

Estimation of the maximum burial palaeotemperature for Toarcian and Callovo-Oxfordian samples in the central part of the Paris Basin using organic markers.

Cédric Ménétrier, Marcel Élie, Luis Martinez, Antoine Le Solleuz, Jean-Robert Disnar, Cécile Robin, François Guillocheau, Christophe Rigollet

► **To cite this version:**

Cédric Ménétrier, Marcel Élie, Luis Martinez, Antoine Le Solleuz, Jean-Robert Disnar, et al.. Estimation of the maximum burial palaeotemperature for Toarcian and Callovo-Oxfordian samples in the central part of the Paris Basin using organic markers.. *Comptes Rendus Géoscience*, Elsevier Masson, 2005, 337, pp.15, 1323-1330. 10.1016/j.crte.2005.07.004 . hal-00023479

HAL Id: hal-00023479

<https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/hal-00023479>

Submitted on 23 May 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques

Estimation of the maximum burial palaeotemperature for Toarcian and Callovo-Oxfordian samples in the central part of the Paris Basin using organic markers

Cédric Ménétrier^a, Marcel Élie^a, Luis Martinez^a, Antoine Le Solleuz^a, Jean-Robert Disnar^b, Cécile Robin^c, François Guillocheau^c and Christophe Rigollet^d

^aUMR CNRS 7566 G2R, faculté des sciences, université Henri-Poincaré–Nancy-1, bd des Aiguillettes, BP 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy cedex, France

^bISTO, bât. Géosciences, université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans cedex 2, France

^cGéosciences Rennes, UPR 4661 du CNRS, université Rennes-1, 35042 Rennes cedex, France

^dGaz de France, direction Exploration–Production, 361, av. du Président Wilson, 93211 La-Plaine-Saint-Denis cedex, France

Mots-clés: Bassin de Paris; Thermicité; Biomarqueurs; France
Keywords: Paris Basin; Thermal history; Biomarkers; France

Abstract

The thermal history of the central part of the Paris basin is reconstructed using C₃₁ hopane S/R isomerisation ratios and organic matter transformation ratios measured on Lower Toarcian and Callovo-Oxfordian samples. Maximum burial palaeotemperatures range between 90 and 115 °C for the Toarcian shales, and between 75 and 95 °C for the Callovo-Oxfordian samples, from the East to the centre of the basin, respectively. The amount of Late Cretaceous erosion was evaluated to be between ca. 400 to 600 m in the eastern part of the studied area and 100 to 300 m in the centre of the basin.

Résumé

La thermicité du centre du bassin de Paris est étudiée par une modélisation thermique 1D, basée sur (i) les rapports d'isomérisation S/R des C₃₁ hopane mesurés sur le Callovo-Oxfordien et le Toarcien inférieur, et (ii) sur les taux de transformation calculés pour le Toarcien inférieur. Les températures maximales d'enfouissement déterminées grâce aux marqueurs organiques s'échelonnent (de l'est vers le centre) entre 90 et 115 °C pour le Toarcien inférieur et entre 75 et 95 °C pour le Callovo-Oxfordien. L'érosion post-crétacée est estimée à environ 400 à 600 m à l'est du bassin, alors qu'au centre, elle est estimée entre 100 et 300 m.

Abridged English version

A number of studies have been devoted to reconstructing the thermal evolution of the Paris Basin, most of which were based on fluid inclusion studies (e.g., [4] and [12]). Many thermal studies based on organic markers have been restricted to the Toarcian shales, which represent the main source rock facies for the petroleum accumulations in the Paris Basin [7], [9], [14], [17] and [24]. This publication summarizes the results of a study of the thermal history of the central area of the Paris Basin, which consists of a thermal reconstruction modelling using the PetroMod 1D software (IES GmbH) together with S/R isomerisation ratios for the C_{31} hopane as well as transformation ratios calculated from Rock-Eval pyrolysis measurements. The isomerisation and transformation ratios were determined on samples from 13 wells located between Paris and Saint-Dizier (Fig. 1).



Fig. 1. Localisation des différents puits considérés dans cette étude.

Location of the studied wells.

