

Étude haute résolution de la distribution et de la granulométrie des constituants organiques sédimentaires dans le Kimméridgien–Tithonien du Boulonnais (Nord de la France). Application à l'analyse séquentielle

Sedimentary organic matter, accumulation and grain-size in the Kimmeridgian–Tithonian of the Boulonnais area (Northern France). Application to sequence stratigraphy.

Anne Bialkowski^{a,b}, Nicolas-Pierre Tribovillard^a, Elisabeth Vergès^c and Jean-François Deconinck^a

^a Laboratoire de sédimentologie et géodynamique, université Lille-1, FRE CNRS 2255, Bât. SN5, 59655 Villeneuve-d'Ascq cedex, France

^b École des mines de Paris, CGES–Sédimentologie, 77305 Fontainebleau cedex, France

^c ISTO–FRE 2124 du CNRS, institut des sciences de la Terre d'Orléans, CNRS & Université d'Orléans, Bât. Géosciences, rue de Saint-Amand, 45067 Orléans cedex, France – Devenu UMR6113

Résumé

La matière organique sédimentaire des formations argileuses du Kimméridgien–Tithonien du Boulonnais a été étudiée sous un aspect multidisciplinaire : pétrographique, géochimique et granulométrique, ainsi que du point de vue de la stratigraphie séquentielle. Les flocons de matière organique amorphe d'origine marine dominent les palynofaciès et leur distribution se corrèle aux variations du COT, du soufre total et des paramètres granulométriques. La forte productivité des eaux de surface a dû induire une intense sulfato-réduction sous l'interface eau–sédiment, pouvant alors provoquer la sulfuration (vulcanisation) de la matière organique sédimentaire d'origine marine, malgré la présence de fer dans le milieu de dépôt. La granulométrie de l'ensemble des particules se corrèle aux variations de ce type de matière organique et aux périodes de haut niveau marin, ce qui serait une nouvelle approche dans la compréhension du découpage séquentiel.

Abstract

The sedimentary organic matter from the Kimmeridgian–Tithonian marlstones of the Boulonnais area is studied through a petrographic, geochemical and a grain-size distribution approach. The abundance of the orange amorphous organic matter (AOM) correlates well with the geochemical parameters and intense sulfurisation reactions could explain its preservation, with a relative iron shortage. This may imply strong surface-water productivity linked to sea-level highstands and a possible decrease in sedimentation rate. The OM grain-

size parameters correlate with sea-level variations and the orange AOM distribution in the Argiles de Châtillon formation. This relation could be helpful for the comprehension of the sequential stratigraphy.

Mots-clé: organic matter; grain-size; organic geochemistry; sequence stratigraphy; Boulonnais area; Kimmeridgian; France

Mots-clé: matière organique; granulométrie; géochimie organique; stratigraphie séquentielle; Boulonnais; Kimméridgien; France

1. Introduction

Le Kimméridgien–Tithonien de l’Europe du Nord est dominé par une sédimentation argileuse et une accumulation importante de matière organique (MO), qui a donné naissance aux principales roches-mères des plus grands champs pétrolifères de cette région. La zone étudiée, située sur la plate-forme stable épicrotonique du Boulonnais, occupe une position remarquable entre le domaine de la mer du Nord et celui du bassin de Paris (figure 1).

Notre objectif est double : dans un premier temps, il s’agit de comprendre les facteurs qui contrôlent la sédimentation et la préservation de la MO sédimentaire en domaine de rampe à sédimentation mixte, terrigène et carbonatée, en intégrant la succession séquentielle des cortèges sédimentaires connue, et, dans un deuxième temps, de tester un outil de découpage séquentiel basé sur la granulométrie des particules organiques.

