de bordure. Il présente quatre phases de croissance cristalline en milieu *météorique*, alternées par deux phases de dissolution du ciment, identifiées grâce à la CL (Tableau 1, Fig. 2) ;
- le *ciment en mosaïque drusique* (CMD), de taille comprise entre 20 et 150 μm , caractérise le rem-

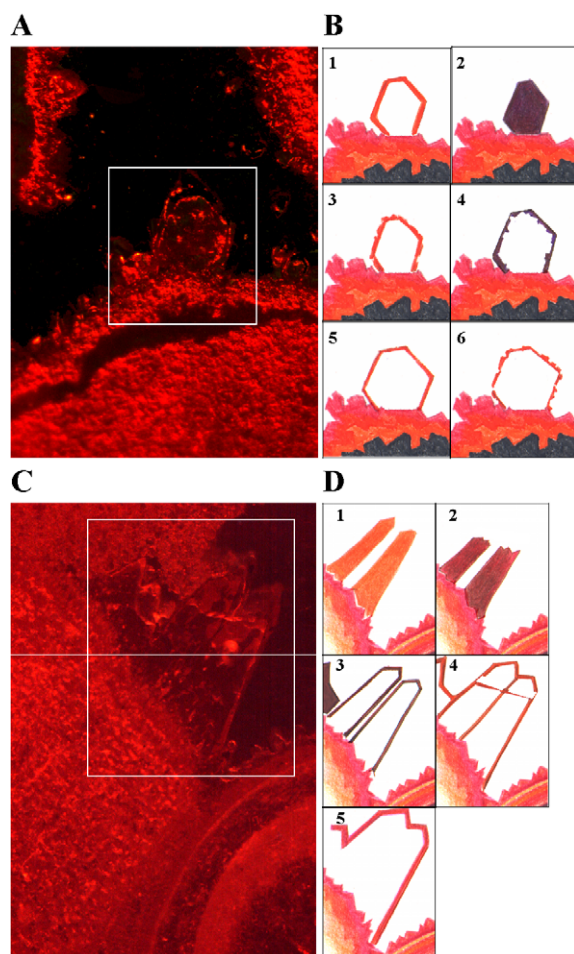


Fig. 2.

Fig. 2. (A) Image en CL du ciment scalénoédral zonné. Ce ciment présente une alternance de bandes de forte et faible luminescence orange (dimensions du cliché : 650 \times 475 μm). (B) Chronologie relative des phases de transformation du ciment scalénoédral zonné, basée sur l'image en CL. (1) Croissance cristalline dans un milieu défavorable à l'insertion de Mn^{2+} . (2) Croissance cristalline dans un milieu favorable à l'insertion de Mn^{2+} . (3) Dissolution cristalline. (4) Croissance cristalline dans un milieu défavorable à l'insertion de Mn^{2+} . (5) Phase de croissance cristalline dans un milieu favorable à l'insertion de Mn^{2+} . (6) Dissolution cristalline. (C) Image en CL du ciment syntaxique zonné. Ce ciment présente une alternance de bandes de forte et faible luminescence orange (dimensions du cliché : 650 \times 475 μm). (D) Chronologie relative des phases de transformation du ciment syntaxique basées sur les images en CL. (1) Croissance cristalline dans un milieu favorable à l'insertion de Mn^{2+} . (2) Dissolution cristalline. (3) Deuxième phase de croissance cristalline dans un milieu favorable à l'insertion de Mn^{2+} . (4) Nouvelle phase de croissance cristalline dans un milieu défavorable à l'insertion de Mn^{2+} . (5) Phase de croissance cristalline dans un milieu favorable à l'insertion de Mn^{2+} .