The samples were ground and sieved (315- μ m mesh) before being extracted with dichloromethane. Saturated and aromatic hydrocarbons from the extracts were separated on a silica microcolumn. Saturated hydrocarbons were subsequently analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The C_{31} hopane S/R isomerisation ratios determined from GC-MS traces on 35 samples from 11 wells range between 0.26 and 0.49 for the Callovo-Oxfordian samples, and between 0.49 and 0.61 for the Toarcian samples (Fig. 3 and Fig. 4). The spatial distribution of these values is similar to that of previously published Rock-Eval I_{max} values [8]. These values increase

from the eastern part of the basin towards its centre, corresponding to an increase in organic matter maturity. The transformation ratios were determined for Toarcian shale samples from three wells using Rock-Eval data communicated by the 'Institut français du pétrole' (IFP) together with initial hydrogen index (HI) values given in [8]. Using this procedure, the calculated TR values were found to vary between 19 and 23%.

The C₃₁ hopane S/R isomerisation ratios and transformation ratios were selected as they can be applied to the maturation range of the organic matter of the Toarcian and Callovo-Oxfordian sediments (i.e. diagenesis-catagenesis). The evolution of the isomerisation ratio with increasing maturity was simulated using as kinetic parameters an activation energy of 40.1 kcal mol⁻¹ and a pre-exponential factor of $8.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Associated changes in the transformation ratios were simulated using kinetic parameters derived from thermal degradation studies of Lower Toarcian organic matter [1]. Calibration of the model is based on a comparison between calculated and measured values for the two thermal markers.

The boundary conditions represented by the time- and spatial dependence of surface heat flow at the bottom of the basin were computed according to a method described in [16]. They correspond to the exponential decay curves shown in Fig. 2. Surface temperatures were considered warmer during the Mesozoic (ca. 25 °C), before decreasing during the Cenozoic to attain their present-day value of 12 °C, in agreement with the paleolatitude evolution of the Paris Basin [15].

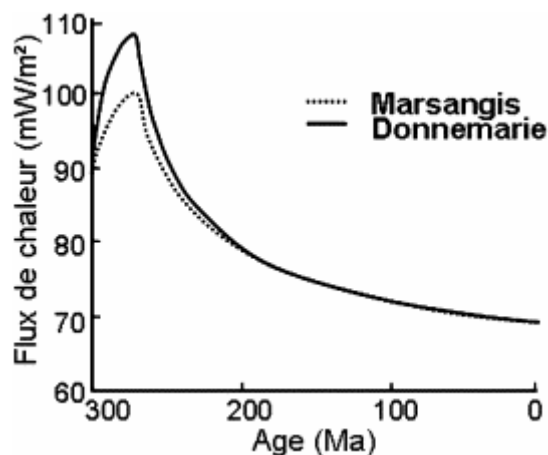


Fig. 2. Courbe d'évolution du flux de chaleur surfacique pour deux puits du bassin de Paris. - Surface heat flow evolution curve for two wells from the Paris Basin.

The maximum burial temperatures computed from our model range between 75 and 95 °C for the Callovo-Oxfordian samples, and from 90 and 115 °C for the Toarcian shales (Fig. 6). The precision on these paleotemperature values is estimated to be about 10 °C considering the combined uncertainties on the measurements and model calibration. By extending this thermal reconstruction model to other formations, a comparison can be made between maximum temperatures of burial estimated using thermal indicators and the corresponding temperatures independently obtained from fluid inclusion studies (Table 1). Such a comparison clearly shows a good agreement between both methods.

Zone	Formation	T °C Cette étude	T °C Autre étude	Réf.
A	Keuper	120–130	120	[5]
A	Formation de Chaunoy	120–130	140	[25]
B	Hett.–Sin.	110–120	120	[9]
	Toarcien	120–130	130	
C	Hett.–Sin.	105–115	110–115	[11]
	Rhétien			

Tableau 1.: Comparaison entre les températures maximales d'enfouissement déterminées par les rapports d'isomérisation S/R des C₃₁ hopane et les températures déterminées par d'autres auteurs. Voir la Fig. 6a pour la localisation des zones A, B et C. Hett.–Sin. = Hettangien–Sinémurien

Comparison between maximum palaeotemperatures of burial calculated from C₃₁ hopane S/R isomerisation ratios (this study) and maximum palaeotemperatures of burial inferred from other markers. See Fig. 6a for the location of areas A, B and C. Hett.–Sin. = Hettangian–Sinemurian