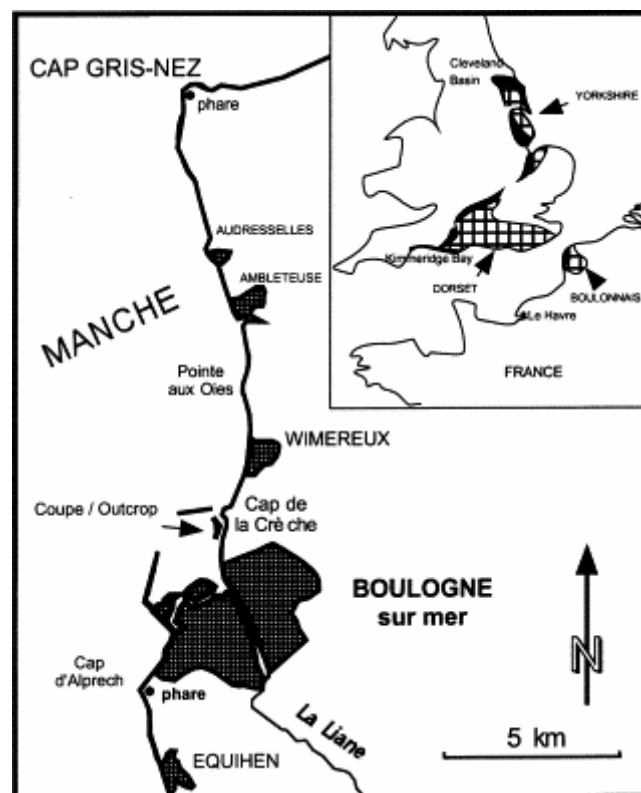


Figure 1. Cartes de localisation. En noir : affleurements de la Kimmeridge Clay Formation ; en hachuré : Kimmeridge Clay Formation, en subsurface. - Location map. Black area: Kimmeridge Clay Formation outcrop; hatched area: Kimmeridge Clay Formation subcrop

2. Cadre géologique

La coupe étudiée, dite « coupe de la Crèche », couvre une trentaine de mètres d'épaisseur et affleure en falaises littorales entre Boulogne-sur-Mer et le cap de la Crèche (figure 1). L'intervalle étudié comprend le sommet des Grès de Châtillon (s.z. *Contejeani*, partie supérieure de la zone à *Eudoxus* incluant le passage Kimméridgien–Tithonien) et l'ensemble des Argiles de Châtillon (s.z. *Autissiodorensis* de la zone à *Autissiodorensis* et zone à *Gigas-Elegans*, figure 2). La série est datée par la zonation d'ammonites [11].

L'intérêt de la série étudiée porte sur l'existence de ceintures de matière organique localisées au sein des Argiles de Châtillon, à la base de la zone à *Autissiodorensis* et dans la partie inférieure de la zone à *Gigas-Elegans* [11]. La série représentée sur la figure 2 comporte également deux séquences majeures à l'intérieur du maximum transgressif que représentent les Argiles de Châtillon pour le Kimméridgien–Tithonien. Les limites des séquences sont situées du bas vers le haut : à la base des Grès de Châtillon, à la limite Kimméridgien–Tithonien et à la base des Grès de la Crèche [7, 16, 17 and 18].

Une étude récente sur l'ensemble du Kimméridgien basée sur les données de la pyrolyse Rock–Eval a permis de localiser précisément les faciès riches en MO [9 and 12]. La base de la moitié supérieure des Argiles de Châtillon, caractérisée par un faciès feuilleté, laminé et pauvre en faune, présente les teneurs les plus élevées en MO, avec un maximum de 8 à 9 % de carbone organique total (COT). Dans le faciès argileux du reste de la formation, plus marneux et riche en lamellibranches, les teneurs en COT diminuent progressivement jusqu'à 0,5 %.

De précédentes analyses ont montré que la MO est peu évoluée (faibles valeurs du paramètre T_{\max} de la pyrolyse Rock–Eval) et majoritairement d'origine marine planctonique (type II) dans les Argiles de Châtillon, alors que le reste de la série présente une double origine, à la fois marine et continentale [9 and 12].

La série de la Crèche présente aussi l'avantage d'être parfaitement corrélable avec la « Kimmeridge Clay Formation » (KCF) déposée dans des environnements plus distaux du Yorkshire et du Dorset en Grande-Bretagne (figure 1).