Fig. 2. (A) CL image of zoned scalenohedral cement. This cement shows an alternating pattern of broad non-luminescent and narrow brightly luminescent bands (image size 650 \times 475 μm). (B) Relative chronology of different transformations phases in scalenohedral cement from CL images. (1) Crystalline growth phase in a medium unfavourable for the integration of Mn^{2+} . (2) Crystalline growth phase in a medium favourable for the integration of Mn^{2+} . (3) Crystalline dissolution phase. (4) Crystalline growth phase in a medium, unfavourable for the integration of Mn^{2+} . (5) Crystalline growth phase in a medium, favourable for the integration of Mn^{2+} . (6) Crystalline dissolution phase. (C) CL image of the syntaxial cement. This cement shows an alternating pattern of broad non-luminescent bands and narrow brightly luminescent bands (image size 650 \times 475 μm). (D) Relative chronology of different transformation phases in syntaxial cement from CL images. (1) Crystalline growth phase in a medium favourable to the integration of Mn^{2+} . (2) Crystalline dissolution phase. (3) Crystalline growth phase in a medium favourable to the integration of Mn^{2+} . (4) Crystalline growth phase in a medium, unfavourable for the integration of Mn^{2+} . (5) Crystalline growth phase in a medium favourable to the integration of Mn^{2+} .