Compared to present-day temperatures measured or calculated assuming a thermal gradient of 34 °C km⁻¹, it appears that the calculated maximum temperatures of burial are 20 to 35 °C higher than their present-day counterparts going from the centre towards the east of the study area. This temperature difference can be partly attributed to the change in surface temperature (ca. 13 °C) between the Cretaceous and today. An additional explanation is required to account for the remaining difference of 10 to 20 °C. Several hypotheses have already been proposed, including (i) an underestimation of the erosion during the Late Cretaceous (assuming the maximum depth of burial was reached at the Late Cretaceous–Lower Tertiary boundary); (ii) a thermal anomaly due to a major geodynamic event (e.g., the opening of the Atlantic Ocean) [2], and/or (iii) heat transfer by advection in the basin [9]. Assuming that no thermal anomaly occurred during the evolution of the Paris Basin [16] and [21], as much as 400 to 600 m of erosion

thickness are required for the eastern part of the study area, whereas only 100 to 300 m are required for the centre of the basin.

1. Introduction

La reconstruction de l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire peut être réalisée grâce à divers marqueurs inorganiques et organiques de thermicité. Le choix de ces marqueurs est dicté par divers paramètres, tels que l'histoire de l'enfouissement du bassin et le degré de maturité de la matière organique. Ainsi, les inclusions fluides ont été utilisées pour reconstruire la thermicité du bassin de Paris [5] and [11]. La plupart des études utilisant les marqueurs moléculaires se sont limitées au Toarcien inférieur en raison de son caractère pétrologène [7], [9], [14], [17] and [24]. Cependant, aucune comparaison n'a été tentée entre les températures maximales d'enfouissement déduites des marqueurs organiques et celles issues des marqueurs inorganiques.

Le but de cette étude est de compléter la connaissance de l'histoire thermique du Toarcien inférieur et du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris, grâce à une modélisation 1D fondée sur deux types de marqueurs organiques : les taux de transformation de la matière organique (MO) déterminés par la pyrolyse Rock-Eval et les rapports d'isomérisation moléculaire S/R des C_{31} hopane. L'épaisseur de la couverture crétacée érodée vers le centre du bassin a également été estimée.

2. Zone d'étude, échantillonnage et méthodes d'analyse

Trente-cinq échantillons, prélevés dans le Toarcien inférieur et le Callovo-Oxfordien entre Paris et Saint-Dizier (Fig. 1), ont été broyés ($< 315 \mu\text{m}$), puis extraits au dichlorométhane. L'extrait organique a été fractionné en hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, et composés lourds (asphaltènes + résines) par chromatographie liquide sur colonne de silice. Les hydrocarbures aliphatiques ont été analysés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, en sélectionnant l'ion caractéristique des hopanes (m/z 191) pour le calcul des rapports d'isomérisation R/S .

3. Modélisation thermique

3.1. Calcul de la subsidence totale

Les courbes de subsidence totale (non corrigées des bathymétries) ont été calculées à partir de la base de données établie par [13] lorsque ces données étaient disponibles, ou à partir de données de forages. La méthode de *backstripping* est identique à celle proposée par [22], en utilisant des lois de porosité adaptées [16].

3.2. Paramètres et conditions aux limites du modèle

L'histoire thermique de chaque puits a été modélisée avec le logiciel PetroMod 1D (IES GmbH) et les paramètres physiques (conductivités thermiques) ont été calibrés sur des données tirées de la littérature [6] and [9].

À la base du bassin, l'évolution temporelle du flux de chaleur surfacique a été calculée pour les différents puits, en utilisant la méthode d'inversion développée par [16]. Les courbes montrent une décroissance exponentielle depuis le Permien jusqu'à l'Actuel (Fig. 2).

Les températures de surface intégrées dans le modèle sont considérées au premier ordre comme élevées (environ 25 °C) au Mésozoïque, puis décroissantes à partir du Crétacé supérieur, pour atteindre des valeurs actuelles autour de 12 °C, en accord avec la migration latitudinale du bassin [15].