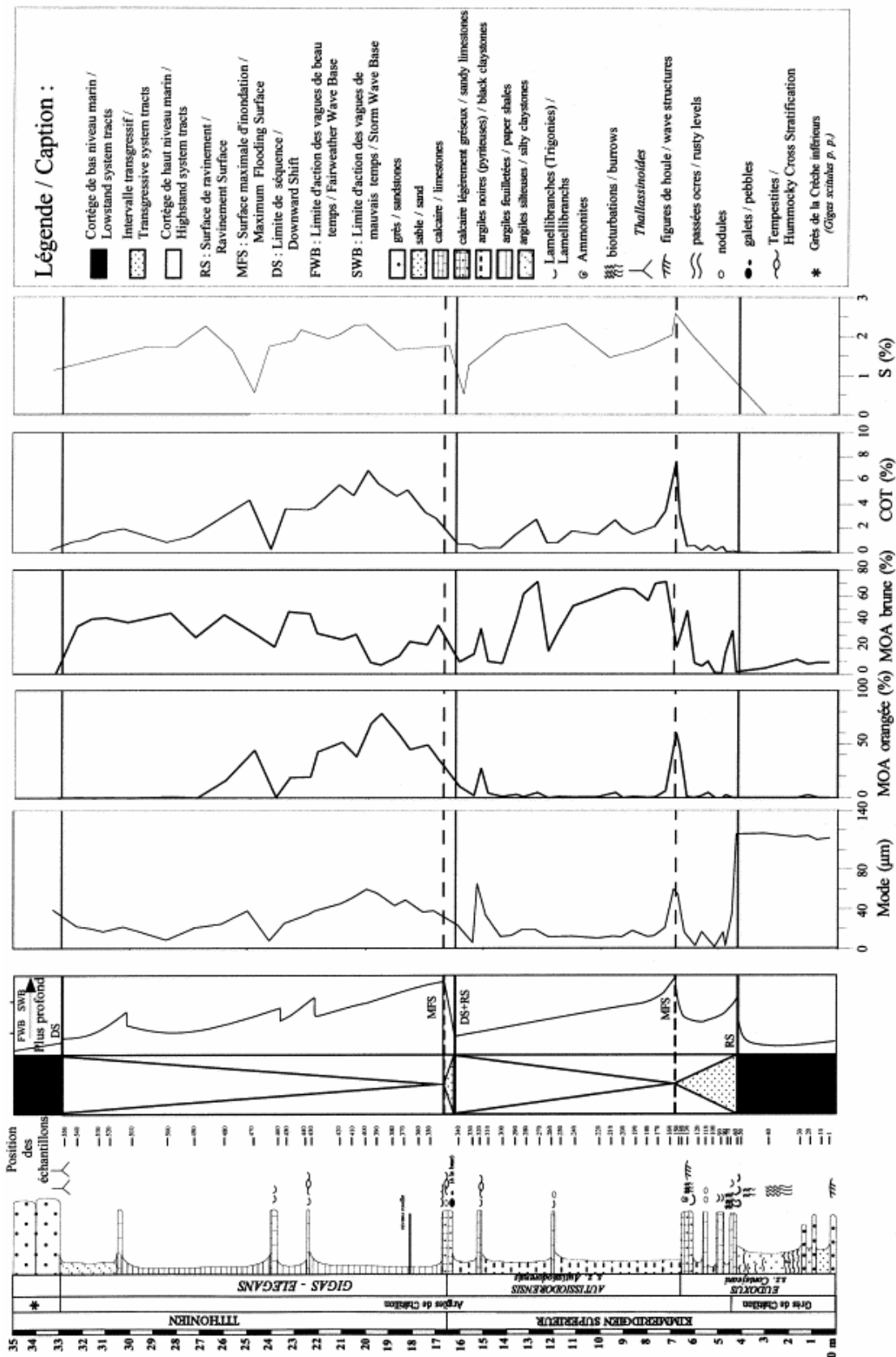


Figure 2. Colonne lithologique de la coupe étudiée, découpage biostratigraphique [11], découpage et interprétation séquentielle (modifiés d'après [18]) et distribution des paramètres mesurés. - Lithological log, biostratigraphical framework [11], sequential framework and interpretation (from [18]) and distribution of the measured parameters.

3. Méthodes d'études utilisées

Une approche pétrographique a été entreprise par l'analyse des palynofaciès (lame totale = MO résistant à l'acidolyse, lame résiduelle = MO résistant, en outre, à une attaque oxydante) [6]. Le comptage par l'observation au microscope en lumière transmise a pris en compte le nombre et la taille des particules, ce qui s'avère primordial, compte tenu de l'abondance des particules floconneuses de matière organique amorphe (MOA) [23]. L'analyse en pyrolyse LECO (C-S 125) a fourni les pourcentages élémentaires en carbone et soufre total de 25 échantillons sélectionnés à partir de la distribution des différentes classes de particules organiques obtenues par l'analyse des faciès organiques. Enfin, la pyrolyse Rock-Eval (Rock-Eval VI) a permis la caractérisation (qualité et degré de maturité de la MO) et la quantification du contenu organique de la roche pour chaque échantillon, en donnant les paramètres suivants : COT, indice d'hydrogène (IH) et T_{max} .

La distribution granulométrique des éléments organiques a été déterminée à l'aide d'un microgranulomètre laser (Malvern « Master Sizer ») généralement réservé à l'étude des particules détritiques. Ces mesures ont été effectuées de façon non destructive à partir des résidus organiques obtenus à la suite des divers traitements acides d'extraction des palynofaciès, à la fois sur les préparations totales et résiduelles. Dans le cas présent, les particules sont en suspension, dispersées dans de l'eau en agitation constante modérée. Les analyses ont été conduites sans ultrasons, pour préserver l'intégrité des particules organiques.

4. Résultats

4.1. Description des constituants organiques

Pour tous les échantillons observés au microscope optique en lumière transmise, le palynofaciès se compose de particules figurées, d'origine terrestre et d'origine marine, et principalement de matière organique amorphe.

Les éléments figurés consistent en débris ligno-cellulosiques opaques, gélifiés ou carbonisés (issus de la dégradation de tissus de végétaux supérieurs), de spores et grains de pollen (non-saccates), de fragments de cuticules, de débris algaires, abondants, de fragments de kystes de dinoflagellés et de quelques basales de foraminifères.