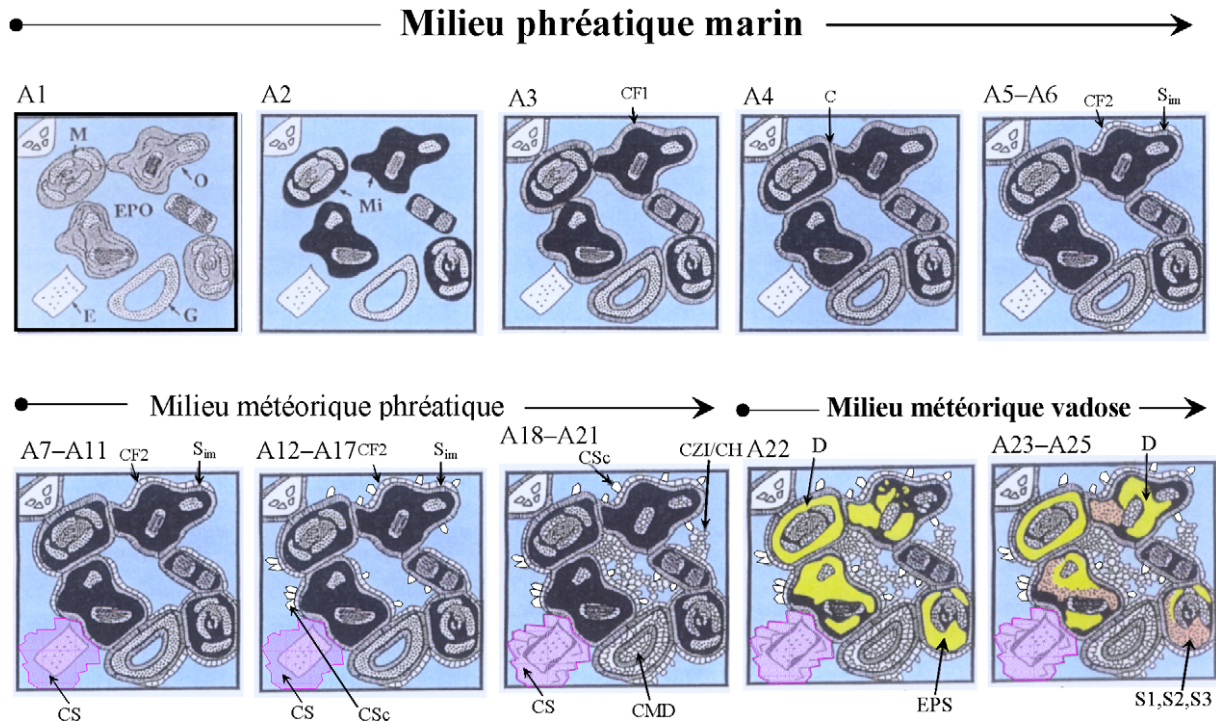


Fig. 3. Interprétation de la séquence diagénétique dans un *grainstone* (A1–A25). **M** : Miliolle ; **E** : fragment d'échinoderme ; **G** : gastropode ; **O** : oncolithe ; **EPO** : porosité primaire ; **S1, S2, S3** : sédiment interne météorique ; **Mi** : micritisation ; **CF1, CF2** : ciment fibreux isopaque ; **D** : dissolution ; **CSc** : ciment en scalénoèdre ; **MSO** : matrice sédimentaire ; **C** : compaction ; **CS** : ciment syntaxique ; **CMD** : ciment drusique en mosaïque ; **EPS** : porosité secondaire de dissolution ; **CZI** : ciment sparitique zoné ; **CH** : ciment en mosaïque hétérométrique.

Fig. 3. Interpretation of diagenetic sequences in *grainstone* (A1–A25). **M**: Miliolle; **E**: echinoderm fragment; **G**: gastropod; **O**: oncolithe; **EPO**: primary porosity; **S1, S2, S3**: meteoric internal sedimentary; **Mi**: micritization; **CF1, CF2**: isopachous fibrous cement; **D**: leaching; **CSc**: scalenohedral cement; **MSO**: sedimentary matrix; **C**: compaction; **CS**: syntaxial cement; **CMD**: mosaic drusic cement; **EPS**: secondary porosity of dissolution; **CZI**: zoned spar cement; **CH**: mosaic heterometric cement.

plissage des cavités de certains mollusques. La taille des cristaux augmente vers le centre des cavités. *Au moins deux phases de dissolution, identifiées par CL, sont associées à cette cimentation (Tableau 1, Fig. 3) (A12–A17)* ;

- le *ciment sparitique zoné et isolé/hétérométrique (CZI, CH)* est constitué de cristaux de taille comprise entre 50 et 100 μm . Les zones sont mises en évidence, soit par la présence d'inclusions dans la partie centrale, soit par des phénomènes de dissolution préférentielle. *Cette cimentation est associée à deux phases de croissance cristalline, alternées par deux phases de dissolution identifiées par CL (Tableau 1) (A18–A21)* ;
- la *dissolution globale (A22)* affectant les grains est tardive, caractérisant la diagenèse météorique vadose ;

- le *sédiment interne (Si)* appartient à la diagenèse tardive. Il est constitué de trois phases : une première phase argileuse (illite et smectite) de couleur rouille, une seconde phase de micrite calcitique sombre et une troisième phase constituée de cristaux de calcite anguleux, corrodés, et fissurés. Le caractère détritique et la disposition centrifugeuse du sédiment interne indiquent qu'il est formé en milieu météorique vadose (Fig. 3) (A23–A25).

La séquence chronologique des transformations diagénétiques proposée et les environnements diagénétiques identifiés à partir des données de CL (images et spectres) sont non seulement en accord, mais ils complètent les résultats d'autres études menées sur l'évolution de cette plate-forme carbonatée depuis

l'Oligocène supérieur 1b jusqu'à l'Actuel, à l'échelle du Bassin aquitain. En effet, au sein des zones météoriques (phréatique et vadose), il a été possible d'identifier des cycles dissolution/croissance cristalline relatifs à des périodes de recharge de la nappe et de la proximité de la zone vadose, et de proposer ainsi des séquences plus proches de la réalité, jamais identifiées auparavant.