3.3. Choix des paramètres organiques de calibration

Le rapport d'isomérisation S/R du C₃₁ hopane et le taux de transformation de la MO ont été choisis en raison du domaine de maturité de la MO du bassin de Paris (i.e. diagenèse–fenêtre à huile). De plus, l'origine bactérienne du C₃₁ hopane permet de s'affranchir d'éventuels problèmes de sources et de type de matière organique. Le rapport $S/(S+R)$ C₃₁ hopane évolue durant la diagenèse, jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre généralement estimée à 0,61 [18]. Les paramètres cinétiques (énergie d'activation : 40,1 kcal mol⁻¹ et facteur pré-exponentiel : $8,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) [18] ont été utilisés pour calculer le rapport d'isomérisation. Le taux de transformation théorique a été calculé à partir des paramètres cinétiques de dégradation thermique de la MO du Toarcien inférieur [1]. La calibration du modèle a été réalisée en comparant les valeurs simulées par le modèle et les valeurs mesurées pour ces deux marqueurs de thermicité.

4. Résultats et discussion

4.1. Rapports d'isomérisation des C₃₁ hopane et taux de transformation de la MO

La Fig. 3 montre que les rapports d'isomérisation mesurés du C₃₁ hopane sont plus importants pour le Toarcien inférieur que pour le Callovo-Oxfordien, et qu'ils augmentent avec l'enfouissement sédimentaire. Les valeurs obtenues au centre du bassin indiquent que la MO du Toarcien inférieur a atteint la fenêtre à huile (valeur à l'équilibre). Pour le Callovo-Oxfordien, les valeurs n'ont pas encore atteint la valeur à l'équilibre et sont situées au début de la fenêtre à huile. Ces valeurs, reportées sur les cartes (Fig. 4), mettent en évidence l'évolution de la maturité de la matière organique de la bordure du bassin vers le centre, en accord avec les valeurs de T_{max} Rock-Eval [8].

Les taux de transformation mesurés pour le Toarcien inférieur ont été déterminés en utilisant la formule établie par [20] à partir des données de pyrolyse Rock-Eval, communiquées par l'Institut français du pétrole. Les indices d'hydrogène initiaux sont issus de [8]. Les taux de transformation mesurés, de l'ordre de 0,19 à 0,23, sont représentatifs de la fenêtre à huile, car ils correspondent à des T_{max} Rock-Eval compris entre 437 et 442 °C, respectivement (Fig. 4).

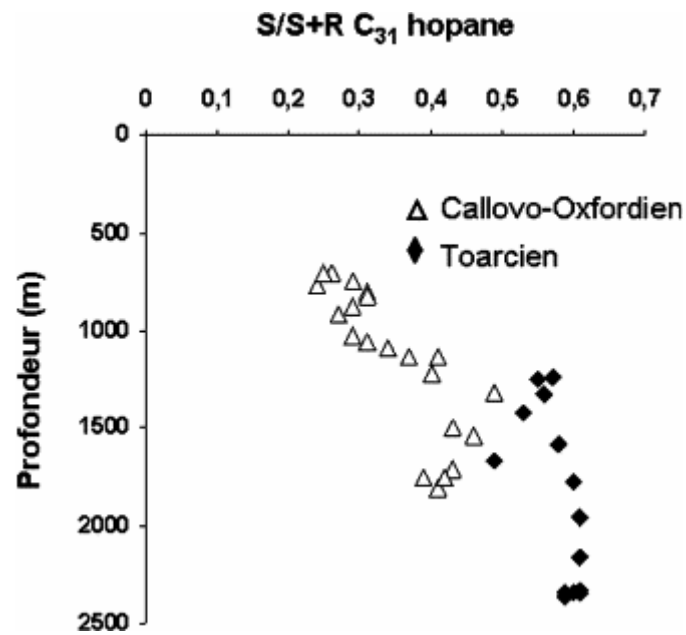
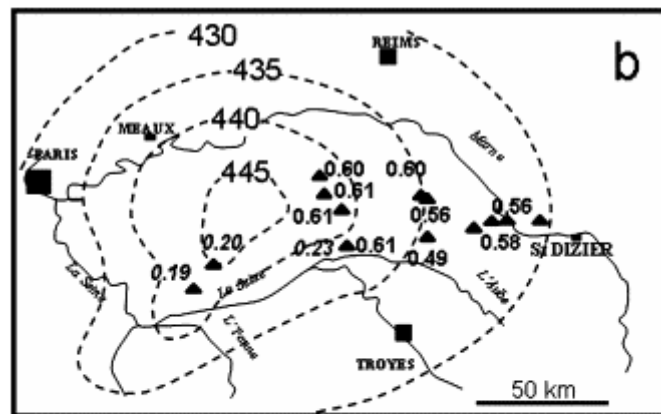
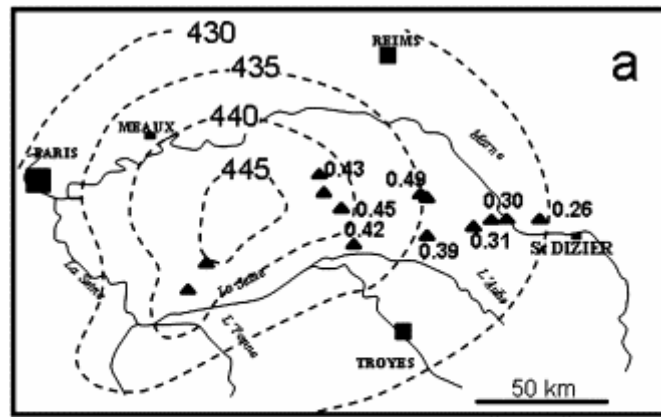