Les éléments non figurés (MOA) n'ont pas de morphologie structurée. La classification adoptée prend en compte l'aspect général, les contours, le contenu interne et la couleur. Elle distingue : la MOA orangée (MOA Or.), d'aspect floconneux, de texture homogène et compacte, mélangée à de petits cristaux de pyrite observables en lames totales ; la MOA brune (MOA Br.), floconneuse, aux contours diffus, translucide à brune, au contenu granuleux avec de nombreuses inclusions de cristaux de pyrite ; la MOA noire (MOA N.) est identique à la précédente, mais totalement opaque ; la MOA rougeâtre (MOA R.), aux bords francs, aux contours sinueux et à l'aspect gélifié, présente un fort relief et des cassures conchoïdales fréquentes.

Les MOA orangées, brunes et noires ont déjà été observées dans plusieurs études portant sur la Kimmeridge Clay Formation et ont été interprétées comme étant issues de la dégradation bactérienne de biomasse phytoplanctonique pour les deux premiers types de MOA, alors que la MOA noire est interprétée comme provenant de la MO dispersée dans la matrice organo-

minérale regroupant débris amorphes et ligno-cellulosiques [1, 5 and 15]. À la suite du comptage, la fraction marine (MOA Or. + MOA Br. + MOA N. + algues) s'avère être majoritaire sur la fraction terrestre tout au long de la coupe dans les Argiles de Châtillon, alors que l'inverse s'observe dans les Grès de Châtillon [12]. Dans les Argiles de Châtillon, le pourcentage de MOA est le plus fort. La MOA N. est présente uniquement quand la MOA Br. est la plus abondante.

Les différents paramètres granulométriques testés donnent des résultats similaires aussi bien sur fraction totale que sur fraction résiduelle : la taille moyenne des particules chute de façon remarquable à la transition entre les Grès et les Argiles de Châtillon ; dans cette dernière formation, la distribution de la MOA Or. se corrèle clairement aux variations de la granulométrie des particules organiques sédimentaires (figure 2).

4.2. Les données de la pyrolyse Rock-Eval

L'indice T_{max} révèle une MO immature (308 à 453 °C dans les Argiles de Châtillon) avec une valeur moyenne à 420°C. Les valeurs du COT varient entre 0 et 1 % pour les Grès de Châtillon, entre 0,5 et 8 % pour les Argiles de Châtillon. Les valeurs de l'IH (en mg HC/g de C org.), inférieures à 100 dans les Grès et comprises entre 400 et 580 pour les plus fortes valeurs des Argiles de Châtillon, sont bien corrélées à celles du COT.

Les valeurs de COT sont notablement bien corrélées avec les proportions de MOA orangée. La corrélation est excellente pour la zone à *Gigas-Elegans*. Pour la zone à *Autissiodorensis*, les valeurs les plus fortes des deux paramètres coïncident à la base (SIM), mais la MOA Or. est peu abondante dans le reste de la zone, alors que les valeurs du COT restent modérées. Dans ce dernier cas, le COT est bien corrélé avec la somme des MOA orangées et brunes.

4.3. Teneur en soufre

Une très bonne corrélation s'observe entre l'abondance de la MOA Or. et les teneurs en soufre total dans la zone à *Gigas-Elegans* et au sommet de la zone à *Eudoxus*, avec des valeurs comprises entre 0,5 et 3 %, ce qui correspond aussi aux plus fortes valeurs de COT. Les variations observées pour la première partie des Argiles de Châtillon (zone à *Autissiodorensis*) sont corrélées à celles de la somme MOA orangée + MOA brune (figure 2).

5. Discussion

5.1. Processus de préservation et origine

Les observations en microscopie photonique montrent une convergence morphologique entre les particules des MOA orangée, brune et noire du Boulonnais et celles décrites dans les formations kimméridgiennes du bassin de Cleveland (Yorkshire) et du Dorset en Grande-Bretagne [2, 5 and 19], où les particules amorphes ont été microprélevées puis analysées au microscope électronique à transmission. L'abondance de MOA orangée homogène est souvent associée au phénomène de sulfuration [5 and 15]. La sulfuration (ou vulcanisation) est l'incorporation, au cours de la diagenèse précoce, d'ions sulfure dans des molécules organiques aliphatiques (lipidiques le plus souvent) de faible poids moléculaire. Il en résulte la formation de macromolécules de poids moléculaire élevé, beaucoup plus résistantes à la dégradation que leurs précurseurs [20 and 21]. La MOA Br. serait issue, quant à elle, de la