5. Conclusion

L'utilisation de la cathodoluminescence à haute résolution (CL), associée à la microsonde (WDS), a permis une amélioration de la connaissance de la diagenèse d'un calcaire de l'Oligocène supérieur, (carrière de Saint-Germain-La-Rivière, en Gironde). La séquence chronologique relative des différentes transformations diagénétiques a été identifiée par l'étude de différents ciments de calcite de diagenèse météorique. Pour ces ciments, trois types de luminescence sont mis en évidence, chacun correspondant à un moment spécifique de la séquence. Cet affinement de la séquence n'avait jamais été observé auparavant. La séquence ainsi proposée et les environnements diagénétiques identifiés à partir des données de CL (images et spectres) sont non seulement en accord, mais ils complètent les résultats d'autres études menées sur l'évolution de cette plate-forme carbonatée.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier la région Aquitaine pour son soutien, sous la forme d'une allocation de recherche pour la thèse de doctorat de Sandrine Cazenave, et l'université Michel-de-Montaigne-Bordeaux-3 pour son soutien logistique, notamment à M. Stephan Dubernet (CRP2A). Un remerciement particulier au *reviewer* anonyme qui a permis de bien améliorer le texte de cet article.

Références

- [1] S. Cazenave, D. Borschneck, R. Chapoulie, G. Villeneuve, F. Bechtel, Cathodoluminescence orange (620 nm) de la calcite. II. Application à des marbres blancs de Grèce, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 28 (1) (2003) 149–158.
- [2] S. Cazenave, R. Chapoulie, G. Villeneuve, Cathodoluminescence of synthetic and natural calcite: the effects of manganese and iron on orange emission, *Mineral. Petrol.* 78 (2003) 243–253.
- [3] A. Cerepi, L. Humbert, R. Burlot, Effects of petrographic texture on petrophysical properties of a carbonate rock in meteoric diagenetic zone, *Bull. Soc. géol. France* 4 (2000) 419–430.
- [4] R. Chapoulie, F. Bechtel, D. Borschneck, M. Schvoerer, G. Rémond, Cathodoluminescence of some synthetic calcite crystals. Investigation on the role played by cerium, *Scanning Microscopy (Suppl.)* 9 (1995) 225–232.
- [5] D. Emery, J.-A. Dickson, A syndepositional meteoric phreatic lens in the Middle Jurassic Lincolnshire Limestone, England, UK, *Sediment. Geol.* 65 (1989) 273–274.
- [6] J.R. Frank, A.B. Carpentier, T.W. Oglesby, Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk Limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri, *J. Sediment. Geol.* 52 (1982) 631–638.
- [7] J. Gotze, Cathodoluminescence in applied geosciences, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Springer-Verlag, Berlin, 2000, pp. 457–477.
- [8] G. Grover, J.F. Read, Paleoquifer and deep burial related cements defined by regional cathodoluminescence patterns, *Am. Assoc. Pet. Geol.* 67 (1983) 1275–1303.
- [9] N.P. James, P.W. Choquette, The meteoric diagenetic environment, *Geosci. Can.* 11 (1984) 161–194.
- [10] M.W. Longman, Carbonate diagenetic textures from near-surface diagenetic environments, *AAPG Bull.* 64 (4) (1980) 461–487.
- [11] H.G. Machel, Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Springer-Verlag, Berlin, 2000, pp. 271–301.
- [12] W.J. Meyers, Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian) Sacramento Mountains, New Mexico, *J. Sediment. Petrol.* 44 (1974) 837–849.
- [13] W.J. Meyers, Calcite cement stratigraphy: an overview, in: *Luminescence Microscopy and Spectroscopy*, SEPM short course 25, Dallas, Texas, 1991, pp. 133–148.
- [14] M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter, Cathodoluminescence in Geosciences: an introduction, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Springer-Verlag, Berlin, 2000, pp. 1–22.
- [15] G. Walkden, J.R. Berry, Natural calcite in cathodoluminescence: crystal growth during diagenesis, *Nature* 308 (1984) 525–527.
- [16] G.M. Walkden, D.O. Williams, The diagenesis of the Late Dinantian Derbyshire–East Midland carbonate shelf, central England, *Sedimentology* 38 (1991) 643–670.

[1] S. Cazenave, D. Borschneck, R. Chapoulie, G. Villeneuve, F. Bechtel, Cathodoluminescence orange (620 nm) de la cal-