Fig. 3. Relation entre profondeur et rapports d'isomérisation S/R des C₃₁ hopane pour les différents puits considérés dans cette étude. - Relationship between depth and C₃₁ hopane S/R isomerisation ratios for the studied wells.



0.61 : Rapports d'isomérisation S/R des C₃₁ hopanes
 0.19 : taux de transformation pour le Toarcien inférieur
 430 --- Courbes d'iso T max déterminées par [8]
 pour le Toarcien inférieur

Fig. 4. Valeurs moyennes des rapports d'isomérisation S/R des C₃₁ hopane et des taux de transformation pour (a) le Callovo-Oxfordien et (b) le Toarcien inférieur. Average C₃₁ hopane S/R isomerisation ratios and transformation ratios for (a) the Callovo-Oxfordian and (b) the Lower Toarcian.

4.2. Températures maximales d'enfouissement et estimation de l'érosion

Les températures maximales d'enfouissement des différentes formations ont été déterminées par ajustement des marqueurs organiques calculés sur les valeurs mesurées (Fig. 5).

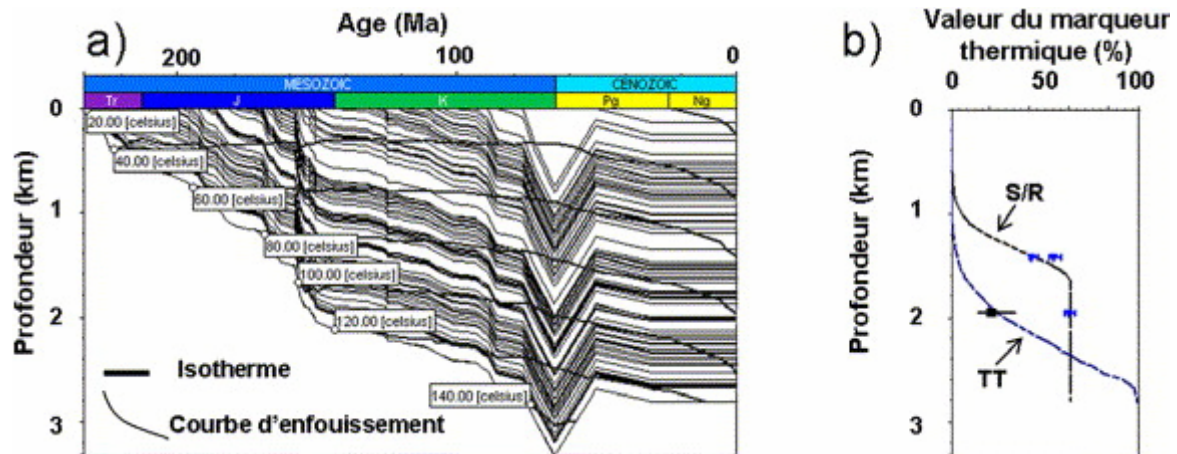


Fig. 5. (a) Courbe d'enfouissement et histoire thermique associée pour le puits de Marsangis et (b) calibration entre les valeurs simulées (courbes) pour les deux marqueurs de thermicité considérés (TT : Taux de transformation ; S/R : rapport d'isomérisation S/R des C₃₁ hopane) et les valeurs mesurées (points). (a) Burial and associated thermal histories for the Marsangis well and (b) calibration between simulated (curves) and measured values (dots) for the two thermal markers (TT: transformation ratio; S/R: C₃₁ hopane S/R isomerisation ratio).