préservation sélective de MO biorésistante telle que celle des parois de micro-algues [8 and 14]. La MOA rougeâtre, absente des formations kimméridgiennes du Yorkshire et du Dorset, et dont la formation résulte de la dégradation des tissus ligno-cellulosiques dans les sols sous une faible tranche d'eau douce [4], souligne le caractère proximal des dépôts du Boulonnais. Par ailleurs, nos résultats révèlent une corrélation entre l'abondance de la MOA Or., le COT et les teneurs en soufre total. Dans la zone à *Autissiodorensis*, la corrélation s'observe à partir de la somme de la MOA Or. et de la MOA Br. Sur la base de ces observations, et par analogie avec la Kimmeridge Clay Formation, il est proposé que la MOA Or. observée dans les Argiles de Châtillon résulte, elle aussi, du processus de sulfuration. Des analyses moléculaires permettraient de confirmer (ou d'infirmer) cette hypothèse. La sulfuration se produit lorsque les ions sulfure libérés par la sulfato-réduction bactérienne en conditions anoxiques ne peuvent former des sulfures de fer, si cet élément n'est pas présent en quantités suffisantes. Le fer réactif est apporté d'ordinaire par les oxydes et hydroxydes adsorbés sur les surfaces minérales ou complexés avec la MO [1, 20 and 22]. Deux causes peuvent aboutir à une « carence » en fer : un déficit absolu, faute d'apports, ou un déficit relatif, si tout le fer réactif disponible dans le milieu de dépôt est incorporé dans les sulfures de fer, sans monopoliser tous les ions sulfure libérés par la sulfato-réduction. Or, les dépôts étudiés sont riches en argiles et en particules détritiques susceptibles de fournir des ions ferreux. Par conséquent, les apports de fer n'étaient pas nuls et, s'il y a eu vulcanisation, il est logique de penser que celle-ci a été due à une intense sulfato-réduction, stimulée par une abondante MO, aisément dégradée par les bactéries sulfato-réductrices. Cet afflux de MO métabolisable vers l'interface eau-sédiment traduit une forte productivité des eaux de surface. L'augmentation de la productivité associée à une intense vulcanisation est connue et identifiée à l'échelle moléculaire dans les faciès argileux de la KCF [10 and 13]. Il est donc possible d'envisager son étendue, non plus à une échelle locale, mais à une échelle régionale, du domaine proximal du Boulonnais au domaine plus distal de Grande-Bretagne. En parallèle, un facteur concomitant pourrait être une moindre dilution de la MO par les apports terrigènes en situation de surface d'inondation maximale (ralentissement de la sédimentation) et, donc, un moindre apport de fer au milieu de dépôt.

5.2. Relation avec la stratigraphie séquentielle

Une bonne corrélation s'observe entre la proportion de fraction organique terrestre et la chute du niveau marin au niveau des Grès de Châtillon. Il en est de même pour les Argiles de Châtillon et la distribution de la fraction marine, notamment la MOA Or., dont l'abondance est associée à des périodes de haut niveau marin. La relation entre les surfaces d'inondation maximale et/ou les cortèges de haut niveau marin et l'augmentation de la productivité marine est bien connue, mais il faut souligner qu'elle se marque ici à l'échelle des variations relatives du niveau marin de haute fréquence.

La matière organique sédimentaire serait-elle un marqueur sensible des variations eustatiques de haute fréquence ? Les surfaces remarquables semblent se traduire de façon très claire au travers des variations des paramètres granulométriques : les surfaces de ravinement sont caractérisées à la fois par une chute des apports terrigènes et de la taille moyenne des particules. Les particules terrestres des échantillons encadrant les surfaces remarquables ont une morphologie significative : forme émoussée, fragmentée, éléments plus abondants. Les SIM et les cortèges de haut niveau marin sont marqués par un enrichissement en MO, ainsi qu'en témoignent les augmentations de la MOA Or. et du COT. Les paramètres granulométriques organiques dans le faciès argileux sont contrôlés de manière évidente par l'abondance de la MOA Or. (figure 2). Cette dernière est étroitement liée aux processus de

diagenèse précoce. Par conséquent, il s'agit d'un processus postérieur au dépôt, qui ne peut donc pas être relié directement aux flux de particules organiques marines en termes de granulométrie. Les éléments déposés en floes organiques, qui donneront ultérieurement naissance à la MOA orangée, ont dû être agglomérés au cours de la diagenèse précoce. En d'autres termes, la granulométrie des particules amorphes orangées n'est pas assimilable directement à la taille des particules organiques qui se sont déposées. Cependant, l'abondance de la MOA Or. est bien reliée à une augmentation nette des apports organiques issus des eaux superficielles, donc des apports primaires. Elle est, en outre, clairement corrélée aux périodes de haut niveau marin, ainsi qu'à des valeurs élevées en COT. La bonne coïncidence entre les fluctuations du niveau marin et celles de l'abondance de la MOA Or. se traduit aussi par la distribution des paramètres granulométriques. Ce facteur granulométrique est donc utilisable ici pour identifier les variations du niveau marin, mais il dépend de processus diagénétiques particuliers, propres au site étudié. Par conséquent, il n'est pas transposable sans précautions préalables à d'autres environnements de dépôt. En cela, la granulométrie des particules organiques d'origine marine est plus contraignante que celle des particules terrestres [3], mais elle est incontournable en l'absence de protocole permettant de séparer efficacement ces deux classes de particules.

6. Conclusion

Dans la coupe de la Crèche, les différentes analyses sur la matière organique montrent que la fraction marine est la plus représentée, notamment par les particules amorphes orangées ou brunes. La distribution de la MOA orangée se corrèle de façon évidente avec les variations des paramètres tant géochimiques que granulométriques. Ce type de particules correspond à un mode de formation particulier : la sulfuration précoce, conséquence d'une sulfato-réduction intense, au cours de laquelle le soufre produit sous forme de sulfures est incorporé dans la structure organique.

L'abondance de la MOA semble être associée aux périodes de forte productivité (haut niveau marin). Cette observation est établie ici à haute résolution dans des faciès traduisant la proximalité de l'environnement de dépôt. L'analogie entre les faits observés dans la coupe du Boulonnais (environnement proximal) et ceux décrits pour la KCF (environnements distaux) souligne la valeur régionale des processus affectant la production et la préservation de la MO marine.

Si l'utilisation de la granulométrie de la MO particulaire d'origine terrestre a déjà aidé à la reconstruction des environnements de dépôt, les particules amorphes marines fournissent un nouvel outil, à partir duquel il devient possible de préciser les discontinuités et les surfaces remarquables, ainsi que l'expression de l'approfondissement du milieu de dépôt à haute résolution, moyennant une étude préalable fine des conditions d'application de cette démarche.

Bibliographie

1. F. Baudin, N.P. Tribovillard, F. Laggoun-Défarage, E. Lichtfouse, O. Monod and S. Gardin, Depositional environment of a Kimmeridgian carbonate 'black band' (Akkuyu Formation, south-western Turkey). *Sedimentology* **46** (1999), pp. 589–602.

2. P. Bertrand and E. Lallier-Vergès, Past sedimentary organic matter accumulation and degradation controlled by productivity. *Nature* **364** (1993), pp. 786–788.
3. L. Bombardière and G. Gorin, Sedimentary organic matter in condensed sections from distal oxic environments: examples from the Mesozoic of SE France. *Sedimentology* **45** (1998), pp. 771–788.
4. S. Bourdon, F. Laggoun-Défarge and C. Chenu, Effets de la diagenèse précoce sur la matière organique sédimentaire d'origine palustre. Exemple du lac Tritrivakely (Madagascar). *Bull. Soc. géol. France* **168** 5 (1997), pp. 565–572.
5. M. Boussafir, F. Gelin, E. Lallier-Vergès, S. Derenne, P. Bertrand and C. Largeau, Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** 18 (1995), pp. 3731–3747.
6. A. Combaz, Les kérogènes vus au microscope. In: B Durand, Editor, , Kerogen, Technip, Paris (1980), pp. 55–111.
7. J.F. Deconinck, J.R. Geysant, J.N. Proust and J.P. Vidier, Sédimentologie et biostratigraphie des dépôts kimméridgiens et tithoniens du Boulonnais. *Ann. Soc. Géol. Nord 42^e série* (1996), pp. 157–170.
8. S. Derenne, C. Largeau, E. Casadevall, C. Berkaloff and B. Rousseau, Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae: origin of ultralaminae. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1991), pp. 1041–1050.
9. A. El Albani, J.F. Deconinck, J.P. Herbin and J.N. Proust, Caractérisation géochimique de la matière organique et minéralogie des argiles du Kimméridgien du Boulonnais. *Ann. Soc. Géol. Nord, 22^e série* (1993), pp. 113–120.
10. Gelin F., Boussafir M., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Study of qualitative and quantitative variations in kerogen chemical structure along a microcycle: correlation with ultrastructural features. in : Lallier-Vergès E., Tribovillard N.-P., Bertrand P. (Eds.), Organic matter accumulation, Lecture Notes in Earth Sciences 57 (1995) 32–47.
11. J.R. Geysant, J.P. Vidier, J.P. Herbin, J.N. Proust and J.F. Deconinck, Biostratigraphie et paléoenvironnements des couches du passage Kimméridgien–Tithonien du Boulonnais (Pas-de-Calais) : nouvelles données paléontologiques (ammonites), organisation séquentielle et contenu en matière organique. *Géol. Fr.* **4** (1993), pp. 11–24.
12. J.P. Herbin, J.L. Fernandez-Martinez, J.R. Geysant, A. El Albani, J.F. Deconinck, J.N. Proust, J.P. Colbeaux and J.P. Vidier, Sequence stratigraphy of source rocks applied to the study of the Kimmeridgian–Tithonian in the north-west European shelf (Dorset/UK, Yorkshire/UK and Boulonnais/France). *Mar. Petrol. Geol.* **12** (1995), pp. 177–194.
13. E. Lallier-Vergès, J.M. Hayes, M. Boussafir, D.A. Zaback, N.P. Tribovillard, J. Connan and P. Bertrand, Productivity-induced sulfur enrichment of hydrocarbon-rich sediments from the Kimmeridge Clay Formation. *Chem. Geol.* **134** (1997), pp. 277–288.