Les températures déterminées par le modèle sont cohérentes pour les deux marqueurs de thermicité, et varient (de l'est vers le centre) de 75 à 95 °C pour le Callovo-Oxfordien et de 90 à 115 °C pour le Toarcien inférieur (Fig. 6). L'incertitude sur les différentes températures simulées est estimée à 10 °C, compte tenu des incertitudes de mesure et de calibration. Les températures maximales d'enfouissement moyennes déduites de l'étude de la MO sont comparables à celles déterminées par les inclusions fluides [4], [5], [11] and [12] ou par les résultats de la modélisation 2D [9] (Tableau 1).

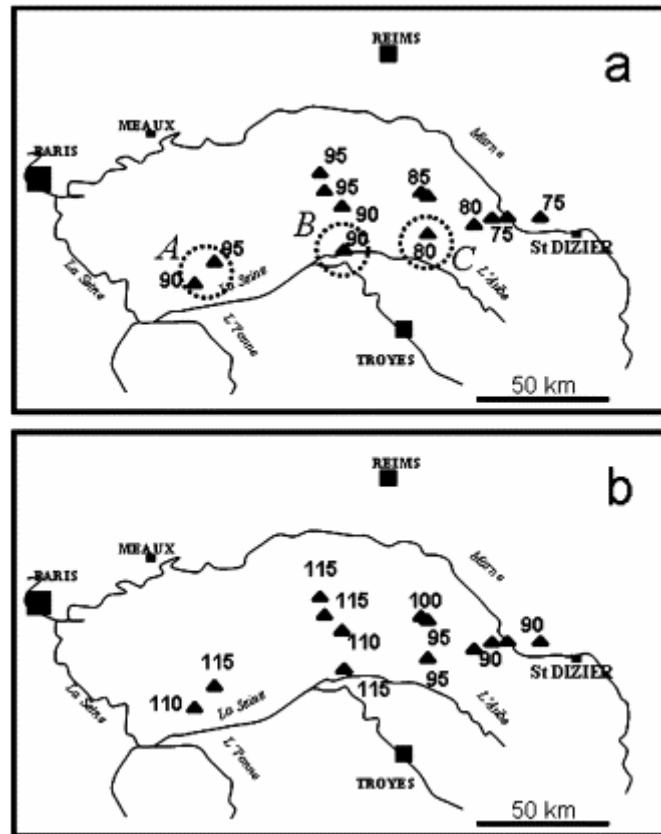


Fig. 6. Carte de répartition des températures maximales d'enfouissement déterminées à partir des différents marqueurs organiques pour (a) le Callovo-Oxfordien et (b) le Toarcien inférieur. Map of the calculated maximum palaeotemperatures of burial for (a) the Callovo-Oxfordian and (b) the Lower Toarcian.

Nous avons comparé les températures modélisées avec les températures actuelles déterminées au sein des formations. Ces dernières sont estimées, soit d'après les profils de température disponibles [6] and [9], soit en se basant sur un gradient thermique actuel de l'ordre de 34 °C km^{-1} . Les écarts entre températures maximales d'enfouissement simulées et températures actuelles peuvent atteindre 20 à 25 °C vers le centre du bassin et jusqu'à 35 °C dans la partie orientale de la zone étudiée. Une partie de ces écarts de température (13 °C) est directement expliquée par la différence de températures de surface entre l'Actuel (12 °C) et le Crétacé supérieur (25 °C). Des hypothèses supplémentaires doivent être avancées pour expliquer les 10 à 20 °C d'écarts thermiques restants : (i) un dépôt important de craie, qui aurait été érodée fin Crétacé-début Tertiaire, (ii) une anomalie thermique consécutive, soit à un évènement géodynamique majeur (par exemple, l'ouverture de l'océan Atlantique), soit à un phénomène hydrothermal majeur, ou encore (iii) un transfert de chaleur par advection dans le bassin de Paris [9] and [10].

La modélisation 1D ne permet pas de prendre en compte l'advection associée à la circulation des fluides. Cependant, il a été montré que l'essentiel du transfert de chaleur serait conductif durant le Mésozoïque et

que les circulations de fluides ont débuté lors du basculement du bassin consécutif à la compression alpine [10]. La prise en compte d'un transfert de chaleur uniquement par conduction, dans la présente étude, n'est pas aberrante.