14. C. Largeau, S. Derenne, E. Casadevall, C. Berkaloff, M. Corolleur, B. Lugardon, J.F. Raynaud and J. Connan, Occurrence and origin of 'ultralaminar' structures in 'amorphous' kerogens of various source rocks and oil shales, *Advance in Organic Geochemistry* 89. *Org. Geochem.* **16** (1990), pp. 889–895.
15. T. Mongenot, M. Boussafir, S. Derenne, E. Lallier-Verges, C. Largeau and N.P. Tribovillard, Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian): the role of early vulcanization. *Bull. Soc. géol. France* **168** 3 (1997), pp. 331–341.
16. H.W. Posamentier and P.R. Vail, Eustatic controls on clastic deposition II. Sequence and systems tract models. In: C.K Wilgus, B.S Hastings, H Posamentier, J van Wagoner, C.A Ross and C Kendall, Editors, *Sea-level Change – an Integrated Approach, Spec. Publ. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists* **42** (1988), pp. 125–154.
17. H.W. Posamentier, M.T. Jervey and P.R. Vail, Eustatic controls on clastic deposition. I. Conceptual framework. In: C.K Wilgus, B.S Hastings, H Posamentier, J van Wagoner, C.A Ross and C Kendall, Editors, *Sea-level change – an integrated approach, Spec. Publ. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists* **42** (1988), pp. 109–124.
18. J.N. Proust, J.F. Deconinck, J.R. Geysant, J.P. Herbin and J.P. Vidier, Sequence analytical approach to the Upper Kimmeridgian–Lower Tithonian storm-dominated ramp deposits of the Boulonnais (Northern France). A landward time-equivalent to offshore marine source rocks. *Geol. Rundsch.* **84** (1995), pp. 255–271.
19. L. Ramanampisoa, P. Bertrand, J.R. Disnar, E. Lallier-Vergès, B. Pradier and N.P. Tribovillard, Étude à haute résolution d'un cycle du carbone organique des argiles du Kimméridgien du Yorkshire (Grande-Bretagne) : résultats préliminaires de géochimie et de pétrographie organique. *C. R. Acad. Sci. Paris, série II* **314** (1992), pp. 1493–1498.
20. J.S. Sinnighe Damsté, W.I. Rijpstra, A.C. Kock-Van Dalen, J.W. De Leeuw and P.A. Schenk, Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulfur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1989), pp. 1343–1355.
21. E.W. Tegelaar, J.W. de Leeuw, S. Derenne and C. Largeau, A reappraisal of kerogene formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989), pp. 3103–3106.
22. N.P. Tribovillard, A. Desprairies, E. Lallier-Vergès, P. Bertrand, N. Moureau, A. Ramdani and L. Ramanampisoa, Geochemical study of organic matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK) : productivity versus anoxia. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* **108** (1994), pp. 165–181.
23. R.V. Tyson, Sequence-stratigraphical interpretation of organic facies variations in marine siliciclastic systems: general principles and application to the onshore Kimmeridge Clay Formation, UK. In: S.P Hesselbo and D.N Parkinson, Editors, *Sequence stratigraphy in British geology, Geol. Soc. spec. Publ.* **103** (1996), pp. 75–96.

Abridged version

The Kimmeridgian–Tithonian organic-rich shales and marls from Northern Europe are the main source-rocks for the oil-bearing reservoirs of the North Sea. The studied area is located on the Boulonnais shelf (Northern France). Our work aims at understanding the processes controlling sedimentation and organic matter (OM) preservation in a ramp environment with mixed siliciclastic–carbonate deposits, on the basis of sequence stratigraphy. Moreover we tested a stratigraphic tool to divide the sections into sequences based on the organic constituent grain-size.

The studied outcrop (the Crèche section) is located between Boulogne-sur-Mer and Pointe de la Crèche (figures 1 and 2) ranging from the upper part of the Grès de Châtillon Formation (*Eudoxus* zone) to the Argiles de Châtillon Formation (*Autissiodorensis* zone and *Gigas-Elegans* zone). Its enrichment in OM and its stratigraphic framework already available make it suitable for our purpose [7, 11, 12, 16, 17 and 18]. Two major highstand system tracts (figure 2) and a downward shift between the Argiles de Châtillon and the Grès de la Crèche Formations are highlighted. Furthermore this outcrop can be easily correlated to the stratigraphic equivalent more distal Kimmeridge Clay Formation (KCF, UK).

A multidisciplinary study was carried out on 55 samples (figure 2). First, an optical analysis of the palynofacies [13] allowed a quantification of the constituents throughout the outcrop and a classification based on their shape, texture and colour [6]. According to particle distribution, a Leco pyrolysis (C-S 125 apparatus) has been used on 25 samples to determine the sulphur content. The Rock–Eval pyrolysis (Rock–Eval VI apparatus) gives us the classical parameters: total organic carbon content (TOC in wt %), hydrogen index (HI in mg hydrocarbon per g TOC) and T_{\max} (°C). Secondly the grain-size distribution of the organic particles has been carried out with a laser-dispersive Malvern Master-sizer apparatus for both total (kerogen) and residual (palynofacies) preparation [6]. These analyses were lead without sonification in order to preserve the particles shape and size. We tried to separate amorphous organic matter (AOM) from particulate OM to use the terrestrial particle shape as a marker for sea-level variations. The use of H₂O₂ with variable concentrations and reaction times could not remove preferentially AOM.

The palynofacies assemblage contains both terrestrial and marine OM among which AOM prevails [23]. An amorphous, orange-coloured marine OM and a brown amorphous one are the most abundant parts all along the section in the Argiles de Châtillon Formation. On the contrary terrestrial particles dominate in the Grès de Châtillon Formation [12].

All the grain-size parameters show the same curves (figure 2), for total and residual OM. These values decrease at the base and top of the section in the sandstones, while in clays the orange AOM abundance is clearly correlated with the OM grain-size parameters.

According to T_{\max} values the OM is immature, being between 308 to 453 °C in the Argiles de Châtillon Formation [9]. The TOC values range between 0–1 % in the Grès de Châtillon Formation, and 0.5–8 % in the Argiles de Châtillon Formation. The HI are well correlated to the TOC values. For the *Gigas-Elegans* zone the correlation is excellent between TOC and orange AOM. For the *Autissiodorensis* zone the highest values for these parameters coincide at base (maximum flooding surface), but in the rest of the zone, orange AOM is not so abundant whereas TOC values remain quite high. In this case, the TOC distribution is best explained by the assemblage of the orange and brown AOM abundance. We also notice a

good correlation between total sulphur content (0.5 to 3 %) and the orange AOM for the *Gigas-Elegans* zone and for the top of the *Eudoxus* zone, which correlates with the highest TOC values. For the rest of the *Autissiodorensis* zone the orange + brown AOM abundance correlates well with sulphur content.

Optical analysis of the palynofacies shows a close similarity between the orange, brown and black AOM observed here and those observed in the KCF of the Cleveland Basin (Yorkshire, UK) and of Dorset [2, 5, 15 and 19]. Orange AOM is interpreted as the result of vulcanisation processes. This early diagenetic phenomenon leads to a sulphur enrichment of aliphatic OM through an inter or intra-molecular incorporation into low-molecular-weight compounds and results in the formation of high-molecular-weight sedimentary OM, more resistant to geological conditions than their precursors [20 and 21]. Brown AOM is interpreted as resulting from selective preservation of resistant compounds [8 and 14]. The presence of the reddish AOM, interpreted as being of soil origin [4], not observed in the KCF, points out the proximal situation of the Boulonnais area.

Figure 2 shows a clear correlation between the abundance of orange AOM and TOC values, total S content for highstand systems tracts and maximum flooding surface. According to our observations and the parallelism with the KCF, we proposed that orange AOM observed in the Argiles de Châtillon Formation also results from vulcanisation process. Natural vulcanisation is the consequence of OM degradation by sulphate-reducing bacteria in anoxic conditions. In the case of iron shortage the sulphide ions produced by this reaction are in excess and may react with OM. In the present case the sedimentation is dominated by clays so that iron was probably not limiting [1, 20 and 22]. In order to explain the abundance of orange AOM we have to consider an intense sulphate reduction which means lots of marine OM present in the depositional environment, linked to a high surface productivity, which was a regional-scale trend from the Boulonnais proximal ramp to the UK–KCF distal environments. An additional parameter may have been a decrease in the sedimentation rate during an episode of maximum flooding surface. The organic grain-size parameters in the shaly parts of the section studied are also closely controlled by the presence of orange AOM (figure 2), but the latter results from a post-depositional. In other words we are not allowed to associate directly AOM grain-size and presence of orange AOM. However it is obviously linked to an increase in organic inputs from surface waters (primary productivity), and/or enhanced storage [10 and 13]. So in the case studied, it is closely correlated to highstand system tracts and with high TOC values. Bulk OM grain-size parameters can be used here as a sedimentological tool [3]. Thus, in the present case the grain-size distribution of the organic content co-varies with the sea-level fluctuation. This accurate co-variation can even be used as a tool to reconstruct the sea-level variations with an independent factor. However, this is not a direct link, since orange AOM grain-size results mainly from diagenetical processes. Consequently, the grain-size distribution of organic facies containing both marine and continental products cannot be used without a pre-requisite close examination of the organic content.

In summary in the studied case where marine AOM prevails, OM petrography and grain-size give a new tool to point out sequential surfaces, expressing sea-level variation at a high-resolution scale. Though useful, this tool requires in-depth studies prior to reliable application.