Il a été montré que les évènements géodynamiques n'avaient pas eu d'effet sur les variations du flux de chaleur basal au Mésozoïque [16] and [21]. Par ailleurs, des températures de l'ordre de 220 à 250 °C, attribuées à une activité hydrothermale datée de 190 Ma, ont été mesurées dans les formations du Rhétien [2]. Cependant, ces circulations de fluides chauds semblent être limitées, puisque d'autres études [4], [5], [10], [11], [23] and [26] n'ont mis en évidence que des circulations de fluides à plus basse température. De plus, ces circulations auraient eu lieu alors que les formations étaient à peine ou pas déposées [2], ce qui semble exclure l'hypothèse d'une évolution de la matière organique provoquée par des circulations de fluides très chauds.

L'hypothèse la plus probable reste un effet lié à la couverture crétacée. Sur la base du taux de transformation de la matière organique, l'érosion post-crétacée a été considérée comme négligeable dans le centre du bassin [9]. Cependant, il a été montré que la phase intense de déformation d'âge Crétacé supérieur aurait induit une érosion importante [3], [13] and [19]. Pour les températures maximales calculées et compte tenu des conditions aux limites imposées au modèle, notamment en ce qui concerne le flux de chaleur, l'épaisseur de couverture érodée varie de 100 à 300 m vers le centre du bassin et pourrait atteindre 400 à 600 m pour les puits les plus à l'est. Cette phase d'érosion serait donc à l'origine des températures maximales d'enfouissement déterminées dans cette étude.

5. Conclusion

Cette approche modélisatrice, basée sur l'utilisation de marqueurs organiques (rapport d'isomérisation S/R des C_{31} hopane et taux de transformation) permet d'améliorer la connaissance de l'histoire thermique du bassin de Paris.

Les résultats donnent des températures maximales d'enfouissement s'échelonnant (du centre vers l'est) entre 115 °C et 90 °C pour le Toarcien et de 95 à 75 °C pour le Callovo-Oxfordien. Ces températures sont cohérentes avec celles déterminées par les inclusions fluides. Cette thermicité s'explique par une température de surface au Crétacé supérieur élevée (environ 25 °C) [25] et par les dépôts de craie érodés au Crétacé/Tertiaire. Compte tenu des conditions aux limites imposées au modèle, l'érosion est estimée entre 400 à 600 m pour la partie est de la zone étudiée, et de l'ordre de 100 à 300 m dans le centre du bassin de Paris.

Remerciements

La société Gaz de France est remerciée pour son soutien financier. Les auteurs remercient l'équipe d'IES pour leur aide technique. Le Service de conservation des gisements d'hydrocarbures (ministère de l'Industrie) est également remercié pour avoir fourni les échantillons utilisés dans cette étude. L'Institut français du pétrole est remercié pour les données de pyrolyse Rock-Eval utilisées au cours de cette étude. Les auteurs remercient les deux *reviewers* pour leurs remarques, qui ont contribué à améliorer cette note.

References

- [1] F. Behar, M. Vandenbroucke, Y. Tang, F. Marquis and J. Espitalie, Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation, *Org. Geochem.* **26** (1997), pp. 321–339.
- [2] N. Clauer, J.R. O'Neil and S. Furlan, Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris basin, France, *Clay Min.* **30** (1995), pp. 1–13.
- [3] R. Curnelle and P. Dubois, Évolution mésozoïque des grands bassins sédimentaires français ; bassin de Paris, d'Aquitaine et du Sud-Est, *Bull. Soc. géol. France* **8** (1986) (2), pp. 529–546.
- [4] C. Demars, Évolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du bassin de Paris, thèse, INPL, Nancy, France, 1994, 325 p.
- [5] C. Demars and M. Pagel, Paléotempératures et paléosalinités dans les grès du Keuper du Bassin de Paris : inclusions fluides dans les minéraux authigènes, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* **319** (1994), pp. 427–434.
- [6] L. Demongodin, B. Pinoteau, G. Vasseur and R. Gable, Thermal conductivity and well logs: a case study in the Paris Basin, *Geophys. J. Int.* **105** (1991), pp. 675–691.
- [7] B. Durand and J. Espitalié, Formation et évolution des hydrocarbures de C₁ à C₁₅ et des gaz permanents dans les argiles du Toarcien du bassin de Paris. In: H.R. Von Gaertner and H. Wehner, Editors, *Advances in organic geochemistry, 1971* Proceedings of the 5th International Meeting on Organic Geochemistry, Hannover, 7–10 September, 1971, Pergamon Press, Oxford, Braunschweig (1972), pp. 455–468.
- [8] J. Espitalié, F. Marquis, L. Sage and I. Barsony, Géochimie organique du bassin de Paris, *Rev. IFP* **42** (1987), pp. 271–301.

[9] J.-M. Gaulier and J. Burrus, Modeling present and past thermal regimes in the Paris basin: Petroleum implications. In: A. Mascle, Editor, *Hydrocarbon and Petroleum Geology of France*, Springer-Verlag, Berlin (1994), pp. 61–73.

[10] J. Gonçalves, S. Violette, C. Robin, M. Pagel, F. Guillocheau, G. de Marsily, D. Bruel and E. Ledoux, 3-D Modelling of salt and heat transport of the Paris basin: diagenetic implications, *Bull. Soc. géol. France* **174** (2003), pp. 429–439.

[11] N. Guilhaumou and J.-M. Gaulier, Détermination de paléotempératures dans les roches mères du bassin de Paris : Étude d'inclusions fluides et implications pour l'histoire thermique du bassin, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* **313** (1991), pp. 773–780.

[12] N. Guilhaumou, Paleotemperatures inferred from fluid inclusions in diagenetic cements: implications for the thermal history of the Paris basin, *Eur. J. Mineral.* **5** (1993), pp. 1217–1226.

[13] F. Guillocheau, C. Robin, P. Allemand, S. Bourquin, N. Brault, G. Dromart, R. Friedenberg, J.-P. Garcia, J.-M. Gaulier and F. Gaumet *et al.*, Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints, *Geodin. Acta* **13** (2000) (4), pp. 189–245.

[14] A.Y. Huc, Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien de l'Est du bassin de Paris, *Rev. IFP* **XXXI** (1976), pp. 933–952.

[15] A. Le Solleuz, Modélisation thermo-mécanique et stratigraphique de la genèse et de l'évolution d'un bassin sédimentaire intraplaque : le bassin de Paris, thèse, université Paris-6, 2003, 225 p.

[16] A. Le Solleuz, M.-P. Doin, C. Robin and F. Guillocheau, From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin, *Tectonophysics* **386** (2004), pp. 1–27.

[17] A.S. Mackenzie, R.L. Patience, J.R. Maxwell, M. Vandenbroucke and B. Durand, Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (1980), pp. 1709–1721.

[18] R. Marzi and J. Rullkötter, Qualitative and quantitative evolution and kinetics of biological markers transformations – Laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In: J.M. Moldowan, P. Albrecht and R.P. Philp, Editors, *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, Prentice-Hall (1992), pp. 18–41.

[19] C. Mégnien, Tectonogenèse du Bassin de Paris : étapes de l'évolution du bassin, *Bull. Soc. géol. France* **7** (1980) (22), pp. 669–680.

[20] R. Pelet, Evolution quantitative des produits formés lors de l'évolution de la matière organique, *Rev. IFP* **40** (1985), pp. 551–562.

[21] C. Prijac, M.-P. Doin, J.-M. Gaulier and F. Guillocheau, Subsidence of the Paris Basin and its bearing on the Late Variscan lithosphere evolution: a comparison between Plate and Chablis models, *Tectonophysics* **323** (2000), pp. 1–38.

[22] J.G. Sclater and P.A.F. Christie, Continental stretching: an explanation of the post Mid Cretaceous subsidence of the central North Sea Basin, *J. Geophys. Res.* **85** (1980), pp. 3711–3739.

[23] C. Spötl, R.H. Worden and F. Walgenwitz, Clay minerals as records of temperature conditions and duration of thermal anomalies in the Paris basin, France: discussion, *Clay Miner.* **31** (1996), pp. 203–208.

[24] B. Tissot, Y. Califet-Debyser, G. Deroo and J.-L. Oudin, Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian Shales, Paris Basin, France, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **55** (1971), pp. 2177–2193.

[25] H. Weissert, A. Lini, K.B. Föllmi and O. Kuhn, Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link?, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **137** (1998) (3–4), pp. 189–203.

[26] R.H. Worden, M.L. Coleman and J.M. Matray, Basin scale evolution of formation waters: A diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) (17), pp. 2513–2528.